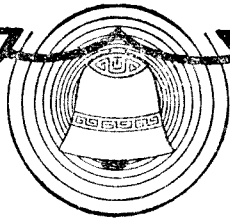


膠質化學概論

錢善湘編著

正中書局印行



版權所有
翻印必究

中華民國三十一年六月渝初版
中華民國三十六年二月滬一版

膠質化學概論

全一册 定價國幣一元五角

(外埠酌加運費郵費)

編	著	者	錢	善	湘
發	行	人	吳	秉	常
印	刷	所	正	中	書
發	行	所	正	中	書

(1466)

序

膠質化學乃化學中之一科，近代各種化學工業之製造，已與膠質化學成密切關係。如用黏膠纖維素 (Viscose) 法製人造絲時，其原料之黏膠纖維素，即膠質也。

最初發見膠質者，乃法人 旁特立蒙 (Bandrimont) 氏，後經英人 格累安 (Th. Graham) 氏等繼續研究與觀察，故今日膠質化學雖未達登峯造極之時，但已往之成功，不能不歸功於此諸人之努力。

膠質化學在最近數十年中已有驚人之進步，舉凡一切最新之化學工業，及其他工業製造，多賴此而成。故此書之編譯，其主要目的，在介紹國內讀者，對於此種學科，引起研究之興趣。同時因國內關於此種書籍之著作極感缺乏，而膠質化學，方興未艾，現正當其黃金時代，將來之發展，及其重要性，在所必然。

本書用淺顯文字，敘述膠質化學之概要甚詳。同時注重原理，因欲知應用非先明其原理不可。此書可供國內大學化學科，或同等學力者，作研究膠質化學之參考書籍。本人編譯是書，承諸位師友熱忱指示，特此鳴謝。

錢善湘識於上海 28年8月

參考書籍

1. H. Duclaux: "des Colloides," 1929.
2. Ostwald, W: A Handbook of Colloid Chemistry
3. Ba y: ou en est la Chimie Colloïdale
4. Bontarie: des Col'oides et l' Etat Colloïdale
5. Zsigmondy: Traite de Chimie Colloïdale
6. 王雲五主編:
周昌壽 編: 最新化學工業大全第十四冊
7. Holmes: Laboratory Methods in Colloid Chemistry
8. F. Garbriet: des Colloides

目 次

第一章 緒論	1
1. 膠質化學之歷史及定義	1
2. 擴散及滲透現象	3
3. 分散之理論及分散系	4
第二章 膠質分散質之分類組織及大小	8
1. 分子膠質溶液	8
2. 胞粒膠質溶液	9
3. 膠質粒子之組織及大小	11
4. 超顯微鏡觀察	14
第三章 膠質之製法	17
1. 分子膠質之分散法	17
2. 胞粒膠質之分散法	18
A 因溶液之條件變化所起之凝集	18
B 還原後之凝集	19
C 氧化後之凝集	20
D 因水解作用所起之凝集	20

E	因沉澱作用所起之凝集	22
F	解散法	22
G	放電分散法	22
H	加入保護膠質溶液法	22
第四章 膠質分散系之破壞		25
1.	有機分子膠質溶液之破壞	25
2.	無機胞粒膠質溶液之破壞	26
3.	時間與分散系之進化	26
4.	膠溶體與膠凝體	27
第五章 膠質之通性		28
1.	顏色	28
2.	光學性質	29
A	粗粒分散溶液	30
B	膠質分散溶液	31
C	真溶液	31
3.	滲透及滲透壓	32
A	電解質之滲透壓	32
B	膠質之滲透壓	33
4.	冰點下降法及沸點上升法	34
5.	透析	36
6.	限外濾過	36

1.	吸着與吸收	66
2.	吸着之普通規則	67
3.	各式吸着現象	68
A	固體上液體真溶液或膠質溶液之吸着	68
a	固體上液體真溶液之吸着	68
b	吸着公式	69
c	固體上膠質溶液之吸着	72
B	液體與液體之分隔面上之吸着	74
a	二不相混和液體面上之吸着	74
b	電解質在水及不電離液體面上之吸着	75
c	膠質溶解在水中及另一液體面上之吸着	76
C	固體上氣體之吸着	76
第八章 乳濁液及懸濁液		79
1.	乳濁液及懸濁液之性質	80
2.	乳濁液及懸濁液之製備	81
3.	脂肪質及碳氫化合物之水乳濁液	82
4.	乳化劑在製造乳濁液時加入後之效果	84
5.	乳濁液之應用	85

第一章 緒論

1. 膠質化學之歷史及定義

膠質 (Colloide) 這名詞在距今八九十年前，由法人旁特立蒙 (Bandrimont) 氏所創，同時旁氏曾在一化學概論 (Traité de Chimie) 中，述及關於他在 1844 年研究所得之結果，都記載在此化學概論中。他說明某種物質極易分散 (disperse) 在水中，而成爲一種膠黏之溶液。此種膠黏溶液又能凝固而成膠凝體 (gelde)。例如將牛膠之熱溶液，逐漸凝冷，則能變爲有彈性之固體，此種凝結之固體，在膠質化學上即稱膠凝體，而其溶解在水中之溶液則稱爲假溶液 (pseudo-solution)。

1861 年，英人格累安 (Thomas Graham) 試驗擴散 (diffusion) 現象時，創立膠質二字。此種膠質物與晶體 (cristalloide) 互相對立。同時格氏注意到普通一般物質之水溶液，如酸類、鹽基類，及鹽類等物，具有相當大之擴散速率及滲透速率 (Vite se d'osmose)。但反觀普通牛膠或蛋白質之溶液時，則此二種速率

與上述一類物質比較時，可說無擴散及滲透速率。而上一類之物亦易成晶質，故稱為晶體。此種晶體皆具有相當大之擴散速率；而下一類之物質（即牛膠蛋白質等）極難擴散，故稱膠質。因此種膠質所成之溶液與純膠所成溶液之外貌相似，故名膠質。故據格累安氏之觀念，凡稱膠質者，乃無定形（amorphes）之非結晶質所成。且此種非結晶質，如純膠蛋白質等，不可能有顯著之擴散及滲透作用。並且格氏注意到非但水是發生膠質溶液（solution colloïdale）的主要溶劑，而其他如醇，醚等，亦皆可為溶劑。故以水為溶劑時稱為水溶體（hydrosols），為醇時稱為醇溶體（alcosols），屬於有機溶劑時，亦可稱為有機溶體（orgenosols）。普通隨溶劑的種類，而有不同的名稱。

在當時格氏之意，以為物質因分子的聚合狀態不同，本質上可大別為結晶質與非結晶質二種。前者可透過隔膜而擴散，後者則不可能。但據最近研究之結果，格氏主張已根本動搖。例如蛋白質，纖維素等，不通過隔膜之膠質，經 X 射線之分析後，則亦為結晶體。由是言之，則膠質之本質不能以非結晶質定義之。又據格氏之觀念，凡結晶質不能成為膠質，但由現代實驗之結果，凡結晶質之無機鹽類等，如用適當方法分散之，亦可能得明瞭之膠質。如將硫磺（soufre）溶解在二硫化碳（sulfure de carbone）中，即成硫磺溶液，或稱真溶液（solution vraie）。但若將硫磺之酒精溶液，注入純水中，同時用力攪拌，在此種情形下即

成一種硫磺膠質溶液，或稱硫磺水溶體。故據現代之觀念，膠質非為物質之本性，乃於某種條件下，物質之一種狀態也。該條件失去時，即不成膠質。並且目前能製成之膠質很多，由原質而至各種有機或無機化合物，如用適當方法去製備，都能成膠質。既然同一物質在適當方法下能製成真溶液及膠質溶液二種，故吾人稱某物為膠質，不如就所成溶液之全系而言，稱曰膠液或膠狀 (état colloïdale)。膠質名稱之更改亦有多種，如阿斯特瓦德 (W. Ostwald) 氏稱之為不勻之分散系 (systeme dispersés heterogéne)。又威馬恩 (Weimarn von) 氏將阿氏之命名縮短為膠質分散系 (Dispersoïde)。但此字之意義與格氏所稱膠質 (colloïde) 亦無大別。

2. 擴散及滲透現象

膠質發見之起源，既由物質擴散及滲透二種而成，但此二種現象各有不同之緣故，今分別說明如下：

試取氯 (chlore) 一瓶，拔去瓶塞，不閱多時，屋內均能嗅到此種氯氣。又如水上徐徐注以比重更小之醇時，則水上升而入於醇中，醇下降而入於水中。若將清水中投入少許蔗糖，不久即可將蔗糖消溶，因蔗糖這一類之可溶物質亦能散布於清水中。以上所說之三種現象，均為擴散現象，此種現象到處均能遇見，同時此種現象乃化學上不可避免之一種現象。據格氏就各種溶

液試驗之結果，發見物質有易擴散及難擴散二種。如普通一般氣體及食鹽、蔗糖等極易擴散。反之，如阿刺伯膠、蛋白質等，較難擴散，而食鹽蔗糖等大多具有結晶之性質，故稱為晶質，或晶體 (cristalloide)。而阿刺伯膠等不易結晶，但黏稠而易膠化，故稱曰膠質 (colloide)。

吾人既知使溶液與純液相混後，即起擴散。如蔗糖水溶液與水相遇時，蔗糖分子向水內移動，水分子向糖液內移動，最後兩者間濃度相同而成均質溶液。若以不通過糖分子，而通過水分子之半透膜，將蔗糖水溶液與水隔離，則蔗糖分子不入於水，而水分子可自水側混入於糖液之側，此現象稱曰滲透 (osmose)。此滲透現象在化學分析中佔一重要地位。因利用此種現象即有滲透分析或稱隔膜分析 (Dialyse)。此滲透分析在膠質化學上之應用，則在後章中述之。

3. 分散之理論及分散系

分散者，即由微粒散布於某種媒液中之謂也。故全體之物系稱曰分散系 (systeme disperses)。媒液即可稱曰分散媒 (medium dispersé)。而微粒稱分散質 (phase dispersée)。例如將普通食鹽分散在清水中，即能成一分散系。食鹽為分散質，而清水為分散媒。但此種分散系稱曰真溶液，因在此分散系中，其分散質均為食鹽分子，及鈉氯二離子所組成。因一部分食鹽在水中能

解散成鈉、氯二離子。反之，若將普通之植物油攪拌在水中，同時加入少量肥皂，則得一種不透明之分散系；油為分散質，水為分散媒。分散質即與溶液中之溶質相當，而分散媒與溶劑相當。此種分散系油粒之體積較大於上述食鹽分子之體積遠甚，故稱此種分散系為懸濁液 (suspension)。此種懸濁液其分散媒為液體而分散質為固體，如水在黏土中。倘若分散質亦為液體，如上述植物油在水中，或脂肪在乳中，即稱為乳濁液 (emulsion)。此種懸濁液及乳濁液皆稱粗粒分散，而食鹽之溶液則稱真溶液，或分子及離子溶液，而界於此二種分散系中尚有一種膠質分散系，此種分散系其分散質之粒子較粗粒分散系之粒子為小，但較真溶液之分子粒子為大。膠質分散系亦可分為懸濁膠質液 (suspensoid) 及乳濁膠質液 (emulsoid) 二種。故阿斯特瓦德氏依照分散質粒子之大小，將分散系分類如表 1。

表 1

分散系	分子或離子溶液	(即上述之真溶液) 1 $\mu\mu$ 以下之粒，通過超濾紙，超顯微鏡不能見之，此種分子溶液可分為二種，即懸濁分子溶液及乳濁分子溶液。
	膠質溶液	0.1 $\mu\mu$ 至 1 $\mu\mu$ 之粒，可通過濾紙而不通過超濾紙，顯微鏡下不能見之，但以超顯微鏡可見之，此種膠質溶液又可分懸濁膠質液及乳濁膠質液二種。
	粗粒分散溶液	0.1 $\mu\mu$ 以上之粗粒，不通過濾紙，顯微鏡下可見之，此種粗粒分散溶液亦可分懸濁液及乳濁液二種。

(註) μ 為一毫米之千分之一， $\mu\mu$ 為一毫米之百萬分之一

照上表觀之，凡分散質粒之直徑大於 0.1μ 時，在普通顯微鏡下，亦能察見。即前所稱之懸濁液及乳濁液可歸入這類，而膠質溶液之粒子則在 0.1μ 至 1μ 之中間，在普通顯微鏡下雖不能辨認，但在超顯微鏡下，則不難見到。此種直徑之粒子，即組成膠質溶液之分散質。至於分子溶液之粒子其直徑常在 1μ 以下，故即超顯微鏡亦不能察見。此種分子溶液亦即格累安氏所稱之晶質分子。此種晶質分子之大小據近來之研究，食鹽分子約為 0.26μ ，蔗糖分子約為 0.7μ ，水蒸汽之分子約為 0.113μ 。

分散系更因分散質與分散媒之有氣體液體與固體之分，而作成各種之系，今列表(表 2)以明之。

表 2

分散質	分散媒	例		
		分子分散	膠質	粗粒分散
固體	液體	食鹽水溶液	金、銀等分散系	黃泥水
固體	固體	明礬等混合結晶	分散金於玻璃中所成之假寶石	花崗巖等
固體	氣體	—	噴燈之燃燒生成物	香煙之煙與煤煙等
液體	液體	水與醇	礦油與純膠等之水溶液	魚肝油乳濁液
液體	固體	結晶水	沸石(Zeolite)	包藏液體之礦石
液體	氣體	—	—	霧，水蒸汽，雲
氣體	液體	水中溶解氣體	—	水泡
氣體	固體	固體中溶解氣體	稀少	熔巖
氣體	氣體	通常隨處可存在	—	—

第二章 膠質分散質之分類

組織及大小

在前章中已說明膠質粒子，乃由直徑 0.1μ 至 1μ 之分散質所造成，但此種大小直徑之分散質，皆由以下二種事實而生。

第一種膠質粒子之生成，是由天然而成，不加人工製造。因此種分散質其本身已具有相當大之分子，故此分子之分子重量亦極大。此種分子不必互相結集亦能成膠質溶液，因每一分子之大小與上述直徑之大小相近。只需用適當之分散媒後即成膠質溶液。如阿刺伯膠及蛋白質等物，皆具有相當大之分子。故阿刺伯膠與水即能成膠質溶液。又如澱粉在熱水中亦成膠質溶液。此種由分子直接製造之膠質溶液，稱為分子膠質液 (solution colloïdales moléculaires)，亦可視作為大分子之真溶液。

第二種膠質溶液，乃由小分子組織而成。故此種膠質溶液之分散質，乃由此種小分子互相集合而成。此種互相集合而成之膠質粒子，若更集合而成大粒時，可以顯微鏡或肉眼目睹之。故第二種膠質粒子由分子之集合體或結合體而成。將金、銀、硫

化砷、氫氧化鋁等之膠質溶液與此等物質之真溶液相比較，可易知此種物質之膠質粒子為分子之結合體或集合體而成。例如金之膠質溶液，乃由幾百個單位金原子結合而成。此第二種膠質溶液之性質，與其分子結合間表面之雜質有極大關係。此種關係在後章中述之。故由此種集合分子所成之膠質溶液，稱為胞粒膠質溶液 (solution colloïdale micellaires)。此種胞粒膠質溶液，亦能視為由帶電荷而互相平衡懸掛在分散媒中不溶解之微粒，此種微粒亦稱胞粒 (micelle)。

1. 分子膠質溶液

此種具有大分子量化合物之膠質粒子，大多存在於自然界中。有些在動物界，有些在植物界。如阿刺伯膠、蛋白質、澱粉、牛膠等，此等物質之所以能成膠質狀態者，亦可視為此等物質之常態，因其具有大分子量之故也。同時以此種物質所造成之膠質溶液，其穩固性 (stabilité) 亦大，不易破壞，此亦即分子膠質溶液特性之一。但普通一般電解質 (electrolytes) 能破壞此種膠質溶液，但亦需多量之電解質方能破壞之。故其穩固性較第二種膠質溶液為大。同時此種大分子膠質粒子，其每一分子有其化學結構式 (formule de constitution)。此種分子結構式，亦能決定其膠質溶液之性質。如以純膠而論，則其性質大部因其分子示性式 (groupement fonctionnel) 而決定之。特別因純膠之

分子式中有一自由之氨基(groupement NH^2 libre), 故此純膠極易與水和合。此種極易吸水而與水相結合之懸膠質, 稱為親水懸膠質(lyophiles)。親水懸膠質以外, 尚有親液懸膠質(lyophilic)。如橡皮能膨脹於二硫化碳中或苯液中。親液懸膠質之分散質亦與分散媒之溶劑相結合, 故二者間均呈廣義之液狀。一般天然產出之有機物, 多成親液懸膠質。除此二種親水及親液懸膠質外, 尚有疏水懸膠質(hydrophobes sols), 及疏液懸膠質(lyophobes sols) 二種。疏水懸膠質之分散質不與水結合, 苟或結合時, 其量極少。疏液懸膠質之分散質不與分散媒之溶劑相結合, 苟或結合時, 其量亦極少。如金、銀、硫化砷等之懸膠質皆屬於此類。

2. 胞粒膠質溶液

此種胞粒膠液, 大部由人工或用綜合法(methode synthétique) 製成。同時, 此種膠液大部屬無機化合物及金屬物質。例如吾人用適當方法, 能將金、銀、鉑等金屬物質製成膠液。其他如硫等非金屬物, 亦能成膠液。惟此種金屬或非金屬所製成之膠液, 為一種透明有色液。因在此種膠液中, 其胞粒狀分子為一種不溶解微粒。

此種微粒皆由單位分子結合而成。同時此種微粒常含有其他雜質, 此種雜質大部由製造膠液之分散系中所得。胞粒膠液

之最人特點，爲其不穩性 (Instabilite)。此種膠液與時期有影響。假使放置時期過久，則將有凝結 (Congulation) 現象。及沉澱 (Precipitation) 現象。此種膠液只需極少量之電解質，即能發生沉澱。此種胞粒膠質溶液之微粒，大部不吸收水分，同時，亦不膨脹，故稱此種膠質爲疏水膠質 (lyophobic 或 hydrophobes)。若在超顯微鏡下視察，則疏水膠質較親水膠質有更良好之結果。

膠質之分類，除上述方法外，尚有一種以分散質及分散媒之物理狀態之異點，如液體、固體、氣體作爲標準，而分別之。此種分類在第一章中已述其大概，今列舉如下。

- 一、分散媒爲氣體，而分散質爲固體。如塵埃，煤煙等。
- 二、分散媒爲氣體，而分散質爲液體。如雲，霧，及水蒸汽等。
- 三、分散媒爲液體，而分散質爲固體。如懸濁膠質液等。
- 四、分散媒爲液體，而分散質爲液體。如乳濁膠質液等。
- 五、分散媒爲液體，而分散質爲氣體。如泡沫 (mousse) 等。
- 六、分散媒爲固體，而分散質爲固體。如紅寶石中之金質等。
- 七、分散媒爲固體，而分散質爲液體。如物質中含水分，晶質中之結晶水 (Eau de cristalloide) 等。
- 八、分散媒爲固體，而分散質爲氣體。如含有氣泡之固體。

照上表觀之，可知膠質分散系與前章粗粒分散系無盡然之界限。同時膠質分散系，與分子分散系亦無盡然之界限。此三種分散

系最大之分別點，爲粒子直徑之大小。

吾人又可根據膠質之穩固程度，而分爲可逆膠質 (colloides reversibles) 及不可逆膠質 (colloides irreversibles) 二種。

一、可逆膠質，或稱穩固膠質。此類膠質所成之膠質液，需加入多量之電解質，方能凝結或沉澱。同時，此種已凝結或已沉澱之膠質乾後，若加入少量之水，即成膠凝體。加入多量之水，則成膠液或稱膠溶體 (sol)。此種膠質，大半爲有機物。如純膠、蛋白質、澱粉等是也。

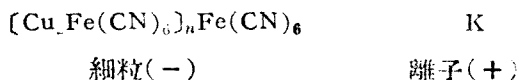
二、不可逆膠質，或稱不穩固膠質。此類膠質液，只需極少量之電解質，即能使之沉澱或凝結。同時，已沉澱或凝結之物不能成膠凝體。如金屬之膠質液皆屬此類不穩固之膠質溶液。

3. 膠質粒子之組織及大小

天然膠質之組織及大小，在最近尙少發表。但對於人工膠質之組織，則有杜克洛 (Duclaux) 氏，發表其研究人工膠質之組織情形及其性質。杜氏亦稱人工膠質乃由胞粒組織而成。因此，分散媒亦可稱曰胞粒間液體 (liquide intermicellaire)。例如以硫酸銅溶液及黃血鹽溶液相作用，在適當方法下，即成亞鐵氰化銅 (ferrocyanure de Cu) 之膠質液。此液爲透明之黃棕色膠質液。而此種膠質液，由亞鐵氰化銅之胞粒所組織而成，故照原理上言之，則此胞粒以 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 化合物表示之。但實際上此胞

粒以 $[\text{Cu}_n\text{Fe}(\text{CN})_6]_n + \text{K}_n\text{Fe}(\text{CN})_6$ 表示之。

在此胞粒中，黃血鹽被亞鐵氰化銅所藏匿。因黃血鹽不能溶解於水中，同時亦不能與多量之硫酸銅相作用。即能與多量之硫酸銅相作用，但亦極緩慢。在上式中 n 之值 依製備之情形而定。若 n 之值愈大，則此胞粒中雜質（即指黃血鹽 之量亦愈少。照杜氏研究此種膠質液之結果，發見此種胞粒在水中發生離子現象，或稱電離現象(ionisation)。因一部分胞粒在水中離解為二種不同之離子 (ions)，一種為帶陽電荷（或帶陰電荷）而較重之混合離子，一種為帶陰電荷(或帶陽電荷)之普通離子。吾人稱第一種離子，曰胞粒之細粒 (granule de la micelle)。若此胞粒之細粒為帶陽電荷之離子，則其膠質液亦帶陽電荷。反之，若此胞粒之細粒為帶陰電荷之離子，則其膠質液，亦帶陰電荷。總之，此種膠質液電荷之正負，隨其胞粒細粒電荷之正負而決定之。如以上述亞鐵氰化銅為例，則得以下二離子。



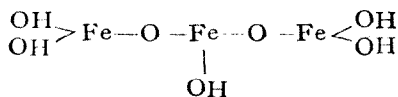
在此膠液中，因其細粒離子帶陰電荷，故其膠質液亦帶陰電荷。除此例以外，吾人尚能以其他人工膠質作同樣之推想。如氯化鐵之熱水溶液沸騰後，即起水解作用而生膠狀之氫氧化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及鹽酸。此種膠質液為紅色，由胞粒狀之氫氧化鐵所組成。此種胞粒以化合物式 $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ 表示之，但實際上此種胞

粒以 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6]_n + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ 示之。

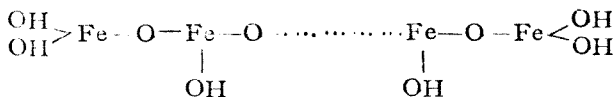
此種胞粒在水中電離後，即生一帶陽電荷之混合重離子 (ion complexe massif) 或稱胞粒細粒，及一帶陰電荷之離子。



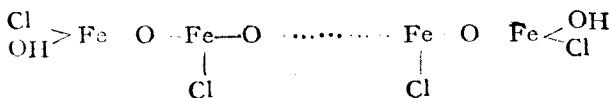
此種膠液，因其細粒為帶陽電荷，故此膠液亦為陽電荷膠質液。在上述二例中，為簡易起見，故將氫氧化鐵之胞粒以 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6]_n \text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ 化合式表示之。但事實上此胞粒之化合式則較複雜。若將氫氧化鐵以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 式表示，則此種氫氧化鐵分子能凝結。同時失去水分子後，即生下列之連續組合物。



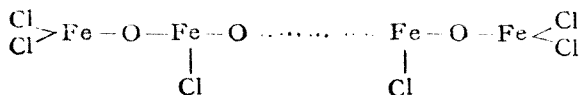
或以下式示之：



大概此種胞粒，由數百個單位氫氧化鐵所集合而成，但此種胞粒能用鹽酸，使之鹽化 (salifier) 一部或全部。若此胞粒鹽化一部，則成下列化合式。

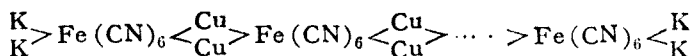


反之，若全部鹽化，則生下式。



此種一部或全部鹽化之鹽類 (sels)，亦能電離而生氯離子及一混合重離子。此混合重離子即杜氏所稱之細粒 (granule)。

今若將上述亞鐵氰化銅之膠質液作同樣之推想，則其胞粒由下式表示之。



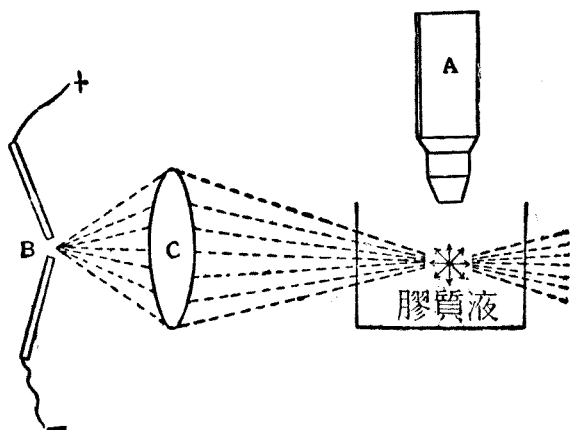
此種集合物亦能於電離後生鉀離子及細粒離子二種。

在一種水溶體中，吾人能發見有凝結程度不同之胞粒，互相存在。故格氏稱此種水溶體為非晶質物。因普通能結晶之物，其構造分子式皆相同。如以食鹽為例，則晶體食鹽，皆由相同食鹽分子 NaCl 所組成。至於分子量之大小，對於結晶不受影響。

4. 超顯微鏡觀察

普通顯微鏡不能辨別膠質液中分散質粒子之大小。如取氫氧化鐵膠液盛於玻璃杯中。自一般看來，好似毫無不勻微粒。然置於暗處，一方將透鏡所收之日光，或其他光源射入，則見液中發生許多光輝之細粒。此種現象稱曰丁鐸爾現象 (Phénomène

de Tyndall)。與光線射入暗室，照着塵埃所見許多飛舞之輝點，其理相同。因此種現象，首先由丁鐸爾 (Tyndall) 氏所發見，故有此名。然膠質粒子有丁鐸爾現象，故即可分散其投射光線。因若投射光線於膠質液而在投射光線不入於觀察者眼中之方向上，觀察其分散光時，則雖不能目睹粒子本身，但可辨別各粒子所發出之光輪。故齊克蒙第 (Zsigmondai) 氏應用此種原理，發明超顯微鏡 (ultra-microscope)。此超顯微鏡之要點，如第一



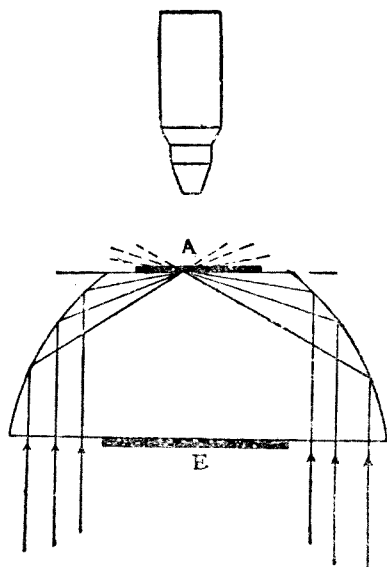
第一圖

圖所示。為強力平行光線之直交方向上，置以顯微鏡 A。此種強力光線係由弧光 B 所發出此種光線經過透鏡 C 後，射入膠液，故需將膠液置於光線之進行方向與顯微鏡視線方向之交點上，如圖所示，若僅有光線時，則視野暗黑。但有懸膠質時，則其中

之分散粒子上，受到光線後，即起光之分散而見光輪。此種光輪，已能表示粒子之存在。

超顯微鏡之種類甚多，今就以蔡司式(Zeiss)超顯微鏡之構造原理說明之。此種超顯微鏡，乃置一拋物線體聚光器(Condenseur paraboloid)於顯微鏡物鏡之下(如第二圖)。而置膠液於聚光器之上，而觀察之光線

由下方射入，E 爲一不能透過光線之環形物，故光線只能由 E 處二邊而入。光線進入後，因反射(reflexion)作用，故皆集合於 A 點。此種集合光線，遇 A 點之膠質粒子後，即被粒子所分散，而此種所分散之光，自上部顯微鏡視之。此種構造之超顯微鏡，光源絕對不能直接射入顯微鏡，故此種爲最通用之超顯微鏡。此種超顯微鏡



二 圖

爲膠質研究上不可缺少之一種儀器。由此可知分散粒子之大小運動，及其他諸性質。

第三章 膠質之製法

膠質之製法，近年研究，頗有進步。可逆性膠質之製法較不可逆性膠質之製法為易。可逆性膠質屬天然之有機物。如純膠、蛋白質等物。此種天然有機物，為具有大分子量之化合物；此種大分子量化合物所成之膠質液，亦稱分子膠質溶液，故其分散質稱分子膠質。而不可逆性膠質大半屬於金屬及無機物。如金、銀、硫黃等。此種金屬及無機物，其分子量較天然之有機物小多。此種小分子互相集合而成胞粒，此種胞粒即為膠質溶液之分散質，故稱胞粒膠質。今就以此二種不同膠質而討論其製法。

1. 分子膠質之分散法

此種有機分子膠質液之製法，無大困難。因此種有機物之本身大部已成膠質狀態。只需用一適當之分散媒，即能製成膠質液。在製造此種膠質液時，最初為一種膨脹現象。即分散質吸收分散媒而起膨脹，此分散質膨脹後，即成普通之膠凝體。此為一種勻和之膠凝體。吾人亦能視此種現象為液體溶解在固體中。若製造方法適當，則此種膠凝體即能分散在分散媒中，而成

一種膠質液。例如純膠，蛋白質，澱粉等物，皆屬此類分子膠質。若此種膠凝體之熔解溫度，較普通大氣溫度為小，則此膨脹現象不易察覺，故直接成膠質液。此種膠質液除水能作為分散媒外，其他一般液體亦能用作分散媒。如橡皮分散在苯內，纖維素可分散於氧化銅氨溶液中，及沸騰之氯化鋅溶液內，作為懸膠質。硝酸纖維素，乙酸纖維素等之酯類，可分散於丙酮等有機溶劑而成膠質液。總之，一般分子量甚大之化合物，溶解於各溶劑時，縱令其分子狀之分散而成膠質分散系，但亦可作成大形之分散粒，而成粗粒分散系。因此，製備此種膠質液，應適當調整其溫度或其他條件，如製蛋白質膠液，需用冷水或溫水。澱粉膠液，需用沸水。純膠及阿刺伯膠等在各種溫度內，皆能製備。

2. 胞粒膠質之分散法

胞粒膠質液之製備，較為艱難。因此類膠質液具有不穩定之特性。其製法甚多，今分別詳述之。

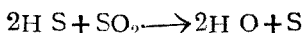
A 因溶液之條件變化所起之凝集

本法乃變化真溶液之狀態，以減少溶解物質之溶解度。最初將欲分散之物溶解在一適當之溶劑內，然後加入另一種溶劑於已溶解分散物之真溶液內，但此後一種溶劑不能溶解此種分散物質，因此，分散物質即成分散膠質液。例如將松脂溶解於醇

中，徐徐攪拌而投入水內，則溶劑之酒精爲水所置換，因松脂不溶於水，故凝集而成膠狀分散。又如將硫或磷，溶解於甲醇或丙酮 (acetone) 中，然後將此種溶液，投入大量清水中，同時用力攪拌，則成硫或磷之水溶體。

B 還原後之凝集 (methode par reduction)

此還原法普通用以作成金屬之膠質液。本法之例，如下之反應式中，硫黃分散而成膠狀。



如檢定鋅之定性分析時，溶液內須通入 H_2S 。若通入過量之 H_2S 時，則溶液中與硫化鋅 (ZnS) 沉澱，同時發生一種乳光。此卽有膠狀硫黃之分離故也。若加以 HCl 後，則硫化鋅卽能溶解，而硫黃則否。普通最廣用之還原劑 (Reducteur) 爲氫，一氧化碳及磷等。其他有機化合物，如丙烯醛 (acroleine) 甲醛 (formaldehyde) 肼 (hydrazine)，苯肼 (phenyl hydrazine) 等。亦爲常用之還原劑。例如將一氧化碳，由毛細管通入三氯化金 (AuCl_3) 之水溶液內，則生金之膠質液。又如將硝酸銀 (AgNO_3) 之稀薄溶液，以還原劑硫酸亞鐵 (FeSO_4) 處理之，同時加入檸檬酸鈉 (citrate de soude) 之鹼性溶液，則生一種藍色沉澱物。此種沉澱物用透析 (Dialyse) 法使之清淨。最後銀分散於水中，而成紅色銀質水溶體。

C 氧化後之凝集 (methode par oxydation)

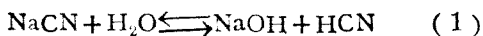
若將硫化氫 (H_2S) 氧化。則生膠狀硫黃，此為氧化後凝集之一顯著例。此種硫黃膠液之製法極簡單，只要將硫化氫之水溶液暴露在日光之下，硫化氫經日光氧化後，即生硫黃水溶體。此種水溶體具有蛋白狀藍色彩。若硫黃膠粒漸大，則成乳色乳濁液。最後，若此種懸粒更增大，則即沉降。

此種硫黃膠質液，除用此法製備外，亦能將硫化氫通入二氧化硫之飽和溶液中而得之。



D 因水解作用所起之凝集 (methode par hydrolyse)

弱酸或弱鹽基所成之鹽類在水溶液中即起水解作用。此種部分水解作用，在弱酸及弱鹽基所合成之鹽類中，更為顯著。此種水解作用與溶液之濃淡及溫度成正比。即若溫度愈高，則水解亦速。如下例之水解。



此種化學反應為可逆反應 (Reaction reversible)，故水解作用在某一溫度及溶液濃淡之下，即達平衡狀態 (equilibre)，若將溫度升降，溶液濃度增減，則此種化學平衡即將破壞。此種鹽類經水解後即生一不溶解之酸或一不溶解之鹽基。吾人即利用此

種水解作用而製一酸類膠溶體，或一鹽基類膠溶體。如氯化鐵之水溶液中，加以鹽酸，雖呈透明，但酸之加量不足或溶液放置過久，則起水解作用如下。



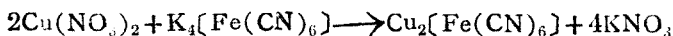
而生膠狀之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶液，呈溷濁狀態。以上二例中，第一式為弱酸強鹽基之加水分解，僅成一種可溶性之強鹼。但第二式為強酸弱鹽基之加水分解，反應達於平衡時，作用偏向方程式之右面而生膠質液。因 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 為一種不溶解之鹽基物。大概氫氧化金屬之膠質，如鋁，錫，鈾，銻，及鈦等，均用此法製造。若水解作用不能達完全時，則可用透析法，使反應時所生之游離酸分離。因普通酸類擴散速度較鹽類快，如遇易揮發之酸類，如上述之鹽酸及硝酸，氰酸等。則可煮沸以使其揮發，待至反應完全為止。

製造此種膠液時，最好以有機酸類所成之無機鹽類。因此種鹽類具有極大之加水分解作用，同時所生之游離酸，亦易揮發。吾人亦用硝酸鹽類及鹽酸鹽類，因此種鹽類極易溶解，同時所生之酸，有極大之擴散速度，使水解作用能迅速完成。如將醋酸鋁 (acetate d' Al) 溶液煮沸，此鹽即水解而生氫氧化鋁，此種新生之氫氧化鋁，即分散在溶液中而成膠狀液。同時繼續煮沸此溶液，使所生之醋酸揮發。氫氧化鐵之膠質液乃由氯化鐵在其水溶液中起加水分解後所生。但除此法外，亦能將醋酸鐵之

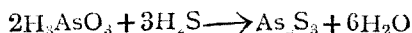
醇溶液水解得之。此醋酸鐵乃由氯化鐵之醇溶液及醋酸鈉之醇溶液，經複分解作用而成。

E 因沉澱作用所起之凝集 (methode par precipitation)

在適當情形之下，應用複分解反應，亦能生成一種不溶性之膠質液。例如將 1% 之硝酸銅溶液，傾入一 1% 之黃血鹽溶液作用，時攪拌之，則此混合液，即呈紅棕色之膠質液。若有沉澱物出現時，即停止加入硝酸銅溶液。然後用透析法，使膠質液清淨。若以反應式表示此種複分解，則如下式所示：



又如硫化砷之水溶體，亦能由砷酸 (acide arsenica H_3AsO_3) 沸水溶液中，加入硫化氫之飽和溶液，經複分解後而得之。製造此種膠液時，同時須通入過量之硫化氫氣體。此種過剩之硫化氫，可用氫氣以驅逐之。其分解反應式如下。



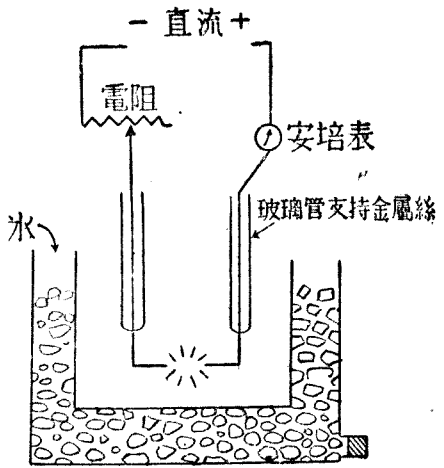
F 解散法 (methode par peptisation)

解散法者，即將膠質固體解散而成分散系。如新生之氫氧化鐵解散在氯化鐵溶液中。即成氫氧化鐵分散系。然後用透析法將鹽酸分離。同理氫氧化鋁亦能用微量鹽酸溶液使之成膠狀分散系。在此種情形之下，鹽酸不能與氫氧化鋁化合而生氯化

物，因鹽酸之量極少，故只生解散現象。

G 放電分散法(methode par dispersion electrique)

放電分散法之要點，乃以欲分散之金屬為電極，將此種電極放入分散媒中。若以水為分散媒，則須加入少量電解質於水中。在此電極間通以交流或斷續電流。若用交流，則二極可均勻分散，如用直流，則主由陽極分散。此種電流之作用乃使金屬分散成極微細之狀態。據斯凡德保氏 (Svedberg) 說明金屬因受電流之熱而蒸發。此種蒸氣金屬微粒，即凝縮而成膠狀分散粒子。此法廣用於金屬膠質之製造。如製造鈉等活性金屬膠質時，則須分散於有機膠劑中。第三圖示本例裝置之一例。



第三圖

H 加入保護膠質溶液法

吾人若欲製備一水溶體膠液，但在此水中，已含有一種微粒膠質分散系。則後一種膠質液能使前一種分散系之穩固性增大不少。此後一種水溶體滲入前一種膠液之胞粒中，使其穩固。故稱此後一種水溶體，曰保護膠質液。此種保護膠質液大概屬於有機分子膠質，如蛋白質與純膠等。此種保護膠質液非但能使胞粒不沉澱，同時亦能使胞粒與普通電解質減少作用。故此種保護膠液在製造上常用之。而此種保護物之對象為一般不穩定或不可逆之胞粒膠質。

今將下列二種膠質液之製備手續，詳細說明之。

a. 硫化砷膠質分散系(沉澱法) 取五克純粹粉末砷酸，溶解在沸水中。其溶解速度甚慢，故須在與砷酸不發生作用之玻璃器內行之，待溶液冷後，即通入硫化氫氣於砷酸水溶液中，直至過量為止。此過量之硫化氫能以氫氣去除之。

b. 氫氧化鐵膠質分散系(水解法) 先將純粹之蒸餾水煮沸，然後將氯化鐵溶液傾入此沸水中。氯化鐵之水解，須在極淡溶液中，始能水解完全。如 10 cc. 之氯化鐵溶解在 1000 cc. 之水中，此溶液煮沸後，即呈紅色，待此紅色發現後，須將溶液變冷。普通皆用流動冷水使溶液迅速變冷。過量之氯化鐵，及水解後所生之鹽酸，皆用透析法以分離之。

第四章 膠質分散系之破壞

膠質分散系之破壞，即用一種方法使分散系中之分散質互相凝合，而成較大粒子。此種粒子能互相接合而生更大顆粒。此種大顆粒即稱膠凝體。此種現象稱曰凝結 (Coagulation)。此種膠凝體大部分亦能再成膠質溶液，只須將發生凝結之原因除去，即可恢復膠質液。故稱此種膠凝體曰可逆膠凝體。但尚有一種膠凝體不能再分散，故稱不可逆膠凝體。

1. 有機分子膠質溶液之破壞

有機分子膠質溶液破壞後，即成可逆膠凝體，或不可逆膠凝體。若在水溶體中加入一種激烈吸水劑，則生可逆膠凝體。如在蛋白質膠液中加入濃硫酸銨溶液，則此膠質分散系即被破壞。因濃硫酸銨溶液乃有極大吸水能力，故能吸收蛋白質分散質中之膨脹水分，而使此種蛋白質分散質失去水分後，成一種不溶物。此種不溶物互相凝合，而最後成一種凝結蛋白質。同樣，若在阿刺伯膠中，加入酒精，即生一種失去水分之可逆膠凝體。反之，若在純膠分散系中，加入甲醛溶液 (formol)，則

生一種不可逆膠凝體。若加熱於蛋白質膠凝體，則亦即成不可逆膠凝體。此種現象曰 Pectisation。

2. 無機胞粒膠質溶液之破壞

在無機綜合胞粒膠質溶液中，其分散系之穩定性與分散系中之物質，即成分散系之分散媒，或稱解散劑，極有關係。若用一種方法，使此種解散劑除去，則即生膠凝體。因分散系中之分散質，互相集合之故。如將空氣通過硫化錳 (CdS)_{n H_2S 分散系中，此空氣將解散劑 (H_2S) 除去，故即生凝結之硫化錳。}

3. 時間與分散系之進化

若在分散系中，含有極少量之解散劑，則分散質與分散媒間之結合力亦極弱。因此時間之多少與此種分散系有顯著之變化。如膠液之色彩，導電性，膠粒之大小，以及膠黏 (Viscosite) 等，皆隨時間而變化。此種變化之結果，常使膠液凝結。

因此時間與膠質液之性質極有關係。普通自然有機分子分散系與時間之關係，較綜合無機胞粒分散系與時間之關係為穩定。故若在胞粒分散系中，加入有機分子分散系後，此種胞粒分散系之穩固性，亦增加不少。此種加入之有機分子膠液，即上章所稱之保護膠質液。

4. 膠溶體與膠凝體

若膠質溶液受各種不同之影響後，將其分散質變成一種不溶解狀粒子。此種現象因所生不溶解物狀態之不同，故有下列三名詞，即沉澱 (precipitation) 塊化 (floculation) 及凝結 (coagulation)。

a. 沉澱 若不溶解之分散質為粉狀物者，稱曰沉澱，如金屬膠質液之沉澱等。

b. 塊化 若不溶解之分散質為塊狀軟物者，稱曰塊化，如普通乳濁液之塊化。

c. 凝結 若全體分散系，結為凝結物者，稱曰凝結，如二氧化矽 (SiO_2) 之濃膠液失去膠狀後，即成凝結，又如蛋白質濃膠液受熱後，亦成凝結。

普通乳濁膠質天然有機熱溶液受冷後，即凝固成一種相當厚之膠凝體。此種膠凝體是可逆性膠凝體，故此種凝固現象與上述之凝結 (coagulation) 不同。故稱曰膠化 (gelatinisation) 現象。若將已膠化之膠凝體，加熱後即成液狀膠質液。故吾人稱由此種膠化所生成之物，曰膠凝體。後由沉澱、凝結、及塊化所生之物，即稱膠凝體。在水溶體膠質液所生之膠凝體，曰水溶膠凝體 (hydrogels)，其他尚有醇溶膠凝體 (alcoholgel) 等。

第五章 膠質之通性

膠質之通性在本書第一章已略有所述。今更詳細分節討論，並同時研究膠質溶液與普通溶液性質之不同。

1. 顏 色

普通一般膠質液具有一種意外之顏色。反之，如普通金屬鹽類之顏色，皆可逆料。此種鹽類之顏色，都由其酸根或鹽基根之顏色而定。如普通鉻酸金屬化合物為黃色，高錳酸化合物為紫色，普通鎳之鹽類為深綠色，而鐵之鹽類為淡綠色，銅之鹽類為藍色等。但膠質之顏色，不可預測，或可稱述誤顏色。如氫氧化鐵之膠質為深紅色，但其鐵鹽之結晶固體狀為淡紫色，而結晶溶液為黃色。又如鐵之鹽類及亞鐵氰化鐵 (ferrocyanure ferrique) 皆為黃色，但亞鐵氰化鐵之膠質(即普魯士藍 Bleu de Prusse)為深藍色。同樣亞鐵氰化銅 (ferrocyanuse de Cu) 之膠質為紅棕色，與其鹽類之顏色相反。又如金之薄片為綠色，金之鹽類為黃色，但金之膠質為紫色、紅色、或藍色。銀之薄片為藍色，其鹽類無色，但銀之膠質為紅色、黃色、或藍色。

此種顏色之性質，在理論上有相當重要。依照目前一般對於結晶體組織之觀念而論，則結晶體之顏色，即其根 (Radicaux) 或離子 (ions) 之顏色，此種根或離子即組成結晶體之根。如一般鉻酸化合物，皆呈黃色。因此種化合物含有此鉻酸根 CrO_4 之故也。但膠質體與其同物結晶體之顏色，完全不同。因此可說在同一物質所成之膠質及晶體中，含有不同之根。因此之故，膠質之基本組織與晶體之組織不同。關於此種膠質之顏色問題有許多假設，其中最簡單之假設，謂膠質乃由一種混合結合。因此混合物之顏色與普通晶體不同。如普魯士藍，乃由 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 離子及 Fe 離子合成一種混合物，此種混合物為藍色。但此種假說對於硫化物之膠質，即不能應用。因普通硫化物之膠質及結晶體，具有相同顏色故也。

2. 光學性質

膠質分散系由分散質與分散媒二相而成，但此二相之光學性質相異，故呈種種之光學現象。若將光線投入膠質溶液時，有呈溷濁或乳光之現象，有呈丁鐸爾現象，又有呈各種之色者。此種不同現象起因於分散質粒子之大小組織及形狀等各性質，以及分散媒之光學現象。此種光學性質之理論，雖甚複雜，但其現象乃膠質化學上一極重要之問題也。現將粗粒分散溶液、膠質溶液、及真溶液、受光線後所起之變化，分別討論之。

A 粗粒分散溶液(懸濁液及乳濁液)

a. 分散質及分散媒皆無色，同時分散質與分散媒具有不同之折射率(indice de refraction) 在此種條件下，此粗粒分散溶液受光線射入後，即呈一種不透明狀溶液。因分散質受光線後，即將其所受之光線散布於各方向。如乳、油類、乳濁液、皆屬此類溶液。

b. 分散質及分散媒有相同之折射率 在此情形之下，分散質在分散系中，不能見之。溶液即呈均勻之透明溶液。如極細之玻璃粉末，分散在加拿大香脂中所成之懸濁溶液。

c. 分散質及分散媒具有相同之折射率但此二物具有不同之光學分散能 (pouvoir de dispersion optique) 在此條件之下，其分散溶液為透明溶液，但具有十分美麗之色彩。吾人稱此種分散溶液，曰彩色分散系 (Dispersion Chromatique)。例如將甘油 (glycerine) 分散在丙酮中，同時，加入少量之硝化纖維素作為膠質保護劑，即使分散系穩定。因甘油及丙酮具有不同之折光能，故此溶液即呈不透明。但若在此分散溶液中漸漸加入安息油 (Benzine)，安息油能使甘油與丙酮之折光率漸漸相近。故若此二物之折光率相近時，則分散溶液即呈一種極美麗之色彩。同時原有之不透明狀亦漸減少，若再繼續加入安息油於分散溶液中時，則溶液又呈不透明狀。此因甘油及丙酮之折光率

又互相遠離之故也。

B 膠質分散溶液

a. 分散質及分散媒皆無色 若在此種無色膠質分散系中射入光線，則普通黃色及紅色光線之偏向 (Deviation) 較紫色及藍色光線之偏向為少。此種偏向較小之光線具有較大之光波，即紅色及黃色之光波較紫色及藍色之光波大。因此，在整個分散系中呈不同之彩色。此種分散系之彩色，相似螢光 (fluorescence)。故亦稱此種彩色曰偽螢光色 (pseudo-fluorescence)。此種偽螢光色彩，乃膠質溶液之特別性質，此種現象即稱丁鐸爾現象。

b. 分散質為有色體 在此種情形之下，整個膠質分散系之顏色，與分散質粒子之大小有關係。此種顏色變化之最大值為膠質粒子。如金之膠質粒子為 6μ 時，其色為淡紅。若粒子為 20μ 時，其膠液即呈藍色。故此種金膠液由紅色變為藍色，即表示其膠液有沉澱之傾向。

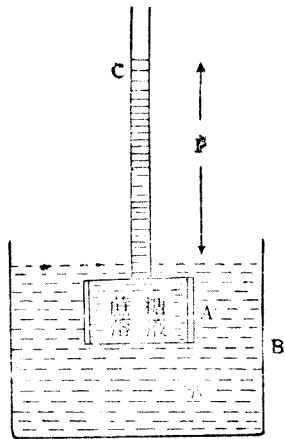
C 真溶液

若取一盛真溶液之玻璃缸，同時將光線由缸之側面射入，則此種光線能自由通過真溶液，在溶液之外觀與未受光線前無分別，故稱此種不受光線作用之真溶液，曰光線空 (optique-

ment vide)。反之，若將一盛蔗糖之濃溶液用同樣方法觀察之，則此種蔗糖濃溶液無光線空現象，而發生丁鐸爾現象。故此種濃溶液中，存有一種分子結合物，此種分子結合物之大小與膠質之粒子相近。

3. 滲透及滲透壓

滲透現象在前已有所述，故此處不再重說。例如將普通不離解之真溶液，如蔗糖，或食鹽溶液放入一器皿內，同時用不通過糖分子而通過水分子之半透膜隔離之，則蔗糖分子不入於水，而水分子可自水方滲入於糖液方面，此現象即稱滲透。如第四圖中 A 為半透膜，B 為盛水之容器，C 為玻璃管。A 中盛以稀薄之蔗糖水溶液，即起滲透現象。半透膜內之蔗糖分子不能浸出於外部。但水分子能由容器 B 內侵入玻璃管中，而使蔗糖溶液稀釋以增加蔗糖溶液之體積。故液體上升，達一定高度 P 而停止。此時之 P 值，即稱溶液之滲透壓力 (Pression



第 四 圖

osmotique), 此種滲透壓力與溶解質之本性, 及其溶液之溫度與濃度有關, 下式即示此種關係。

$$P = K \frac{C}{M}$$

M = 分子量(溶質之分子量), C = 濃度, K = 常數(此常數隨溶質而變)

A. 電解質之滲透壓

普通分子電離後, 即分成帶不同電荷之離子。故滲透壓亦因離子之增加而變大。若分子未電離前, 其滲透壓之值為 P。而電離後, 此分子生二個、三個或四個離子, 則其滲透壓之值, 亦為 P 之二倍、三倍或四倍。如食鹽溶液電離後, 生 Na 離子, 及 Cl 離子二種。故其滲透壓, 亦二倍於未電離時之滲透壓。

B. 膠質之滲透壓

膠質之擴散既屬很遲後, 因此對於滲透壓力無重大影響。現在將測量膠質滲透壓之實驗方法詳述如下。欲測量膠質液之滲透壓時, 非有一完善之半透膜不可, 即此種半透膜只能通過水, 而絕對不能通過溶質。若測量水溶體之滲透壓時, 則較困難, 因組成此種膠液之胞粒間液體, 已非純水。故其本身亦有二種滲透壓力, 即水溶體與純水所生之滲透壓, 及水溶體與胞粒間液體所生之滲透壓是也, 為除去此種弊害計, 故一方面用限

外濾過，將胞粒間液體中之胞粒除去；同時用胞粒間液體代純水。則以上二種滲透壓力，皆可不計。雖用此法測量，但一般水溶體之滲透壓力之值亦甚小。一般較粗粒子之水溶體之滲透壓亦只有數厘米而已。若胞粒為不電離之粒子，則測量其滲透壓後，而應用公式

$$P = K \frac{C}{M},$$

即能計算此胞粒之分子量。但在實際上，每一胞粒在水溶體中，分為 n 片。故上述公式應寫作

$$P = nK \frac{C}{M}$$

若 n 之值能求出，則 M 亦能算出。但欲求 n 之值，則將用更困難之實驗。故在此種情形之下，欲決定膠質胞粒之分子量較難成功。但若膠質液之滲透壓漸減低時，其溶液將有沉澱傾向，反之，若其滲透壓增大時，則將有解散傾向。如其滲透壓繼續增加，則將成真溶液。此種現象為已證明之事實。

4. 冰點下降法及沸點上升法

物質溶解於一種溶劑以成一種真溶液，則溶液之冰點常下降。所降下之度數，單受溶質之分子數所支配，而與溶質之性質無關。例如純水之冰點為攝氏零度，若將蔗糖或甘油等溶於其中，則冰點降至零度以下。其降下之度數，若所溶解之分子數

相等者，即相同，而與溶質之為蔗糖或甘油無關，同理，物質溶解於一種溶劑後則溶液之沸點上升。其上升之度數，亦祇受溶質之分子數所支配，而與其性質無關，與冰點下降相同。據實驗之結果，可得下列二種關係。

(一)在一定溫度時，溶液之沸點上升，及冰點(或凝固點)下降，與溶液之量成正比。

(二)同溶劑之一定量中所含溶質之克分子數若相等時，則溶質之種類雖異，而其沸點上升及凝固點下降必互相等。

若將上述之關係，用式表示之則如下式。

$$\Delta t = K \frac{p}{P} \times \frac{1}{M}$$

式中 Δt 為真液溶沸點之上升度，或其冰點之下降度。M 為溶質之分子量。p 為溶質之重量，用克作單位，P 為溶劑之重量，亦用克為單位，K 為常數，此常數與溶劑有關。上述公式中，能計算溶質之分子量，但對於膠質溶液，則此種沸點上升法及冰點下降法，與滲透壓力對於膠質有同樣之困難。並且膠質之粒子遠大於一般真溶液之粒子，因此在公式中之分子量 M 亦極大。所以 Δt 之值，將變為更小之數。此種極小之數，欲其正確，勢極困難。

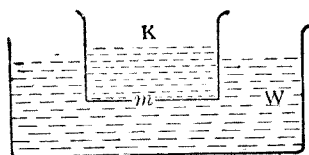
雖然膠質於沸點上升及冰點下降法有上述之困難，但吾人亦可用此法測得蛋白質膠質液之分子量，為 14700。糊精(Dex-

trine)之分子量為 1083。

測量沸點上升及冰點下降有特別之儀器，但這不在本書範圍之內，故不贅述。

5. 透析 (Dialyse)

透析者，溶液中之溶質通過半透膜而離開溶劑之現象也。透析在膠質化學上之應用，即清淨膠質分散系，及去除一般電解質(晶體)。此種電解質，常存於膠質分散系中。故透析者，即用半透膜而分離膠質分散系中之純水及電解質，但此種半透膜不能通過胞粒膠質。如第五圖所示，為克萊姆氏之透析器。玻璃容器中盛以水等分散媒 W，其中浸以另一玻璃容器 K，該器底上張以半透膜 m，其中盛以膠質溶液。此膠質液若含有無機電解質時，則此種電解質通過薄膜，



第五圖

而浸入盛水之 W 器中。若此種游離之電解質完全通過半透膜後，則盛在 K 器內之膠質溶液即呈一種不穩定分散系。

6. 限外濾過 (ultra-filtration)

限外濾過之目的，在分離膠質分散系中之分散質與分散媒。此種限外濾過需用特製之半透膜。此種半透膜為極細而能

受壓力之濾紙。在目前所用之限外濾紙，爲一種堅韌的紙曾浸於牛膠水溶液或浸於膠棉 (collodion) 之醋酸溶液中者。膠棉膜之製法，係先將硝酸纖維素溶解於醚或醇中，由此所得之膠棉爲一種黏狀之液體。將此種溶體流布於試驗管或直徑較大之圓筒表面。迴轉在空氣中而乾燥之，及生均勻之薄層後，乃急浸於純水中，而使膠棉成爲一種凝膠質。俟醚或醇之大部溶解於水中後，即將袋狀之膜剝取之。如此所得之膜，常浸於水中，或用水適當處理而濕潤之。

牛膠水溶液濾紙之製法，較爲簡單。先用牛膠水溶液將普通濾紙濕潤後，即浸入甲醛溶液中，俟牛膠呈一種不可逆之凝結後，再將濾紙浸入水中。

關於限外濾過之應用，則有各種不同之裝置。最普通者爲貝克霍爾特氏，及 D. M. S. 之限外濾器。貝克霍爾特氏將棉膠浸潤於濾紙，用於貝氏之濾過裝置。乃於 20 氣壓，或更高氣壓下，以行濾過之方法也。法係先溶解硝化棉 10%，碳酸鉀 25% 於冰醋酸內，以作成棉膠，當浸潤時，乃以冰醋酸任意稀釋之。次將預先浸於醋酸中之濾紙，浸入於此棉膠液，使於濾紙內構成棉膠之膠璃 (collodion jelly)。此種限外濾過，非但能濾取膠質，並且若用適當之濾膜，即可分析各種大小不同之膠粒，

7. 布郎運動

1827年，英國植物學家布郎 (Brown)氏用顯微鏡窺察分散於水中之花粉時，發見花粉在水中能作一種不規則之運動而不停息。同時布氏說明此種運動，非因液體之流動，或蒸發，或其他外界之影響以起，而係分散粒子自身之運動。此種運動即稱曰布郎運動 (mouvement Brownien)。如將銀之膠質溶液用超顯微鏡觀察時，此種布郎運動亦易見到，在一般分散系中，如懸濁液及乳濁液等，亦能見到此種運動。只須有適當大小之分散粒子，及分散媒之黏度 (viscosite) 不極大。如在甘油分散系中，布郎運動較難察見，反之，若在固體分散在氣體中之分散系中，此種運動極易見到。在1888年，甘伊 (Gouy)氏證明布郎運動與外界振動無關係。同時亦不受分散粒子性質之影響，粒子愈細，分散媒黏度愈低時，此種運動亦愈迅速。而布郎運動之起因，乃分散質粒子被分散媒分子之衝突而起。其後潘侖 (Perrin)，愛因斯坦 (Einstein) 諸氏之有名研究先後發表。故布郎運動亦遂得說明矣。今將最近各種研究之結果，記述如下。

(1) 分散質粒愈小，則運動愈速。

(2) 此種運動不易受外界振動之干涉。

(3) 布郎運動與直射之光線及光體之強弱無大關係。

(4) 溫度上升則布郎運動之速度增加；若溫度降低至原來溫度時，運動即復舊狀。

(5) 溶液之濃淡與運動有影響。又膠液之黏度與運動亦極

有關係。

8. 黏度

黏度 (viscosity) 爲膠液性質中最重要者，今將純粹液體或真溶液及膠液之黏度分述如下。

A. 純粹液體或真溶液之黏度

純粹液體或真溶液之黏度，乃由流體之內部摩擦所起之現象。若此種內部摩擦增加時，則液體之黏度亦加大。此種真溶液或純粹液體乃屬於一種勻和組織系 (systeme homogene)。

黏度之定義，可由以下所述以表明之。第六圖中 AB 爲流體之靜止層，離 AB 層 x 距離處之 CD 層設，以速度 V 而運動，今就 AB 與 CD 二層間有任意之流體層 ST，其距 AB 層之距離設爲 x' ，其速度爲 V' ，則由牛頓氏之假設，得下面之關係。

$$\frac{V}{x} = \frac{V'}{x'} = K(\text{常數})$$

今欲 CD 層維持其移動速度 V 時，須加以層面上切線方向之力，在面積 W 上此力設爲 F ，則 AB 層之同一面積上有同一力 F 作用於其相反方向。故

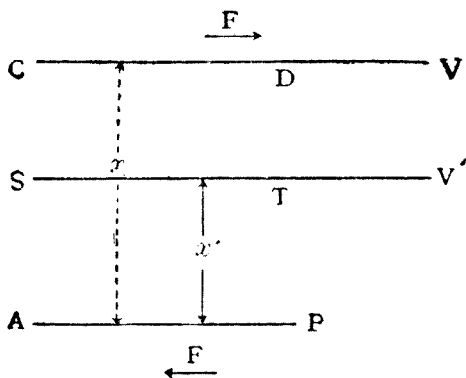
$$F = \eta W \frac{V}{x}$$

此式中 η 爲比例常數。即稱曰黏度係數 (coefficient de visco.)

site), 由此式可得黏度之定義, 若 W , V 及 x 使等於單位 1 時, 則

$$\eta = F$$

故流體(即純液或真溶液)之黏度可定義如下: 即二個平行面互隔單位距離而相對, 其平面間滿盛流體時, 對於維持其二面間單位速度之移動差, 所須加於一面上單位面積處之切線方向之力, 即為黏度。



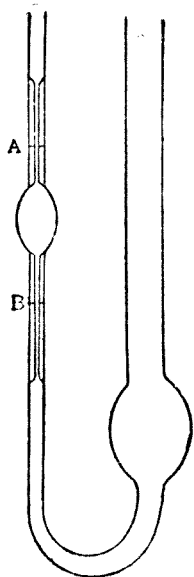
第 六 圖

故 C. G. S. 單位之黏度 η 者, 即 1 cm^2 之二平行面於相隔 1 cm , 而滿盛所欲測其黏度之流體於其間, 此時兩面間維持 1 cm/sec 之比速度時。所須加於一面上切線方向之力之達因 (dyne) 數也。上述之黏度為絕對黏度, 如水在 20°C 時為 0.01028 dyne ,

甘油(94%)在20°C.時為4.08 dynes等。

普通真溶液或純液，黏度之測定，有下述二種黏度計：

1. 毛細管黏度計 第七圖為泊阿曹爾 (Poiseuille) 氏之 U



第七圖

形管，左方管之上部及右方管之下部均各有一玻璃球，在左方毛細管中AB二固定線間之長度須確定，同時毛細管之直徑亦應確定，並須有不變之直徑。試樣盛於右管，而吸上於左管，以測定試樣表面自A降至B時所需之時間。據泊阿曹爾定律，則黏度 η 如下式所示。

$$\eta = K d t.$$

K 為毛細管常數，d 為液體之密度，t 為液體表面自A降至B時所需之時間。此式中K之值，可由一已知其黏度之液體以決定之。

2. 落球式黏度計 一般黏度極大之液體或膠液，常用一極快之落球式黏度計 (méthode a la bille) 以測定其黏度。落球式黏度計之要領，乃盛液體，或溶液於玻璃圓筒中，以一定之鋼球由上落下(第八圖)測定其通過溶液內一定距離所需之時間，而

由下式以計算其黏度。

$$\eta = \eta_0 \frac{(D-d)t}{(D-d_0)t_0}$$

η 爲所欲求之黏度。

η_0 爲一標準液之黏度。

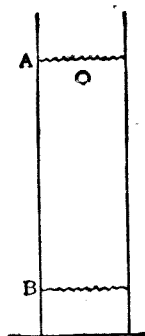
t 爲鋼球在所欲測定黏度之溶液中之落下時間。

t_0 爲鋼球在標準液中之落下時間。

D 爲鋼球之密度。

d 爲欲測定黏度之溶液之密度。

d_0 爲標準液之密度。



第八圖

B. 膠質液之黏度

膠質溶液爲一種不勻之分散系，故較真溶液之黏度更複雜。蓋其分散粒有大界面，此爲膠質黏度之重要因子，且其粒子更有種種之形狀、大小、組織，而又帶電荷並與分散媒相結合，故其黏度更呈複雜。今將膠液黏度變化之種種原因，詳述如下。

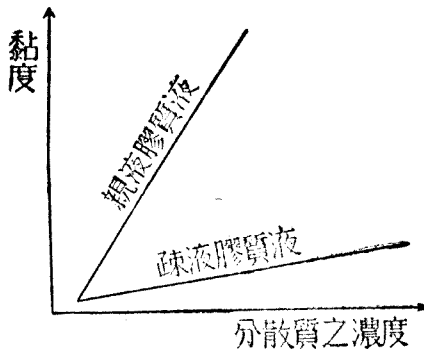
(1) 濃度 普通親液膠質溶液與疏液膠質溶液其黏度與濃度之關係，二者甚異。疏液膠質液之黏度大體上與分散媒之黏度無大差，且分散質之濃度雖增加而黏度之增加亦極微。但親液膠質液之黏度，較分散媒之黏度極大，且分散質之濃度增加時，黏度亦起急激之增加。

關於疏液膠質溶液之濃度與黏度之關係，有愛因斯坦氏之公式。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5V_0)$$

η 為膠質溶液之絕對黏度， η_0 為分散媒之絕對黏度， V_0 為單位膠質液中所含分散質之體積。此式之特徵，為黏度與分散質粒子之直徑無關係，且與濃度成直線比例而增加。第九圖所示者，即其濃度與黏度之關係。

親液膠質溶液之黏度較分散媒之黏度為大，且其黏度隨濃度之增加而急激上升。其濃度與黏度之關係，如第九圖所示。



第 九 圖

培利 (Barry) 氏將愛因斯坦氏之公式略為改變後，即能計算膠質分散粒子在分散媒中之膨脹體積。若單位體積之分散質

膨脹後，吸收 a 量分散媒，則

$$V_0 = V'(1+a)$$

將此式代入原來愛因斯坦氏公式後，即得。

$$\eta = \eta_0 [1 + 2.5V_0] = \eta_0 [1 + 2.5V'(1+a)]$$

(2) 溫度 溫度上升，可降低膠質溶液之黏度。此種因溫度上升而降低膠質溶液黏度之現象，對於一般親液膠質液更為明顯。如純膠之膠凝體，其黏度可視為無限大。但若將其溫度上升數度後，則此種膠凝體之黏度即迅速下降，此亦可視為膠凝體之溶解現象。發生溶解現象之溫度，曰膠凝體溶解點。又如澱粉之膠液溫度雖低下而黏度幾不變。但溫度達一定之臨界點時，則黏度即驟然上升，其溫度再下降時，膠液即起凝膠。

(3) 分散媒 同一物質用同樣濃度而分散在不同性質之分散媒中，則所得膠質液之黏度亦不同。如將同一之硝化纖維素用同一濃度分散在醚及醇之混合液中，或分散在丙酮中，則所得膠液之黏度顯然不同。此二種膠液之黏度比，在 4.5 至 7.2 二數之間。但此二種分散媒之黏度比則在 4.5 至 4.7 二數之間。

(4) 分散質之凝結度 膠質液之黏度與其製備時分子凝結程度有直接關係，如在同一分散媒中，用極白之棉花所製之硝化纖維膠液。此種棉花之分子損害度甚大，故其膠液之黏度較普通棉花用同一分散媒所製成之膠液之黏度為小。因此種普通棉花較白棉花之分子損害度為小之故。

(5) 分散質之分散度 在下例一實驗中，即能明白膠質液中分散質分散度之大小與其膠液黏度之關係。

取 36 分酚之結晶體，及 64 分水相混合，則一分酚進入水中，而同時一分水亦進入酚中。此種混合物為二種不同相之分散系。若將此混合液用力攪拌後，即成一種乳狀之乳濁液。如將此乳濁液繼續攪拌，同時加熱至其臨界點 70 C. 時，則此乳濁液即變為一種透明之真溶液，或稱酚之水溶液。此酚溶液漸漸冷卻至 70 C. 以下時，即成螢光狀液。此種呈螢光狀液體，即為酚在水中之膠質液，因酚粒子互相結合成膠質粒子之故。若再將此膠質液繼續冷卻，則變成原來之乳狀乳濁液。此種因分散質粒子大小之變化，對於所成液體之黏度變化亦極大。如用黏度測量器測量此種不同分散系時，即能明白分散質粒子之大小對於所成液體黏度之變化。

(6) P_H 值對於溶液黏度亦有關係。尤以對於一般蛋白質類 (Proteine) 物質之分散系為然。如純膠或蛋白質等物所成之膠液皆屬此類。用同一純膠所製成之膠液，若其 P_H 值為 4.1 時，則膠液之黏度亦最大。

C. 黏度之應用

上述膠質液之黏度，因膠液之製法、溫度、濃度等諸外界條件，及分散質之分散度，分散質之凝結度等諸內部條件而異。今

若各外界條件全為一定時，則內部條件苟稍有差異，即起顯著之變化。且生此黏度變化之內部諸條件，不能由他種方法而測知之。故膠質之黏度可視為表示物質內部深處所藏之不可測定性質上所起微小差異之徵象也。因之不能用其他化學上或物理上之試驗法時，即可用黏度測定物質之種種物理或化學性質。

今舉數例以明黏度在化學工業上之利用。

(1) 膠工業 據美國材料試驗學會之報告，膠之水溶液黏度與其膠着強度間，有直線比例之關係。故測定純膠之膠質溶液的黏度，即可管理其製造法，而品評其用為膠着劑之品位。膠之水溶液之黏度，除因製造方法而異外，其他如原料、溶劑等，亦有關係。

(2) 橡皮工業 橡皮之膠液黏度因分散媒而異。依 醚、粗汽油、甲苯之順序而增其黏度。又如橡皮之苯膠液與橡皮之彈性係數，亦有平行關係。

(3) 製紙工業 製紙工業上，例如用破布為原料時，則破布之氧化銅銨溶液之黏度與紙之強度成比例。故由原料纖維之黏度，即可豫知紙之強度。

除上述數種工業外，其他如紡織工業，澱粉工業等，亦多應用黏度而測定其物理性質或化學性質。

9. 電荷現象

近來學者研究膠質，知膠質尚有幾種特性。如以電流通過膠液，則在此膠質分散系中之分散質粒子，全體開始團體之運動。試取 U 形管滿注金之紫紅色膠液，管之兩端插置電極而通以電流。最初未通電流時，各部分之色濃淡均勻，通電流後，則見陽極附近紫色漸濃，陰極方面，漸漸減淡，終至無色。此種膠質帶電粒子，移動於相反符號之電極上，此現象稱曰電泳 (cataphoresis)。反之，以半透膜將某液體分成二室，各室中置以電極，加以電壓，則液體自一室通過半透膜而移於他室。但膠質粒子之移動已被半透膜阻止，此現象稱曰電滲 (electrosmosis)，此等現象皆起因於界面之電性，為電化學上之重要問題，在膠質化學上對於探討分散質之性質，及其行動時，亦有極大關係，茲將電泳及電滲二種現象分述於下。

A. 電泳現象

膠質液中之胞粒分散質，可分為導電胞粒及非導電胞粒二種，如同普通導電分子及非導電分子。導電胞粒在膠液中能使電流通過，非導電胞粒膠液則不能使電流通過。故對於非導電胞粒之研究，較導電胞粒之研究為簡單。同時，此種非導電胞粒，如橡皮天然樹脂等，其數亦極少。故此種研究之時間，亦自最近數年方開始工作。

若導電胞粒同化在普通分子中，則此種分子之電溶液必呈

電離現象。此種溶質與電解質溶液之性質相似。離子既可視為帶電之原子，則膠質中之分散質，亦可視為帶電之微粒子。通電而能向陰極移動之膠粒，當荷有陽電；向陽極移動之膠粒，當荷有陰電。在一般有色膠質所成之膠液中，觀察此種粒子之移動，更為明顯。因有色膠質向電極移動時極易看見，如用超顯微鏡觀察時，則更明瞭。此種膠粒之移動，並非整個胞粒之移動，因胞粒乃由二種不同之離子所組成之一種較重的混合離子。此種大離子能用超顯微鏡觀察之。另一種為極小之普通離子，此種小離子不能察見，故目睹膠質粒之移動，全為此大離子之移動而非胞粒之移動。

如在氫氧化鐵之膠液中，在水中電離後，即生一帶陽電荷之有色混合重離子 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6]_n \text{Fe}_2$ ，及六個帶陰電荷之氫氧離子。此種膠液受電場作用後（即通電流後），則帶陽電之混合重離子即向陰極移動。此種混合重離子之運動，吾人在超顯微鏡中能觀察之。其他帶陰電荷離子之移動，則不能察見。其他如硫化砷之膠液，含有一帶陰電之混合重離子 $[\text{As}_2\text{S}_3]_n \text{S}$ ，及二個帶陽電之氫離子。此膠液通電流後，則帶陰電之混合重離子即向陽極移動。上述之氫氧化鐵膠液，為陽電膠質液，而硫化砷為陰電膠質液。

今將各種水溶體中之膠粒，依其電荷之不同，分為兩大類如下。

(1) 向陽極移動，即荷有陰電之膠粒。

(a) 砷、銻、鉛及錳之硫化物。

(b) 鉑、金、銀及汞之膠狀金屬。

(c) 可溶性之澱粉、乳香、焦糖、阿刺伯膠之膠液。

(2) 向陰極移動，即荷有陽電之膠粒。

(a) 鐵、鉻、鋁、銅、銻、鉀及錳之氫氧化物。

(b) 布勒欣喜氏所製之硼、鉛、鐵、銅及汞之膠狀金屬。

(c) 蛋白質及血球素等。

膠液之電性不僅隨分散媒之更換而異。即在同一分散媒中，亦能任意改其電性。加鹼質於陽性膠質中，則陽電離子為陰性之氫氧離子 (OH^-) 所中和，而移向陽極。加酸質於陰性膠質中，則陰電為陽性之氫離子 (H^+) 所中和，而移向陰極。如所加酸質或鹼質之分量適足中和膠質所荷之電量，則胞粒膠質靜止不動，在此種情形之下，膠液之胞粒並不電離。故膠質對於電流不發生感動，此種不受電流作用之膠液，稱曰均等電荷 (iso-electrique)。

普通一般晶質或膠質溶液之穩定性，全依其滲透壓力之增加或減少而定。若滲透壓增加時，則其穩定性亦同時增加。因在發生離子之溶液中，其離子數之增加，亦即溶液滲透壓之增加。故在膠液中，其穩定性與胞粒之離解度成密切關係。在均等電

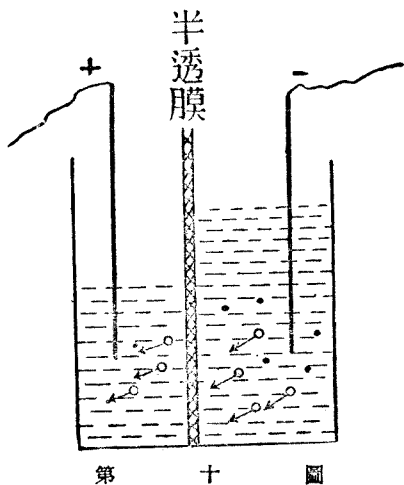
荷之膠液中，其胞粒不能離解成離子，故其安穩性亦為最小。

B. 電滲現象

電滲現象在真溶液或膠液中皆能發生。在真溶液中此種現象為流體之流動現象，但在膠液中，則尚含有電泳現象。

1808年，有倫史(Renss)氏之實驗。在此實驗中其將電泳及電滲在膠液中之作用，明白指示。今略述此實驗之大概。

倫史氏以中央有半透膜之容器中，放入黏土之膠液（第十圖）。同時放入二電極在半透膜之二邊，通電流後，則二邊之水面，即呈不平狀態。即一面之水頭，高於另一面之水頭。此種現象，即稱電滲現象。同時，黏土之微粒亦起運動，此種運動之方向與水流之方向相反，此現象即電泳現象。總之，電滲即是分散媒之流動現象，而此種分散媒流動之方向，與分散質移動之方向相反。

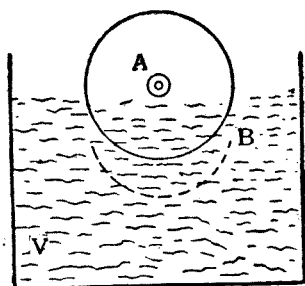


C. 電泳及電滲現象之應用

電滲應用於泥狀物之脫水，如以泥炭(tourbe)為例，則泥炭

乃炭質分散在硝化纖維素中之膠凝體，但在此種膠凝體中，尚含有多量水分，欲去除此種水分，非利用電滲現象不可，否則若用壓力，蒸發及超離心力分離等亦極難除盡，故史溫林(Schwaring)氏將此種泥炭，用電滲法除去水分。當電流通入泥炭膠凝體後，則此膠凝體即發生電解現象。炭粒子及硝化纖維素向一電極移動，同時附着在此電極上，水分則向另一電極移動，若將水分濾過，則在電極上生一種含極少水分之厚物質。

電泳在工業上之應用，為黏土或陶土之脫水精製。在原理上言之，則黏土之精製，須先將天然黏土粉末攪拌於水中，製成泥漿，加以少量之氨，以安定其懸浮狀態。在此種情形之下，氨液乃為解散劑，黏土即成一種懸濁液。其他在黏土中之少量不純物，如雲母，二氧化矽(mica, silice)等即向下墮，故亦易分離。但欲在此懸濁液中提去純粹黏土時，非利用電泳及電滲不可。如第十一圖所示，即為利用電泳之黏土精製及脫水裝置。



第十一圖

徑六十厘米，長一百七十厘米之硬質鉛製圓筒，用為陽極。其下半部浸於V槽中，B為黃銅絲網，用為陰極。在此裝置之下，黏土泥漿受有電泳及電滲二種作用，故黏土之懸游粒子有負電荷，向陽極泳動，而附着於圓筒面，

其他雜質則向陰極移動。附着於圓筒上之黏土，可用刮板刮去。水中含有雜質及大粒黏土自槽 V 溢出。由上法可將黏土之水分減少，且可除去其夾雜物與粗粒等。故既可脫水又可精製。

10. 膠質溶液與電解質溶液

A. 胞粒疏液膠質

普通一般胞粒膠質溶液之粒子為帶電荷之離子，故將電解質注入此膠液時，即有中和現象發生。即膠液之陰離子與電解質之陽離子互相中和，或者膠液之陽離子與電解質之陰離子相中和。此種膠粒中和後，即呈凝合現象。故在膠液中，若分散質之荷電粒子減少時，則此膠液粒子即將沉澱，反之，若荷電粒子增加時，則膠液更呈穩定。

若膠凝離子被電解質之離子沉澱，則此電解質中離子之電荷，必與膠質中膠質離子之電荷相反。如普通酸類物之水溶液中，發生帶陽電荷之氫離子，此種離子與帶陰電荷之膠質離子中和後，而使沉澱。在鹽基物之水溶液中，常發生氫氧陰離子，此種離子即與帶陽電荷之膠粒相中和。若膠液被普通鹽類物所沉澱，則沉澱之膠凝體中必含有此鹽類物中之一元素。如膠液中之膠粒為陰電荷，則鹽類物中之金屬元素蓄貯在膠凝體中，反之，若膠質為陽電荷，則膠凝體中即含有鹽類物之陰電荷根

(Radical)。

膠凝體中含有金屬時，則此金屬物之除去，較為困難。普通水溶液亦不易洗去，非用一種鹽類物洗之，而此鹽類中之金屬能與欲除去之金屬相替代。如硫化砷 As_2S_3 在純水中之膠液，用氯化鋇使膠粒沉澱，則在膠凝體中即含有鋇之金屬物。若用氯化銨溶液洗此沉澱物時，則鋇即與銨互相替代而引出。

電解質對於膠質溶液之沉澱能力，第一與電解質溶液中之沉澱離子濃度有關。此種沉澱離子，即中和膠液中膠質離子之離子是也。第二與沉澱離子之原子價之大小成比例。原子價大之沉澱離子其對於膠液之沉澱力量為大。反之則小。

B. 有機分子親液膠質

(1) 如將鹼族元素之電解質($NaCl$, Na_2SO_4)，注入有機分子親液膠質中，則需大量電解質方有凝結現象。反之，在上述胞粒膠液中，只需極少量之電解質，即生凝結。故在有機分子膠質液中之凝結，只是一種膠液之去水現象。同時所生之膠凝體，亦為一種可逆性膠凝體。

(2) 若所用之電解質為一種重金屬元素所化合成之鹽類，則可用較少量之電解質即能生沉澱或結合現象。但所生之膠凝體常為一種不可逆膠凝體。

除上述外，尚有下列四種關係。

a. 若將電解質溶液注入膠液，則需少量，即能使膠液之粒子凝結而沉澱。反之，若將膠液注入電解質溶液時，則需較多量之電解質方能使膠液凝結而沉澱。

b. 注入電解質溶液於膠液時，其速度之快慢亦極有關係。若將電解質溶液徐徐傾入膠液中，則膠液之沉澱現象亦較難發生。否則，膠液極易起凝結。

c. 普通膠液加入電解質後，其膠液之沉澱亦甚緩慢。約數日後，方能沉澱完畢。若欲加快沉澱時間，則需加較多量之電解質。

d. 用同量之硝酸鈉，即可使任何濃度之氫氧化鐵膠粒沉澱。若用硫酸銅溶液時，則所用硫酸銅之量與氫氧化鐵膠液之濃度成正比。反之，如用硫酸銅溶液與銀之膠液相作用時，則所用硫酸銅之量與銀膠液之濃度成反比。故使膠液沉澱所用電解質之量，及膠液之濃度無一定關係。

11. 膠質溶液與非電解質溶液

A. 不穩定膠質液

不穩定膠質液即普通之胞粒膠液，其與非電解質作用後之結果如何，極難預測。如普通金屬（銀、金、鉍）膠液加入酒精後，即生沉澱。又如氫氧化鉻之膠液，加入葡萄糖溶液後，更呈安定狀態。

B. 穩定膠質液

穩定膠質液者，即天然有機分子所成之親液膠質液。欲此種生沉澱，則需加入之非電解質有極大之吸水能力。如酒精、丙酮，能使純膠、蛋白質糊精等之膠液生沉澱作用，但此種現象乃一種簡單之去水現象，同時所成之膠凝體，亦為可逆性膠凝體。

12. 膠質溶液與膠質溶液

膠質溶液與膠質溶液作用後所生之現象，在醫學上及生理學上觀之，極為重要。因普通皮膚上之注射液為數極多，其中大部之注射液，乃用膠質體所製成之膠液注射劑，其他如蛇類所射出之毒液，亦為一種膠狀液。此種注射物射入後，即與膠質血液發生一種幸或不幸之結果。幸者，注射後能治病，不幸者，反起一種不良之結果。

目前將二種不同膠液互相混合後所生之結果如何，亦尚無一定規則，有時二種不同之膠液混合後，方發生任何顯著變化，有時則生一部或全部之沉澱現象。但照一般實驗之結果，得下列之說明。

A. 二種混合膠液皆為不穩定膠液

若將二種帶同電荷之電粒膠液相混合後，不能發生沉澱現

象。反之，若此二種膠液所帶之電荷為不同電荷時，則即生沉澱。欲二種不同性之膠液發生沉澱，則對於膠液之濃度亦有關係，同時，若已沉澱之膠質，如加大量膠液後，亦能使膠凝體消滅。

B. 二種混合膠液皆為穩定膠液

在此種穩定膠液互相混合後，如二膠質為同性時，則不生沉澱。反之，若為異性時，則在相當濃度之下，即生沉澱。如帶陽電荷之純膠與帶陰電荷之鞣質（tannin）相混合後，即生沉澱。若將帶陽電荷之純膠除去電荷，使成中性膠液，則與鞣質作用後，亦不發生沉澱。再加極少量之酸於純膠膠液中，則又能與鞣質生沉澱，因純膠又變為帶陽電荷之膠質。

C. 一為穩定膠液一為不穩定膠液

在此種情形之下，穩定膠質能減少不穩定膠液之不穩定，或稱保護此種不穩定膠液。故前者穩定膠液，曰保護膠液。如純膠蛋白質及阿刺伯膠之膠液，能保護一般無機人工膠液之穩定。故稱此種保護作用之膠液，曰保護膠液。又如吾國製墨，以膠加於油煙，此乃用親水膠質之膠液，以防顏料之凝結者也。

親水膠液之保護作用，亦因膠質之種類而異。齊克蒙第（Zsigmondy）氏，於純粹金膠液之10cc.中，加以保護膠液，更加

以 1cc. 之 10% 食鹽溶液，可防止其赤色金溶體變為紫色。此時可防止變色之保護膠質，其所需之最小 milligram 數，齊氏稱之為金數 (nombre d'or) 或將金數之定義如下說明，較更為明白。齊克蒙第氏，曾取 10cc. 之膠金溶體 (每升含金 0.05 至 0.06 克) 為標準，將各種保護膠質 (如牛膠，蛋白質等)，用食鹽之溶液 (10%) 1cc. 加入。此法由保護膠質所能阻止 10cc. 之膠金液由紅變藍之膠結現象之分量，即名為此保護膠質之金數。亦為膠質化學上通用之一種單位。

茲就 阿斯特瓦德氏 所測定之金數。舉其數例如表 3。

表 3

保護膠質	金數
純膠	0.005—0.01
魚膠	0.01—0.02
酪質 (caseine)	0.01
卵白球質	0.02—0.05
阿刺伯樹膠	0.5—4.00
糊精	6—20
小麥澱粉	5.00—11
蔗糖	8

此種膠液非但有保護作用，但亦能使不可逆之膠質變為可逆膠質。如普通金屬膠溶體為一種不可逆膠質，即將此種膠液熱乾後，不能再成膠液。但若加少量純膠或蛋白質於此種膠液

中，則熱乾後或凝結後，亦能再成膠液。此種性質在製造藥品時常用之。

第六章 界面及界面張力

普通流體及氣體之界面間，發生一種界面能 (energie superficielle)。同時界面之存在亦隨處有之。鐵，巖石等固體係由結晶粒構成，此等結晶粒之周圍各有界面，即如空氣與水等勻質流體中，亦有界面之存在。要之，界面可存在於氣體液體與固體之各內部。且亦存在於氣體與液體、氣體與固體、液體與液體、液體與固體及固體與固體等之相互接觸面間。

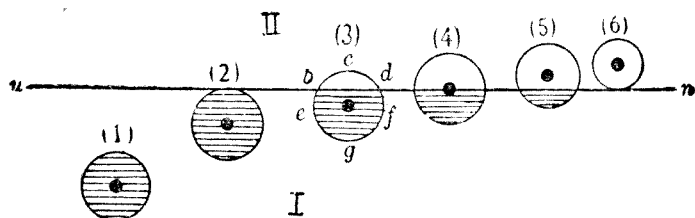
此等界面未必盡屬於膠質之領域，但在膠質分散系中，界面能甚重要。蓋分散質之表面極大，其與分散媒間之界面亦極大，故界面能占膠質分散系之能量之大部分。

本章就膠質分散系內之界面現象論之，但同時對於一般之界面，亦略為述及以明其基礎

1. 表面張力之解說

表面張力普通存在於氣體及液體之界面上，此氣體即為液體之飽和蒸氣或空氣。如第十二圖所示 黑點 a 示液體之分子互相牽引，此牽引力以分子為中心而作用於各方向上。今以牽

引球表示牽引力之有效範圍，如圖所示附有影線之圓，而牽引

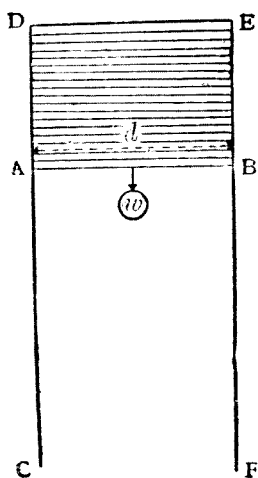


第 十 二 圖

球以外，可視為無牽引力之存在。令設 nn 為界面，即其下方 I 為液體，上方 II 為氣體。液體中某分子 (1) 牽引其周圍所均布之分子，故各方面皆為同一大小之力所牽引而保持平衡。今設某分子達於 (3) 之位置，此時氣體 II 中有與液體相同之分子成為蒸氣。但其數，較液體 I 中所有者為少。因之 egf 弧處之分子牽引力，較同大之 bcd 弧處所有者為大。故分子 a 被拉向於液體 I 內，此牽引力稱曰內部壓力。

分子愈接近於液面時，內部壓力愈大。在液面位置 (4) 處時，此內部壓力當為最大。分子由 (2) 移於 (3)、(4) 等位置時，必須抗內部壓力而做功。反之，分子由 (4) 移於 (3)、(2) 等位置時，即放出與上同量之功於外部。故分子之位能由 (2)、(3)，而至於 (4)，漸次增大。但據魯斜斗里 (de Chatelier) 定律，凡物體自然放置時，有移向於位能較小處之傾向。如上述之

例，則液面分子欲移向液體內部而離開液面，即液面分子欲減小而有縮小液面面積之傾向。因此結果，液體表面受其切線方向之力所作用，而有縮小其表面之傾向。此力稱曰液體及氣體間之界面張力 (tension interfaciale)。但二相中之一者為氣體時，則他相與氣體之界面，普通稱曰表面。故此時之界面張力，一般稱曰表面張力 (tension superficielle)。表面張力之存在更可解說如下。以銅絲彎成 CDEF 之形，如第十三圖，其上置一



直線形之 AB 銅絲而作成 ADEB 之液膜。設 AB 不受摩擦力等之作用而自可自由移動。則 AB 因液體膜之收縮力，被拉向上方。若加他力於 AB 下方以與此表面張力相平衡，則膜不伸縮而靜止，此膜之收縮力，即為表面張力，設以 σ 表示之，其反對方向相平衡之力，設為 F，AB 之長設為 d，因膜有表裏二面，故表面張力所作用之長為 2d，故作用於單位長度上之表面張力為

$$\sigma = \frac{F}{2d}$$

第十三圖

與表面張力相平衡之力，若以 AB 銅絲及法碼之重量 W 表示之。則作用於單位長度上之表面張力，可以測定。其單位以

達因(dyne)表示。

今將數種物質之表面張力，作一比較。

表 4

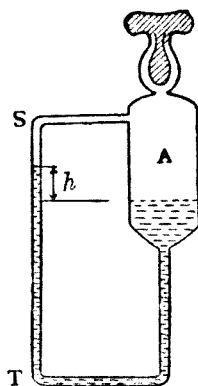
物 質	表面張力： σ dyne/cm.
水	72.53
丙 酮	23.35
酒 精	22
茶	29.38
橄 欖 油	35.4
水 銀	49)

2. 表面張力之測定

表面張力之測定法，有下述三種。

毛細管液面上升法 第十四圖上，A 管之直徑至少為三厘米，以使其液體面為水平。其下端與直立之毛細管 ST 相通，上升之液高 h ，即於該毛細管內測定之。設毛細管之半徑為 r ，液之密度為 d ，重力加速度為 g ，表面張力為 σ ，則

$$\sigma = \frac{1}{2} r h d g \quad \text{dyne/cm}$$



第 十 四 圖

但假定液體與管壁間，所成之接觸角爲 0° 。

除上法外，尚有滴下法 (methode de la goutte) 及液膜法 (methode par arrachement) 二種。

若將二種純粹液體相混合後，則此混合液之表面張力之值，在此二種液體表面張力值之間。若溫度增加時，則純粹液體之表面張力減少。

3. 真溶液及膠質液之表面張力

在普通純粹液體中，其液體常發生縮小液面面積之傾向。此種減小面積之傾向，亦即液體表面能減少之一種現象也。若假定此種現象仍存在於真溶液及膠質液中，則真溶液及膠質液之液面縮小時，即表面能之減小，亦即表面張力之減小。但此表面張力之減小與其濃度有關。今舉上述現象之二例如下。

(1) 用肥皂溶液所吹成之肥皂水泡，安置一處。同時不使水泡脫離吹泡之管子。則水泡之容積立刻減小，此亦即液面面積減小之現象。此種液面面積減小之結果，即液體表面能減少是也。

(2) 今假設液體之表面面積不可減小，則可分二種情形而分述之。

a. 溶解質減小溶劑之表面張力 若欲溶解質減小溶劑之表面張力，亦即表面能減小至最大值時，則溶解質須集中在液

體之表面層內。

b. 溶解質增加溶劑之表面張力 若欲溶解質增加溶劑之表面張力或表面能時，則需減少溶解質在液體表面層內之濃度。

因上述之結果，故有吉勃(Gibbs)氏定理如下。

物質溶解在溶劑中而減小溶劑之表面張力時，則此種溶解質，必集中在液體表面層內。

物質溶解在溶劑中而增加溶劑之表面張力時，則此種溶解質在液體表面層內之濃度必減小。

如普通有機酸溶液，酒精及醚等，皆屬第一種物質。若某物質溶解在水中時，則水之表面張力值立刻減小，同時溶解質亦多集中在水溶液之表面層內。例如將油酸鈉鹽，(oleate de Na) 加入水中，使成 2N/1000 之水溶液。則水之表面張力值即由 75 減至 23.5。

在某種膠液中，則溶解質集中在液體表面之現象，更為顯著。同時，能生一種如膠凝體狀之薄膜，如普通染料之溶液中，常生此種現象。

在上述第二種物質，則溶解質在液體表面層內之變化亦甚小。因此表面張力之增加亦甚小，如一克分子量之食鹽水溶液只能增加水之表面張力 1.72。此時在表面層內食鹽濃度之變化為每平方米減少 24 mgr，故其減少量極小。

膠質溶液之表面張力與液體或真溶液之表面張力有多數之共通性質。但膠質溶液內，除溶液表面上表面張力之外，分散質粒子與分散媒之接觸界面上之張力，亦甚重要。此界面張力與存在於大形物質間接觸面上之界面張力，其性質相同。因分散粒甚小，其全界面極大，故膠質分散系中之全界面張力對於游離能之影響甚大。凡分散粒凝集時，其界面可減小，因之欲減小系之全游離能時，常有凝集之傾向。此亦為使膠質溶液，成為不安定之一原因也。

第七章 吸 着

1. 吸着與吸收

吸着(adsorption)這名詞，乃由傅勞因特里(Freundlick)氏所創，吸着作用亦為普通常見之一種現象。如二種荷電不同之膠質混和，能起沉澱。生成物之性質，當然隨膠質之分量及濃度之差異而變遷。昔時每認此種沉澱物為化合物，例如膠質之金與膠質錫酸互起之沉澱，稱之曰加西阿斯氏紫色(Cassius purple)。學者從前均主張為金錫之化合物。直至近年，方知並非一種正式之化合物，齊克蒙第氏稱此為二者吸着之一種現象。

吸着作用與普通之吸收不同，吸收作用者，乃一物質消失在另一物中之一種化合現象。如水吸收二氧化碳，氫氧化鉀之水溶液吸收二氧化碳，氯化銀吸收氨氣等是也。

吸着作用者，乃如一種氣體附着在某種固體上或液體上之一種現象。同時，此二種物質互相附着後，不發生任何化學作用，亦非普通之互相溶解也。如氯化銀不能吸着氨氣，硫酸不能吸着水分。因此二種作用為吸收現象。二物互相有化學作用，故

絕對與吸着現象不同。反之，如炭吸着亞硫酸 (H_2SO_3) 氣，是一種吸着作用。因亞硫酸氣與炭混合後，亞硫酸氣之體積逐漸減少，而炭則吸着亞硫酸氣。但炭與亞硫酸氣無化學作用，亦不能生新物質，故稱曰吸着現象。此亦並非為一種普通之溶解，因炭為固體物。又如一般骨炭亦能吸着染料等物。

故吸着作用亦可視為二相間物質分布在表面，而不起化學作用之一種結合現象。

2. 吸着之普通規則

吸着作用，有下列特性。

(1) 若將吸着劑與相同分量之吸着物相混和。則第一次被吸着物之量為多，而亦為吸着劑最有效之吸着。

(2) 若在吸着物之溶液內，加入相當量之吸着劑時，則淡溶液被吸着劑吸着之量，較濃溶液被吸着劑吸着之量為甚。

(3) 若吸着物已被吸着劑吸着後，祇用洗濯法洗之，則極難除去。

(4) 若將吸着劑與吸着物之溶液混和後，則吸着劑即吸着溶液中之吸着物。但吸着劑中吸着物濃度之變化，較溶液中吸着物濃度之變化為慢。若此二者之相差愈大時，則吸着作用也愈激烈。

總之，吸着作用具一種特別之性質，此種性質與吸着劑及

吸着物之本性極有密切關係。若二相之接觸面愈大時，則吸着作用也愈大。

3. 各式吸着現象

今將各種不同相之吸着，分述如下。

- (1) 固體上液體真液溶或膠質溶液之吸着。
- (2) 液體與液體之分隔面上之吸着。
- (3) 固體上氣體之吸着。

A. 固體上液體真溶液或膠質溶液之吸着

今將固體上液體真溶液之吸着，及固體上膠質溶液之吸着，分別詳述之。

a. 固體上液體真溶液之吸着 吉勃氏（1876年）曾發表關於吸着之學說如下，凡降低液體界面張力之物質入於該液體時，其界面即濃縮。換言之，因界面濃度之增加而減少界面能，降低其界面張力。反之，增高液體界面張力之物質，加入於該液體時，則界面之濃度減小，而液體內部之濃度增大。普通界面濃度之增加，為正吸着，或稱吸着。而界面濃度之減小為負吸着。

溶解質被固體吸着體所吸着之量，與吸着劑之表面有關。若用同一重量之吸着劑與同一容積之吸着物溶液相作用，則吸着物被吸着劑所吸着之量，與吸着物溶解在溶液中之單位表面

積成比例。單位表面積 (surface spécifique) 者，即某物質之表面積與其體積之比。若用公式示之，則如下。

$$\frac{S}{V} = \text{單位表面積}$$

S 為物質之表面積，V 為物質之體積。

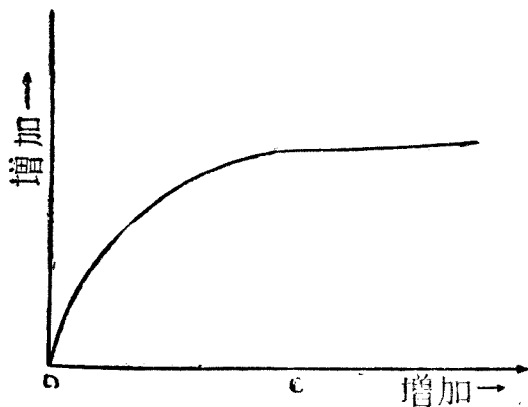
某物質之單位表面積之值與其分割度同時增加。欲使吸着物溶液在吸着劑之表面上有極大之吸着時，則需使吸着物之單位表面積有最大之值。故吾人可使吸着物成極小粉末，則其單位表面積也增加不少。同時，如一般多孔之物及纖維物質，皆有極好之吸着現象。

b. 吸着公式 吸着現象有其平衡點。或曰吸着現象可視為一種可逆反應。若將一定體積之溶液與一已知單位表面積之吸着劑互相攪拌，則經過相當時間之攪拌後，其吸着作用成一平衡狀態。若再加入一定體積之純粹溶劑後，同時，再攪拌之，則此平衡狀態，即行破壞。而被吸着劑所吸着之吸着物之濃度，亦行減少至另一平衡點。此平衡點與新溶液之濃度有關。故傅勞因特里氏就一定溫度時，某固體吸着劑之吸着量 x 與其吸着物溶液之濃度，舉出關係式如下：

$$\frac{x}{m} = ac^{\frac{1}{n}}$$

式中 x 為物質被吸着之分量， m 為吸着劑之用量， c 為濃度， a 及 $\frac{1}{n}$ 為比例常數。此種常數，在同一吸着劑及同一溶劑

時，其值不變。若物質不同時，常數亦變更，式中 $\frac{1}{n}$ 之值，常在0.1—0.6二數之間，若將吸着劑變更時，則式中a之值，亦有極大之變更。若將此公式用坐標表示，則如第十五圖所示。橫坐標示c之值，縱坐標示 $\frac{x}{m}$ 之值。此曲線為拋物線形，此式亦稱傅勞因特里氏吸着等溫式(Isotherme d' adsorption)。



第 十 五 圖

傅勞因特里氏之吸着曲線為拋物線。若以此為吸着之基本曲線，則某反應之是否為吸着，可作其濃度與結合量之曲線。由該曲線之是否為拋物線，以判別之。

傅勞因特里氏之式，可應用於各種吸着。但是否可真實表

示吸着之根本法則，則屬疑問。然傅氏之式可作實際上用爲吸着之最簡式。

傅氏之式對於溫度無關係。但此乃表示一定溫度時，種種溶液之濃度與吸着量之關係。如用木炭自乙酸之水溶液中吸着乙酸時。則乙酸水溶液之濃度，對於吸着量之關係，如表 5 所示。

表 5 用木炭時乙酸之吸着

乙酸濃度 C_s	乙酸吸着量 $\frac{x}{m}$ g.
g./cc H_2O	g./g 炭
0.0181	0.467
0.0309	0.624
0.0616	0.901
0.1259	1.110
0.187	2.480
2.7850	3.760

極淡色溶液，可用吸着劑，以使之完全脫色。但濃色溶液則雖用多量吸着劑，亦不過稍稍脫色而已，此可由事實以證明之。

吸着隨溫度之上升而減少，其原因在於吸着之發熱反應。例如用木炭自乙酸之水溶液，吸着乙酸時。如溫度上升，吸着量 $\frac{x}{m}$ 減少。如表 6 所示。

表 6 木炭對乙酸之吸着

溫度 C°	$\frac{x}{m}$ (乙酸)
0	1.150
30	0.728
94	0.463

c. 固體上膠質溶液之吸着 欲研究固體上膠質溶液之吸着，則需先觀察膠質溶液之本身有無吸着作用。換言之，即在膠液中，膠粒有無吸着能力。故今就膠質之分類而分別討論之。

(1) 人工綜合膠質 如亞鐵氰化銅($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)之膠質液，其亞鐵氰化銅胞粒之中常含有黃血鹽。此種黃血鹽乃來自胞粒間之液體中，故此種膠液之本身內已有吸着現象存在。同樣，如氫氧化鐵之膠質胞粒間，亦含有氯化鐵。此種吸着雖屬一種非正式之吸着，但如黃血鹽分布在胞粒中，及胞粒間液體中，或如氯化鐵分布在胞粒中，及胞粒間液體中，皆有其平衡點。故此種雜質(黃血鹽及氯化鐵等)，吸着在胞粒中，乃為一種假吸着現象(pseudo-adsorption)。因此種平衡為不可逆反應。如黃血鹽附着在亞鐵氰化銅胞粒之間，亦為不可逆反應。否則，若將胞粒間液體除去時，此種雜質亦應除去，但由實驗證明，此種雜質不能除去，故為不可逆反應。

(2) 天然膠質 在天然膠質液中，此種吸着現象亦在天然

膠粒之表面上自行顯露。如澱粉之膠液中，加入碘液後，則澱粉膠粒上即吸着碘素。

(3)保護膠質 在前章中，已述及一種大粒膠質（如純膠、蛋白質、阿刺伯膠等）能保護一種微粒膠質。此種保護現象，亦為一種吸着作用。因此種大粒膠質吸着在微粒膠質表面上而成膜狀物，此種膜狀物，即能阻止微粒間之互相接合。

(4)膠質與電解質 膠液與電解質混合後，則電解質使膠液沉澱為膠凝體。若膠液為帶陰電荷之膠質時，則所生膠凝體能吸着電解質之金屬物，反之，若膠質為帶陽電荷之膠液時，則所生之膠凝體，吸着電解質之酸根。但此種膠凝體吸着電解質，為一種不可逆吸着現象。故稱曰假吸着。

以上所述，為膠液內之吸着現象。今若將某種有大表面之固體物，如粉狀或多孔之物與膠質溶液相混後，則吸着現象立即發生。同時，若此種吸着為可逆反應時，則稱曰真吸着(adsorption vrai)。反之，若為不可逆反應時，則稱曰假吸着(pseudo-adsorption)。此種可逆或不可逆之吸着，全依膠質之解散度而定。

若膠質有甚強之解散度，亦即極細之分散時，則所生之吸着為可逆而有平衡之真吸着。反之，若膠質之解散度不甚大時，則有不可逆之假吸着。

如棉花吸着染料物質，乃屬上述不可逆假吸着之一最好例

子。因此種染料爲一種天然膠質體，在低溫度時，此種染料不能吸着在棉花之纖維素表面上。但若在溫水中，或在高溫度時，則此種膠質即能與棉花纖維素起吸着作用。由實驗結果，普通染色曲線多爲吸着等溫曲線。且吸着不但起於纖維之表面，纖維溼潤於染色缸中時，染料即滲透於纖維中而被吸着於胞粒之周圍。但纖維與染料之性或電荷，當然對於吸着有重大影響。

故着色之原理，即將色素水溶液成膠質狀，而加入其他凝膠質狀之固體吸着劑。如上述之棉花，若不加電解質於此種色素膠液中時，則能加強此種色素之解散度。既有強大之分散膠質時，則與固體吸着劑所生之吸着作用爲一種平衡現象。故固體吸着劑不能吸盡染料缸中之色素。反之，若在此種染料膠液中加入某種電解質後，則染料膠粒之分散度可減少。故染料缸中之色素可完全被固體吸着劑所吸着。此種現象在纖維工業上應用甚廣。

B. 液體與液體之分隔面上之吸着

液體與液體之分隔面上之吸着現象，可分述如下。

a. 二不相混和液體面上之吸着 若將一物，加入二不相混和之液體中（如水與油爲不相混和液體）時，則此物質即分散在此二不相混和之液體中。同時加入物質在此二種液體中濃度之比爲一常數。此常數不因加入物質之多少而變更，若用公式表

示，則如下。

$$\frac{C_1}{C_2} = K \text{ (常數)}$$

吾人稱此常數，曰均分係數 (coefficient de partage)。此定律需物質在二液中有不變之分子量。

b. 電解質在水及不電離液體面上之吸着 若將某種電解質均分在水及一種不電離之液體中(如醚等)。假定 C_1 為電解質在水中之濃度， α 為其在水中之電離度， C_2 為其在醚中之濃度，在此種情形之下，上述之均分係數定律，只能適用於在水中不電離之分子。故不電離之電解質在水中之濃度為

$$C_1(1 - \alpha)$$

上述公式即可寫作如下。

$$\frac{C_1}{C_1(1 - \alpha)} = K$$

故若將電解質溶解在大量水中，使成一極淡之溶液。同時使電解質完全電離，將此電解質之淡溶液與某種不電離液體相混合後，則上述之電解質亦不能被此不電離液體吸取。雖然此種電解質，極能溶解在此不電離之液體中。如苦味酸(acide picrique)在甲苯(toluène)中之溶解度，較在水中之溶解度大八倍，但若將苦味酸十萬分之一之水溶液與甲苯混和後，則甲苯亦不能吸取水溶液中之苦味酸，如加入一無機強酸於苦味酸之水溶液中，則可減少苦味酸之電離度，在此情形之下，與甲苯混和後，

苦味酸即能被甲苯吸取。

c. 膠質溶解在水中及另一液體面上之吸着 若將膠質之水溶液與其他液體相混和後，則吸着現象在表面上更爲明顯。溶解在水中之分子，即集中在表面之面層上。若使此二種液體之分隔面積增加後，則吸着作用更爲易察而強大。如將大分子之染料溶解在水中，成一染料水溶液，將此染料水溶液放置在一試管中，同時加入相當量之三氯甲烷 (CHCl_3) 後，再靜置此混和液。過數小時後，染料亦能吸着在三氯甲烷之液體上而成一種平衡均分。但若將此混和液用力攪拌後，則可增加二液體間之分隔表面。故水中之染料，幾全被三氯甲烷所吸着。此種染料吸着在三氯甲烷與水所分隔之細粒表面上，同時三氯甲烷之細粒沉澱在混和液之管底。但此種吸着作用乃屬可逆吸着。因經過相當時間，染料即將與三氯甲烷之細粒表面上脫離吸着而再入水中，以成立一均分係數。

除上述之可逆吸着外，尚有不可逆吸着。如將蛋白質之水溶液與甲苯互相攪拌後，則蛋白質即吸着在甲苯之乳濁細粒表面上，此種吸着爲一種不可逆吸着作用。

C. 固體上氣體之吸着

固體上氣體之吸着，其實例甚多。工業上應用於混合氣體之分離溶劑蒸氣之收回等。此固體上氣體之吸着，因固體界面

上，游離能有減少傾向而起者。

普通固體具有大表面時，若與氣體混和後，即有吸着作用，此吸着作用，亦受下述公式之支配。

$$x = ap^{\frac{1}{n}}$$

x 爲吸着量，此種吸着量乃在單位重量吸着劑中所含有之吸着量也 p 爲吸着達平衡狀態後氣體之壓力， a 及 $\frac{1}{n}$ 爲比例常數，此種比例常數之值，隨溫度而變更。若溫度不變，則 $a, p, \frac{1}{n}$ 之值亦不變。若壓力增高時，吸着作用亦增大。溫度加大時，吸着作用反見減小。在吸着作用進行時，發生熱量。表 7 乃示一立方厘米之木炭吸着各種不同氣體時，在不同溫度所放出之熱量，及所吸着之氣體體積量。

表 7

氣 體	在 0° 時所吸着 氣體之體積	在 -18° 時所吸着 氣體之體積	發熱量 g-cal
氯	4 cc	135 cc.	9.3
氫	2 cc	15 cc.	2
氮	15 cc	155 cc.	25.5
氧	18 cc	230 cc	34

對於二種氣體相混合之氣體。苟單獨分離時，吸着量大者，其吸着量仍大。但其吸着量之比與各單獨分離時吸着量之比不

相同。吸着量大者之氣體，排除吸着量小者之氣體，而多被吸着。一般氣體混合物之吸着比，在相當溫度之範圍內不變化。但溫度極高或極低時，則吸着比有變化。尤於高溫時，自吸着以外，尚有化學上之結合現象發生焉。又極低溫度時，則接近於氣體之液化點，因之吸着比亦異。

吸着劑之吸着力，亦極易起銳敏之變化。有孔性之最大者，未必為最良之吸着劑。有同一面積者，毛細管孔較球形孔，其吸着效果大。吸着劑主要者有炭類、矽酸以及矽酸鹽類等。

第八章 乳濁液及懸濁液

乳濁液及懸濁液皆由分散質與分散媒相組合而成之分散系。但在此種乳濁液及懸濁液中，分散質粒子之大小超過 0.1μ ，故此種粒子較上述膠質分散系中之粒子為大，此種粒子之大小，亦即乳濁液及懸濁液，與膠質液分別之點。

乳濁液者，由二液相組合而成，故在乳濁液中，分散質與分散媒皆為液體，其一者分散於他者之中。乳濁液存在於自然界亦常生成於實驗室或工廠內。有時可以利用，有時亦極為化學操作上之障害。例如水中有土瀝青性之瀝青質或焦油分散時，其所成之乳濁液用於道路之鋪裝，或屋頂油毛氈之製造，而苯胺之蒸氣蒸餾時，所生之乳濁液，為製造上之妨害物也。

懸濁液者，由二不同相之分散質與分散媒組合而成，其分散質大多為固體狀之物質。

實際上乳濁液與懸濁液無詳細分別之點，如樹脂與水所組成之分散系，在不同溫度下視察時，可稱為乳濁液及懸濁液二種。

1. 乳濁液及懸濁液之性質

大概言之，則乳濁液及懸濁液之性質，與膠質溶液之性質相似。若分散質之粒子，愈近膠質粒子之大小時，則其性質更相似。

如乳濁液及懸濁液之粒子小於 4μ 時，則亦能察見布郎運動。

若乳濁液及懸濁液中之分散媒為一易電解之液體所成時，則在此種分散系中，亦有電泳現象發生。分散系中之細粒大多帶負電荷，故電泳時，向陽極移動。如油分散於水中之乳濁液，其油滴帶負電荷，電泳時向陽極移動。但此種分散系中細粒之帶電性亦隨分散媒之性質而變，如氧化鎳細粉，在純水或鹼性分散媒中時，為帶陰電荷之細粒。若用酸性水為分散媒時，則其細粒帶陽性電荷。

電解質與此種分散系之作用，好似電解質與膠質液之作用。因普通乳濁液及懸濁液中之細粒為帶負電荷，故對於酸之作用，較對於鹽基之作用更為顯著。若所用之酸，為具有大電離度時，則此種作用，更可增加不少。如陶土 (Kaolin) 溶液能被極淡之鹽酸溶液所沉澱。如以無機鹽類與乳濁液及懸濁液相作用時，則三價金屬鹽，較二價或一價金屬鹽之凝合力為大，此種凝合力即使乳濁液或懸濁液生沉澱現象之力量也。

加入穩固膠質於乳濁液或懸濁液時，則能保護此種乳濁液被電解質所沉澱，如純膠蛋白質等皆能保護。紅磷水懸濁液，被食鹽之沉澱。故一般脂肪質乳濁液被穩定膠質之保護，亦極重要。

2. 乳濁液及懸濁液之製備

(1) 乳濁液及懸濁液能用適當之機械分散法，或用攪拌裝置，在分散媒中以製造之。在此種分散媒中，可加入某種保護膠質，以使分散系安定。例如以阿刺伯樹膠為安定劑所作成油之乳濁液，將樹膠粉末與植物油共同磨碎，加以少量之水，更繼續磨碎，最後再加以油而磨碎之，則可得安定之乳濁液。

普通用機械磨碎之粒子，其最大粒子為 1μ ，但此種機械磨碎器，常有危險發生。若用膠質磨機 (moulin colloïdogene)，則可生更細之粒子。欲製造乳濁液或懸濁液時，先將分散質成一種粗粒分散系，再將此種懸濁液與分散媒混合後，加入磨機之鐵製圓櫃內，此櫃內設一水平迴轉軸，軸周附有多數之翼，其上下更有固定之翼，迴轉翼及固定翼間僅留極小間隙。將乳濁液及分散媒同入於該機後，使迴轉軸每分鐘迴轉 10000 次。則此種撞擊能使分散質起極大之分離度，若加入保護膠質後，則分散工作更為便利。故此種膠質磨機在工業上之應用極大。

(2) 加入純水於分散質之溶液中，但此種溶解分散質之溶

液與水爲可混和之液體。如將水加入純膠之醇溶液中，則得純膠懸濁液。

(3) 用化學沉澱法製造。如將硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶液加入酸後，即成硫之懸濁液。

(4) 電弧分散法 如製造炭之懸濁液時，即應用電弧分散法。乃先將炭極浸入四氯甲烷(CCl_4)，三氯甲烷(CHCl_3)或苯液中。此種液體之溫度須極低，通電後，則作成電弧於液體中，故即生一紅棕色之懸濁液，同時，在液體中亦有固體沉澱物。此種炭之懸濁液，並非由電極而得，乃由分散媒之分解所成之炭之懸濁液。

3. 脂肪質及碳氫化合物之水乳濁液

在工業上脂肪質或碳氫化合物之水乳濁液，應用甚廣。故對此種乳濁液尤需詳細討論。

如吾人觀察脂肪質油，或碳氫化合物油之水乳濁液製造時，則有下列之不同現象發生。

先將脂肪油，或碳氫化合物礦物油與水互相攪拌，此時水爲乳濁液之分散媒，經過相當時間之攪拌後，油粒之分散度漸次增大。因此分散質與分散媒之表面接觸，亦隨之加大。但在此時，分散質與分散媒之接觸面之表面張力能減少此種分散系之分散度。故若將攪拌力停止後，亦即油粒分散度之原動力停止

後，則二液間之表面張力即行減少分散質之分散度，使分散質互相凝合而成一種凝合物質。故此種乳濁液為一種不穩定乳濁液，此種乳濁液之不穩性大概因此分散系中只含有二相所致。但無機潤滑油在蒸氣凝結水中所成之懸濁液，其性極穩定，故此種懸濁液雖為上述不穩定懸濁液之一種例外，但其所以例外之原因，係由於此種乳濁液與膠質水溶體相似，因分散質粒子之大小與膠質粒子相近。同時，此種乳濁液之濃度極淡，故有布朗運動發生。此種油粒分散質吸着水中之氫氧離子，故帶負電荷，故此種乳濁液之穩定性乃因分散質粒子帶同性電荷之互拒力，較分散質與分散媒間之表面張力為大，故乳濁液不易凝合。

普通欲製造一穩固乳濁液時，需加入一第三因子 (facteur 或第三相) 此第三相之加入，純為安定乳濁液，故吾人稱此加入之第三相，曰乳化劑 (agent emulsif ou amulseier)。如石油與水不相混合，但可作成乳濁液，若僅將兩者混合振盪之，則不成乳濁液，於放置後，即分為二層。然加以少量之油酸鈉為乳化劑而振盪之，即呈乳狀之安定乳濁液。乳化劑性質之不同，可分為下述二種。

(1) 若乳化劑能溶解在水中。同時此種乳化劑能減小水與油二接觸面間之表面張力者，稱曰第一種乳化劑。此種乳化劑用於油分散於水中之乳濁液中。如鹼，肥皂，樹脂等皆屬此第一

種乳化劑。

(2)若乳化劑能溶解在油中，同時能減小油與水二接觸面間之表面張力者，稱曰第二種乳化劑。此種乳化劑用於水分散在油中之乳濁液中。如鎂、鈣、鋅等金屬之油酸肥皂，金屬之鹽基性硫酸鹽、碳酸鈣、磷酸鈣粉末，黏土等，皆屬此第二種乳化劑。

如溶解1%油酸鎂(oleate de Mg)，在苯中。則能分散90%之水分在苯中。此種分散系呈一厚膠凝體狀物質。

欲辨別乳化劑之種類，其法甚易。若乳化劑為第一種時則用水加入後，極易使之稀薄，同時此種淡乳濁液之導電率(conductibilité électrique)，與水之導電率相符合。在第二種乳化劑所造成之乳濁液中，不能用水使之稀薄，但能用油使之稀薄。同時其導電率較第一種乳化劑所製成之乳濁液為弱。

如用顯微鏡觀察乳濁液時，亦能辨別乳濁液之種類。但需在乳濁液中加入某種染料，此種染料，只能溶解在油液中。

4. 乳化劑在製造乳濁液時加入後之效果

乳化劑加入後，能使二液相面間之表面張力減小，同時使分散質易分割為小滴，如將苯及水互相混合而攪拌之。因此二液間之表面張力為35達因，俟攪拌停止後，苯粒自行凝合而分離。反之，若在此混合液中，加入少量之鹼肥皂以作為乳化劑

後。則鹼肥皂能減小二液相間之表面張力，故攪拌後，苯即分割為細粒滴。同時，其所成之乳濁液為穩定性乳濁液。

故在研究乳濁液時，需先測定二相間之界面張力，但此種測定甚為艱難。因乳化劑能溶解在分散媒或分散質中而成一種真溶液。同時，界面張力隨時間而變化，此種變化因二液體之互溶性而起。有時乳化劑在水中，成一種膠質分散系，故乳濁液中二液相界面即受此第二種影響，因乳化劑能集中在二分隔表面之中，此種集中，乃係一種吸着現象。

故欲測定乳濁液之表面張力時，當分別測定下列二種表面張力。

(1) 動的界面張力 此種動的界面張力者，乃將分散質與分散媒混合後，立刻測定二液間之表面張力也。

(2) 靜的界面張力 此種靜的界面張力者，乃將分散質與分散媒混合，使其成平衡狀態後而測定者也。

5. 乳濁液之應用

牛乳、橡皮、樹膠汁等乳濁液為天然產出者，但乳濁液亦可由人工製造而利用於諸方面，今舉數例如次：

(1) 蒸氣機中凝結水與無機潤滑油所成之乳濁液 在蒸氣機中凝結之水中含有少量之潤滑油，而成上述第一種乳濁液。此種乳濁液之性甚安定。但成此種乳濁液之凝結水不能再

供給汽鍋之用。欲將此凝結水中之礦物油除去，則須採用機械法、化學法、或電化學法三種。

機械法，即用碳酸鈣(CaCO_3)層以行濾過工作或用離心器。

化學法，乃在此水乳濁液中，加入一電解質，如硫酸鋁等，此種電解質之金屬原子價甚高，同時加碳酸鈉或氫氧化鈉後，即有一種氫氧化鋁沉澱物產生。此種沉澱物可吸取油滴。故將此混合液在木纖維或砂上行濾過後，即能除去凝結水中之油滴。

電化學法，乃用鐵或鋼為電極，同時加入氧化鐵而使油滴通電後凝結成一種紅色乳狀固體物質。

(2) 人造牛奶油(margarine) 天然牛奶油乃牛乳脂肪中之水成滴狀分散所作成之一種乳濁液，其中之脂肪約80%，水約10%。但此乳濁液乃由牛乳中分離牛奶油時，水被含藏於牛奶油中。次經捏和、壓榨、及混合等手續，使水被分散為微滴而成。

人造牛奶油為牛奶油之代用品。係以動物性脂肪，植物性脂肪、或植物油以代牛奶油中之牛乳脂肪。將此等油脂與牛乳，腐敗牛乳或水以共同製成乳濁液。牛乳用於上等之人造牛奶油，腐敗牛乳用以加特種風味於人造牛奶油中。市場上之人造牛奶油中有油之分散於水中，及水之分散於油中者。一般用牛乳酪質純膠等為乳化劑時，則成油之分散於水中之乳濁液。反之，若用氧化大豆油而得之膠狀油、椰子油脂、蠟脂等為乳化劑

時，則得水之分散於油中之乳濁液，若油之分散於水中之人造牛奶奶油即第一種乳濁液，反之，若水分散於油中之人造牛奶奶油，亦即第二種乳濁液。

(3) 水分在石油中所成之乳濁液 礦井中湧出之天然石油中，常含 1% 至 60% 之水分，此種水分與石油所組成之乳濁液，乃係第二種乳濁液。此種包含在石油中之大量水分，對於石油之運輸上，極感不便，同時，此大量水分能使運輸石油之水管及唧筒等變壞。此種水分在石油受蒸餾前，必需除去，故石油公司應先將此種水分全部去除。其去除之法，有下述數種。

(a) 加熱法 在某種情形下，單加熱即能使黏度減小而破壞此種乳濁液。

(b) 機械法 用超離心力分離器。

(c) 化學法 目前最流行者，即加電解質於此種乳濁液中，以使水粒之電荷與電解質所帶之電荷互相中和，則水粒即能自行分離。例如用氯化鐵為電解質時，則有極好之效果。

(d) 電力法 此法之原理，乃用一金屬器為電極，此金屬器中放置此種乳濁液。另一電極，乃以一數片平行之金屬圓板，放置在一絕緣柱上。此二電極間之交流電壓，約有一萬一千弗打。因之，乳濁液中之水滴受此高電壓後，即自行結合而分離。此外尚有用電泳現象而使帶陰電荷之水粒集中在陽極者。

(4) 糖果類 市上之朱古力糖等，為一種膠質系，係由蛋

白、澱粉、糊精、脂肪、蔗糖、香料、與水等所成。此等原料之混合物呈乳濁液狀態。煮沸而冷卻之，則呈團體狀態。法將牛奶油朱古力(chocolate)等分散於水中而作成乳濁液時，可用卵磷脂(lecithin)為乳化劑。卵磷脂為有機磷酸化合物，具有強大之乳化作用。且於營養上有充分之價值。此物最初發見於腦之組織中，其後更發見於蛋黃內，現在則自大豆中製取。此物為油溶性膠質，且對於水有極大親和力，故用為糖果類之乳化劑時，最為適當。



1.50