

對於 Bentonite 之初步研究

藍 夢 九

民國三十三年著者以英國獎學金，由農林部派赴英國劍橋大學研究，三十五年在劍橋 Cavendish 實驗室膠質化學部研究土壤膠質，蒙 Rideal 教授予以種種方便，并囑研究 Bentonite，惟研究之時間甚短，疏忽錯誤之處，尚希讀者惠予指正為幸。

Montmorillonite (Mg, CaO, K, Na) Al₂O₃ · 5 SiO₂ · 5 H₂O 土，為構成 Bentonite 之主要成分，可以代表土壤無機膠質吸持養分及供給養分於植物之機能，又可藉此而說明土壤之主要理化學性質。以 X-ray 分析 Bentonite，其所示之光帶，相當於 Montmorillonite 與石英適量之混合物，故由 Bentonite 試驗所得之結果，亦可以作研究土壤膠質性能之參考。

一、Bentonite 之分散

取 Bentonite 5 公分，漸次加水以充分分散之，最後作成 500 c.c. 之懸濁膠質液，靜置瓶中一星期後視之，見此分散系中由上而下漸次濁，最上層為清明之膠液，中間層為懸濁狀膠液，最下層為大形膠粒之聚集及尚未被充分分散者。分取此三層膠液分別測定其電位，最上層者為 138 m.v.，中層間者為 150 m.v.，最下層者為 121 m.v.。此因最上層含膠粒較少，或膠粒過度分散，不但膠粒吸着之離子完全解離，且含水膜極厚，離子遠離，膠核本身亦有和水解離現象，故電位較中間層低。中間層為充分分散之膠粒，膠粒吸着之離子解離後，由其解離度之大小尚保持距離膠核一定之距離與位置而包圍之，構成完整雙電層之胞粒 (Micell) 能充分表示其剩餘原子價之電荷，故電位最高。下層因尚含有未經分散之膠粒或膠粒羣，膠粒與膠粒之間無充分包圍膠粒之水與水膜，大形膠粒仍以固體面分子引力，保持其接觸與聚集，故電位最低。

二、Bentonite 之凝固

取 N. HCl 滴入各試管 0.1, 0.5, 2.0, 5.0 c.c. 加水使成同一 5 c.c. 之容積，各注入 2 c.c. 充分分散之 1% Bentonite 液，以觀察其凝固之情形，如下表：

對 2 c.c. 1% Bentonite 液加入 N. 鹽液 c.c.		凝 固 情 形		
		10 分鐘後	2 小時後	16 小時後
NaCl	0.2	不 凝 固	不 凝 固	不 凝 固
	0.5	全 上	全 上	上部液較清明下部液濁濁
	2.0	全 上	全 上	上部較多清明液下部較濁濁
	5.0	全 上	全 上	上部更多清明液下部液更濁濁
KCl	0.1	不 凝 固	不 凝 固	無變化
	0.5	稍 凝 固	稍 凝 固	全 上
	2.0	立刻較多凝固	在管中部呈清明液	全 上
	5.0	立刻更多凝固	全 上	全 上

CaCl ₂	0.1 0.5 2.0 5.0	立刻稍現凝固 全上 立刻稍多凝固 立刻更多凝固	無變化 全上 在管上部呈清明液 全上	上部現中清明液 上部較多清明液 上部更多清明液 上部最多清明液
MgCl ₂	0.1 0.5 2.0 5.0	立刻稍現凝固 較多凝固 更多凝固 最多凝固	無變化 全上 上部現少許清明液 全上	無變化 上部現少許清明液 全上 全上
FeCl ₂	0.1 0.5 2.0 5.0	立刻全部凝固 全上 全上 全上	無變化 全上 全上 全上	上部現少許清明液 上部現較多清明液 無變化 上部現少許清明液
AlCl ₃	0.1 0.5 2.0 5.0	立刻完全凝固 全上 全上 全上	無變化 全上 有清明液現於下部 有清明液現於中部	上部現少許清明液 全上 無變化 全上

觀上表實驗之結果，知對於Bentonite之凝固力，就陽離子言，以鋁鐵鎳銅為最強，其次為鎂鈣，其次為鉀，其次為鈉。以濃度言，濃度大者，凝固較速。凝固容積，以鋁鎳最大，次為鐵，次為鈣，次為鉀，鈉最小。加入電解質所以使膠質物凝固者，一因離子交換後生成新鹽質，比原膠質之解離度小，因解離度小，遂使滲入之膨脹水減少，而發生凝固。一因存在於液中之遊離電解質之影響，當加入電解質時，粒子與外液間之電位差降下，膠質物之離子電位減少，其活動減小，於是胞粒內之和水被膜變薄，遂發生凝固。使膠質物凝固之力，由加入電解質之濃度種類等而不同，濃度大，原子價大，及原子量大者，凝固力大。凝固容積之大小與凝固力之大小及新構成膠粒之大小相一致，而又由於凝固膠粒之和水度不同，使膠粒間有不同厚度之水膜，膠粒周圍之水膜厚者容積大，水膜薄者容積小。又凝固之初各膠粒之排列以及膠粒交換吸收之離子位置，俱不整齊，一時表現較大疎鬆之容積，但經時調整，遂漸趨於整齊排列，同時許多包圍粒子之水分子被交換吸收之離子排斥於外，於是膠質胞粒之體積縮小，析出沈澱物，而現出部分清明液於管之上部或中下部。當膠粒分散於水中時，一方面為各種解離離子構成雙電層，一方面為雙電層以外之水分子所包圍，同時又以其剩餘原子價之電荷與水中解離之離子相衝撞，而運動於各方向，所謂貝郎運動(Brownian Movement)或分子動作。及加入電解質，則膠粒解離離子與電解質解離離子進行交換，以減少其帶電量，若加入電解質增多，至消去其帶電量時，則貝郎運動停止，凝固現象發生。凝固之粒子，中央為原膠粒核，內層為被吸着之陽離子與陰離子，外層為電解質溶液解離之陰離子與陽離子，再外層為包圍之溶質及水分子，此時各層間皆保持其相互之平衡，溶液之PH即為此沉澱之等電點，或等電沉澱點。沉澱膠粒和水被膜之大小，由其吸着離子解離度之大小而不同。

三、Bentonite 經鹽液處理前後之粘度變化

用Ostwald氏之粘度計試驗1% Bentonite及前列各鹽液之粘度，平均 $AlCl_3 > Bentonite = FeCl_3 = CaCl_2 = MgCl_2 > KCl = NaCl$ 。以此各鹽液與1% Bentonite液混合後，再測其粘度，平均 $AlCl_3 > FeCl_3 > KCl > MgCl_2 = CaCl_2 = NaCl$ 。其中表示最大粘度時所加入之各液濃度為

$\frac{N}{2}$ NaCl, 2N. KCl, 2N. CaCl₂, $\frac{N}{2}$ MgCl₂, $\frac{N}{10}$ FeCl₃, $\frac{N}{2}$ AlCl₃, 最小粘度時所加入之各液濃度為 5N. NaCl, $\frac{N}{10}$ KCl, 5N. CaCl₂, $\frac{N}{10}$ MgCl₂, 5N. FeCl₃, 5N. AlCl₃。試驗膠質液之粘度，不但可以檢定凝固之程度，並可以檢定胞粒之構造，因膠液之粘度為分散系所佔容積之函數，其容積即指全體胞粒，亦即為全體膠質固形粒子與其和水被膜，而一般和水愈多者，即膠粒之水膜愈厚者，粘度愈大。當加入電解質時，隨膠質粒子電位之變化，其和水量亦同時發生變化，故粘度亦發生變化，其變化之程度，因膠粒所吸着存在離子之種類分量與加入電解質之種類濃度等而不同。土壤膠質之粘度與其吸着離子之和水量共同增加，凝固乃和水作用之激劇增進，故粘度亦激劇增加，但超過其最大粘度時，又受繼續加入溶液離子之影響，而降低膠粒吸着離子之解離度，和水量，因而粘度降低。又當激劇凝固時，液中所有之膠粒，非全為單分散系，而實為含有若干集合粒子羣之複分散系，以致實際粘度比理論者高。土壤膠質粘度依其種類而言，Na 膠質 > K 膠質 > Ca 膠質 > Mg 膠質 > Fe 膠質 > Al 膠質，此順序與各陽離子鹽類對膠質之凝固力適相反。

四、各種鹽液與 Bentonite 混合後電位之變遷

用白金甘汞電極及銳敏電流計，試驗各鹽液與 10c.c. 1% Bentonite 液混合後電位之變遷，同時用各鹽液與 10c.c. 水混合後而測定其電位，以資比較，其結果如下表：

對 10c.c. 1% Bentonite 與水加入之 N 鹽液 c.c. 數	各鹽液加水之電位 m.v.	各鹽液加 Bentonite 後之電位 m.v.	對 10c.c. 1% Bentonite 與水加入之 N 鹽液 c.c. 數	各鹽液加水之電位 m.v.	各鹽液加 Bentonite 後之電位 m.v.
NaCl 0.1	154.2	187.4	KCl 0.1	182.0	129.6
0.5	172.4	179.6	0.5	182.5	127.0
2.0	173.4	170.8	2.0	182.5	125.0
5.0	177.8	163.6	5.0	187.2	133.5
CaCl ₂ 0.1	171.8	106.7	MgCl ₂ 0.1	181.4	118.8
0.5	178.8	119.2	0.5	173.4	129.2
2.0	186.8	121.4	2.0	143.8	126.8
5.0	196.6	128.4	5.0	130.6	126.2
FeCl ₃ 0.1	566.8	467.8	AlCl ₃ 0.1	462.4	370.6
0.5	619.8	556.0	0.5	439.8	378.8
2.0	653.6	600.0	2.0	433.4	365.0
5.0	667.8	622.0	5.0	433.1	388.7

膠質粒子為兩層電氣所包圍，此兩層間之電位差，隨膠粒帶電量與其外側離子相反性之帶電量增加而增大，又隨兩層間距離增加而增大。膠質粒子之電位為粒子與其表面解離擴散之離子間之電位，即係膠粒面層與移動液中之離子間之電位差，隨膠粒飽和鹽基之種類，與加入電解質之種類濃度等而不同，一般原子價大者，或同一原子價而原子量大者，其電位小。又膠質胞粒之周圍有陰陽兩種離子存在，而與膠粒面反對性之離子常多未接近，以保持全體物質系之電氣的中和，故胞粒兩層間之電位差，又表示胞粒與外液間之電位差。未加入電解質時，胞粒與外液離子濃度之差最大，電位最高，當加入電解質則減少其間之濃度差，而電位因之降低，其降低之程度由加入電解質之濃

度及其原子價所支配。如加入電解質所含離子與膠質吸着離子不同種類時，則離子間發生交換，關係轉為複雜。由上表試驗成績，各鹽液與 Bentonite 液混合後，各鹽液之電位俱比原來降低，此因在溶液中之離子量多而其活動又遠比其在膠粒周圍者自由，各鹽液與 Bentonite 液混合後，鹽液離子一部分被 Bentonite 膠粒交換吸着控制，減少其離子量及其電離之程度，故致電位降低。

五、糊狀 Bentonite 之電位

用 Bentonite 加水成糊狀，以攪拌器攪拌之，在攪拌中繼續觀測其電位之變化，又攪拌後靜置之，隨靜置時間之延長，而測定其電位之變化，其結果如下：

繼續攪拌中測定 電位之時間	電 位 m.v.	繼續靜置中測定 電位之時間	電 位 m.v.
10 點半	47.5	3 點半	76.8
11 點半	61.0	4 點	100.8
12 點	65.2	4 點半	110.0
1 點	76.6	5 點	123.0
2 點	82.2	5 點半	158.0
2 點半	76.2	6 點	171.0
3 點	72.8	6 點半	160.0
3 點半	76.8	7 點	100.0

膠質物為連鎖性之練形構造，Bentonite 於糊狀中現表此性質最明。當靜止時間延長，則漸次調整其離子間與分子間之排列，構成所謂四面體之六角形聚合物以表現其一致性之剩餘原子價之電量，故隨靜置時間之延長而電位漸次增高且達一定高度而止。由靜止狀態而攪拌之時，突然破壞其整齊結構，使許多粒子之電量，在紛亂中歸於相互抵消，故表現電位驟然降低甚鉅，但隨有規律之攪拌時間延長，因分子間之互相吸引，而又漸次形成另一整齊之四面體線形結構聚合，重新表現其一致性之剩餘原子價電量以漸次增高其電位，至達其一定高度而止。今如以靜止時之電位為靜態膠質電位，攪拌時之電位為動態膠質電位，則靜態膠質電位一般皆比動態膠質電位高。

六、Bentonite 凝固後沉澱與溶液之電位

用 10c.c. 1% Bentonite 分別加 N. KCl 2.5c.c., 5c.c., 10c.c., 待其發生凝固，過夜後，比較其沉澱之容積約 7c.c., 8c.c., 10c.c., 凝固團粒大者沉澱速，容積亦較大，加水稀釋之，粒子團不被分散。今分別測定其沉澱物與其上層溶液之電位，結果如下表：

10c.c. 1% Bentonite 加 入之 N. KCl c.c.	凝固後沉澱與溶液之電位 m.v.	
	上 部 澄 液	下 部 沉 澱
2.5	14.0	26.0
5	79.0	51.0
10	13.0	11.0

加電解質於膠粒懸濁液，膠粒之吸着離子與電解質離子交換，若電解質離子之電離度比原膠粒吸着離子之電離度強，則表示沉澱之電位比上層液高，繼續增加電解質之濃度時，膠粒更交換吸着多量之電解離子，但超過膠粒吸着飽和之濃度後，則膠粒吸着離子之電離被其壓低，即降低其電位，濃度更增，電解質本身之解離亦被壓低。

用 N. KCl, $\frac{N}{18}$ KCl, $\frac{N}{100}$ KCl 及 $\frac{N}{1000}$ KCl 液各 2c.c., 加入 10c.c. 1% Bentonite 液內, 待凝固發生後, 分別測定上層澄液與下層沉澱之氯離子濃度, 知液中氯離子濃度隨 KCl 濃度增加而增加, 沉澱中氯離子濃度隨 KCl 濃度增加而減少。此因液中氯離子增加, 使膠粒吸着氯離子之解離度減小故也。

以 10c.c. 1% Bentonite 加 2c.c. N. HCl, 待其發生凝固後, 用遠心分離器使凝固物沉降於底, 分別測定其上下層電位, 上層為 384 m.v. 下層為 354 m.v. 同時測定 N. HCl 之電位為 344 m.v. 1% Bentonite 之電位為 156 m.v.。此因兩液混合後, Bentonite 交換吸收解離度較大之 Cl 離子, 以增高其電位, 并因吸收較多之 Cl 離子使上層液中 H 離子加多, 表現比 N. HCl 更高之電位。

取電位 150 m.v. 之 1% Bentonite 膠液徐徐滴入 3c.c. N. AlCl₃ 液內, 使該液原來之電位 210.5 m.v. 降低至 200.0 m.v. 而發生凝固, 此時凝固沉澱中之電位為 187.0 m.v., 溶液為 200.0 m.v.。

用 0.1 N. NaCl 滴入 1% Bentonite 中, 初電位突然變高, 但隨 0.1 N. NaCl 之繼續滴入, 而電位遞次變低, 惟結果仍比 1% Bentonite 電位高。

七、Bentonite 及其凝固物之電泳

用 1% Bentonite 加水稀釋成 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001%, 又用 0.1% Bentonite 加入各鹽液, 分別置限外顯微鏡下之電泳測定管中, 以一一測定各膠粒之電泳速度, 及其電位差, 如下表:

Bentonite %	膠粒之電泳速度 $\mu/\text{sec}/\text{v}/\text{cm}$	膠粒之電位差 m.v.	0.1% Bentonite 10c.c. 加各鹽液	膠粒之電泳速度 $\mu/\text{Sec}/\text{v}/\text{cm}$	膠粒之電位差 m.v.
1	3.8	55.5	N.KCl 0.1c.c.	2.0	29.2
0.1	3.4	49.6	0.2	2.1	30.7
0.01	3.2	46.7	0.5	1.9	27.7
0.001	3.0	43.8	NFeCl ₃ 0.2c.c.	3.3	48.2
0.0001	3.6	42.4	NAI ₃ 0.2c.c.	2.0	29.2

Bentonite 膠粒之電泳速度及其電位差, 隨濃度減小而漸次降低, 其與鹽液混合後, 由離子吸收交換之結果, 一般電泳速度與電位差降低, 故發生凝固而沉澱。表中加下 FeCl₃ 液後, 電位差反而增高者, 因鐵離子之鹽基性極弱, 而氯離子之酸性持強也。

又另一試驗, 將施與之外電力關閉, 即不通電流時, Bentonite 膠粒自動趨於陽極, 而 Bentonite + KCl 之膠粒不向任何極移動, Bentonite + FeCl₃ 與 Bentonite + AlCl₃ 之膠粒則向陰極移動。由此知 Bentonite 為陰性膠質, 加入 KCl 液後則變為中性膠質, 加入 FeCl₃ 與 AlCl₃ 液後, 則變為陽性膠質矣。

八、限外顯微鏡下膠粒形態

在測定各膠粒電泳速度時, 可以通適當之電流使膠粒停於電泳管中而觀察之, 即僅通 42Volt 之電流時, Bentonite 膠粒之移動入於停止狀態, 通 20 Volt 時, Bentonite + FeCl₃ 之膠粒移動

入於停止狀態，通15Volt時 Bentonite + AlCl₃ 之膠粒移動入於停止狀態，不通電流時Bentonite + KCl 為停止狀態。當膠粒移動停止時，可以略計其數目，茲示顯微鏡下每五個 Microsquare 內之膠粒如次：

Bentonite % 濃度	5 Microsquare內之膠粒略數
1	100-200
0.1	40-80
0.01	20-36
0.001	10-16
0.0001	3-8

觀察膠粒之形狀中心皆有一核，其外圍皆有如虹霞美麗之彩環，自由顫動或擺動，其前進時為具有彈性之跳躍移動，形狀大小，頗不一律。在加 0.2c.c. N. KCl 情形下所構成之膠粒，多具有兩核心者，粒亦較大，加 0.5c.c. N. KCl 者，膠粒多互相粘着，形狀反較單純，氫氧化鐵膠粒形狀大致與 Bentonite 相似，Albumin 之膠粒，則形狀特殊。膠粒之最大者，粒徑約 10 μ ，可視之為膠粒團，狀如盛開之重瓣花，其最小者 0.2 μ 構造簡單，類似翅果，無論大小膠粒，形狀大都對稱，惟 Albumin 膠粒，構造最為簡單，類似楔形與油滴，不相對稱。略示其形如次各圖：



圖一 10cc 1% Bentonite 加 0.1cc N. KCl 後之膠粒形狀



圖二 10cc 1% Bentonite 加 0.2cc N. KCl 後之膠粒形狀



圖三 0.2% Bentonite 之膠粒形狀



圖四 0.2% Albumin之膠粒形狀

九、Bentonite與Albumin之相互沉澱

土壤膠質中除無機質外，則為有機膠質。有機膠質之性質與無機膠質相似，茲姑就Albumin而試驗之。以1% Bentonite 1, 2, 3, 4, 5c.c. 分別加入1% Albumin 5, 4, 3, 2, 1c.c. 中，皆發生凝固現象，但不結成塊狀。靜置之，在B₁+A₅之管下層有沉澱，但上部仍混濁，稍待，B₄+A₂亦漸沉澱於管底，稍久，B₂+A₄管沉澱最佳，上部現出澄液，隔夜，B₃+A₃上部亦略現澄液，其他亦俱有部分之沉澱。茲假定以B₂+A₄為近於等電之完全沉澱，則其他之部分沉澱者皆較遠於等電點。

用緩衝液(Buffer solution) PH_{3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10} 各等量，置玻璃管內，各滴入1% Bentonite 液與1% Albumin 液各5滴以PH_{4, 5}間之濁度最大。更用緩衝液 PH_{4, 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 5} 各等量玻璃管內，各滴入1% Bentonite 與1% Albumin 液各5滴，以PH_{4.6}之濁度為最大，故知Bentonite與Albumin互相沉澱之PH為4.6。用緩衝液分別試驗Bentonite之等電點近於PH₃，Albumin之等電點近於PH₅，其互相沉澱點PH_{4.6}適在兩等電點PH₃與PH₅之間。

Preliminary Study on Bentonite

M. J. Lan

SUMMARY

1. The effect of salts of chloride to flocculate the bentonite suspension was that $Al > Fe > Mg > Ca > K > Na$. The effect of concentration of solution to flocculate the bentonite suspension was that the higher concentration of solution made more flocculation.
2. The concentrations among the salt solutions indicating the high viscosity of the flocculation of 10 c.c. 1% bentonite are 0.5 c.c. N. NaCl, 2 c.c. N. KCl, 2 c.c. N. CaCl₂, 0.5 c.c. N. MgCl₂, 0.1 c.c. N. FeCl₃, 0.5 c.c. N. AlCl₃ and the concentrations showing the low viscosity are 5 c.c. N. NaCl, 0.1 c.c. N. KCl, 5 c.c. N. CaCl₂, 0.1 c.c. N. MgCl₂, 5 c.c. N. FeCl₃, 5 c.c. N. AlCl₃.
3. Both potential of normal salt solution and 1% bentonite were caused down after mixing them each other, and the lowest potential indicated the mixture with most flocculation.
4. The potential of bentonite suspension was going down during the water continuously added in. Stirring the bentonite paste and measuring the potential, it rose up gradually to the maximum. Stopping stir of it and measuring potential again, the potential rose up continuously to another maximum.

5. The electric migration of bentonite proved its-self a negative colloid. The rate of electric migration of bentonite particals was about 5 microsquare per 4 seconds under 100 volts, without regard to concentration. When salt solution was mixed with bentonite suspension the rate of electric migration of bentonite particals was lowered.
6. The shapes of particals both of bentonite and bentonite with salts under ultra-microscope were shown in Fig. 1 to 3 (see page 26)
7. After the flocculation of bentonite with salts settled down to the bottom of the tube, the potential of the solution measured was higher than of the bottom precipitate part. In pure bentonite the highest potential was in the middle section of the suspension.
8. The flocculation appeared too when 1% bentonite was mixed with 1% albumin, but complet flocculation appeared only near the muture isoelectric point PH 4.6, while the iso-electric point of 1% bentonite measnreed was PH 3 and 1% albumin PH 5.