

## **KOLOIDNA HEMIJA**

**DISPERZNI SISTEMI** PREDSTAVLJAJU HETEROGENE SISTEME KOJI SE SASTOJE NAJMANJE OD DVE FAZE:

1. DISPERGOVANA KOMPONENTA JE FAZA U OBLIKU ČESTICA DISPERGOVANIH U KONTINUALNOJ MASI DRUGE FAZE
2. DISPERZNO SREDSTVO ILI DISPERZNA SREDINA FAZA U U KOJOJ JE DISPERGOVANA DISPERGOVANA KOMPONENTA

PREMA VELIČINI DISPERGOVANIH ČESTICA disperzni sistemi mogu biti:

1. GRUBODISPERZNI, prečnik čestica  $d > 10^{-7}$  m
2. **KOLOIDNI**,  $10^{-7} \leq d \leq 10^{-9}$  m
3. FINODISPERZNI,  $d < 10^{-9}$  m  
(molekuli ili joni, npr. pravi rastvori)

## Faze u disperznom sistemu mogu da budu različitog agregatnog stanja

disperzna sredina	dispergovana faza	primer
gasovita	čvrsta	dim
gasovita	tečna	magla
tečna	tečna	emulzije (ulje u vodi; vode u ulju)
tečna	čvrsta, $d > 10^{-7}$ m	suspencije
tečna	čvrsta, $10^{-7} \leq d \leq 10^{-9}$ m	koloidni rastvor (sol) (npr. vodeni rastvor $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )
tečna	čvrsta, $d < 10^{-9}$ m	pravi rastvori (npr. vodeni rastvor NaCl)

**Koloidno stanje materije** podrazumeva određenu dimenziju čestica koje su dispergovane u nekoj homogenoj fazi. Neka supstanca u jednoj tečnoj disperznoj sredini može da gradi koloidni rastvor (sol) dok u drugoj gradi pravi rastvor. Npr. NaCl u vodi gradi pravi rastvor, dok u benzolu daje koloidni rastvor. Zato se ne može govoriti o koloidnim materijama, već o koloidnom stanju materije.

Prema afinitetu dispergovane komponente u odnosu na tečnu sredinu odnosno **disperzno sredstvo** koloidni rastvori se dele na liofobne (koji ne voli tečnost) i liofilne (koji voli tečnost). Kada je

disperzna sredina voda onda se kao odgovarajući izrazi koriste hidrofobni i hidrofilni koloidi.

**Kod liofobnih (hidrofobnih) koloidnih sistema** karakteristično je da postoji slabo uzajamno delovanje između dispergovane komponente i disperznog sredstva, odnosno između dispergovanih čestica i vode. Dispergovane čestice vezuju molekule disperzne sredine (vode) u veoma malom stepenu. Takvi sistemi su metali u koloidnom stanju (npr. Au, Ag, Cu, Fe, i dr.), nemetali (S, P), oksidi i hidroksidi ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), sulfidi ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$ ) i soli ( $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgBr}$ ). Disperzno sredstvo nije rastvarač za dispergovanu komponentu. Liofobni koloidni sistemi su stabilni zbog naelektrisanja koloidnih čestica, lako se talože i ireverzibilni su.

**Kod liofilnih (hidrofilnih) koloidnih sistema** uzajamno dejstvo između dispergovanih čestica i disperzne sredine (vode) je jako. Dispergovane čestice vezuju znatne količine disperzne sredine (vode), tako da se stvara solvatna (hidratna) opna oko čestica. Zbog takvog međudejstva kod liofilnih koloida disperzna sredina je rastvarač za dispergovanu fazu. Koloid je stabilan zbog velikog stepena solvatacije (hidratacije).

# Obrazovanje koloidnih sistema

## Metode dispergovanja

- 1) mehaničko dispergovanje - intenzivno mlevenje u specijalnim mlinovima, tj. mikronizacija;
- 2) dispergovanje ultrazvukom (ultrazvučnim talasima frekvenci od  $10^5$  do  $10^6$  Hz se disperguju ulja, živa, hidroksidi metala, belančevine i dr.);
- 3) dispergovanje električnom strujom (jednosmernom ili naizmeničnom) npr. za dobijanje koloidnih disperzija metala u indiferentnim rastvaračima;
- 4) hemijsko dispergovanje krupnih čestica do koloidnih dimenzija

Hemijsko dispergovanje se može izvršiti na dva načina: I - spontanom rastvaranjem supstance pogodnim rastvaračima do čestica koloidnih dimenzija, bez dodavanja nekog sredstva za dispergovanje; II - peptizacijom. Peptizacija je rastvaranje taloga i njegovo prevođenje u koloidno stanje dodavanjem nekog reagensa-peptizatora. Pomoću peptizatora se nenaelektrisane čestice taloga prevode u istoimeno naelektrisane čestice, koje se međusobno odbijaju i prelaze u sol (koloidni rastvor). Peptizacija, tj. prelaženje u sol se može ostvariti i dodavanjem liofilnog koloida, koji se adsorbuje na česticama i obrazuje na njihovoj površini liofilni sloj.

## Metode agregacije ili kondenzacije

Obrazovanje koloidnih sistema metodom kondenzacije manjih čestica do koloidnih dimenzija može se ostvariti:

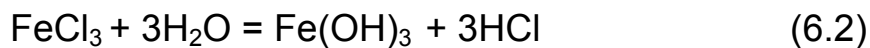
1) hemijskim reakcijama i naknadnom kristalizacijom;

2) smanjenjem rastvorljivosti

Koloidni sistemi mogu da se formiraju pri različitim hemijskim reakcijama, pri čemu je od posebnog značaja kristalizacija. Pri formiranju koloidnih rastvora potrebno je izazvati formiranje kristalizacionih centara, a zatim ograničiti njihov rast, tako da čestice ne prerastu koloidne dimenzije. Na ove procese imaju uticaja koncentracija materije koja kristališe, rastvorljivost, viskoznost, temperatura i dr. Kod jako malih koncentracija nastaje veliki broj kristalizacionih centara, dok su kod jako velikih koncentracija, usled porasta viskoznosti, smanjene brzina difuzije i brzina kristalizacije što daje isti efekat, nastajanje malih čestica. Porast temperature povećava brzinu obrazovanja jezgara i brzinu kristalizacije, međutim povećava i rastvorljivost nastalih kristala. Ako u nekoj reakciji nastaje nerastvorno jedinjenje, a da su pri tome ispunjeni i drugi uslovi, može da dođe do obrazovanja sola. Kao primer može da posluži reakcija obrazovanja koloidnog sumpora reakcijom oksidacije sumporvodonika sumpordioksidom:



Koloidni rastvori mogu takođe da nastanu hidrolizom soli metala čiji su hidroksidi nerastvorni. Tako je koloidni rastvor feri hidroksida primer hidrofobnog sola koji se može dobiti hidrolizom feri hlorida zagrevanjem reakcionog sistema:



Reakcija je povratna tako da na povišenoj temperaturi teče s leva na desno, a hlađenjem s desna na levo.

Spontanim rastvaranjem supstanci u tečnostima koje nisu rastvarači za njih takođe se mogu dobiti liofobni solovi. Npr. rastvaranjem NaCl u benzolu dobija se liofobni koloidni rastvor natrijum hlorida.

## STRUKTURA LIOFOBNIH ČESTICA

**Liofilni koloidi** su stabilni zbog velikog stepena solvatacije (hidratacije), imaju manji površinski napon, a veću viskoznost od disperzne sredine. Čestice se ne vide pod optičkim mikroskopom, a u električnom polju se ili ne kreću ili se kreću haotično

**Liofobni koloidi** imaju i viskoznost i površinski napon sličan vrednostima disperzne sredine i vide se pod optičkim mikroskopom. Stabilnost ovih solova zavisi od naelektrisanja koloidnih čestica, koje se u električnom polju jednosmerne struje kreću prema odgovarajućoj elektrodi

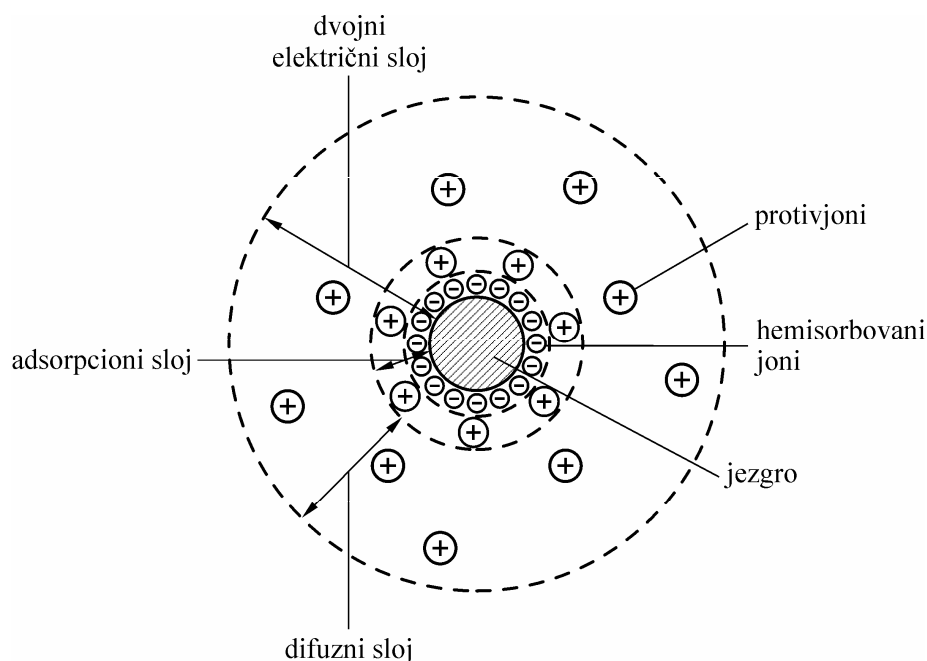
**Liofobna koloidna čestica, tzv. micela** sastoji se od:

jezgra koloidne čestice

i dvojnog električnog sloja (DES) (sl. 6.11)

**Jezgro** kristalne strukture gradi veliki broj molekula ili atoma i ono je elektroneutralno. Zbog velike površine jezgra velika je površinska slobodna energija. Da bi koloidna čestica bila stabilna vrednost ove energije se smanjuje adsorpcijom jona iz rastvora. Prvo se adsorbuju ili istoimeni ili izomorfni joni sa jonima jezgra (pravilo rasta kristala). Ovi joni su hemijski adsorbovani (nesolvatisani) i zovu se i specifično adsorbovani joni, a pošto određuju potencijal i znak naelektrisanja koloidne čestice zovu se i potencijalodređujući. Oni dalje privlače elektrostatičkim silama suprotno naelektrisane jone prisutne u koloidnom rastvoru tzv. protivjone, koji se fizički adsorbuju preko hemijski adsorbovanih, i delimično su ili potpuno solvatisani. Hemisorbovani joni i prvi sloj fizički adsorbovanih jona čine tzv. adsorpcioni sloj, koji je čvrsto vezan za jezgro (sinonim: čvrsto adsorbovan sloj, Šternov sloj). Pošto se protivjoni adsorbuju toliko da je **koloidna čestica (micela)** u celini neutralna ostali protivjoni se nalaze u difuznom sloju (sinonim: Gujov sloj, Guj-Čepmanov sloj), gde su pokretljiviji i podležu difuziji, a koncentracija im eksponencijalno opada sa porastom rastojanja od jezgra. Njihov broj u adsorpcionom sloju je manji od broja hemisorbovanih jona tako da naelektrisanje u adsorpcionom sloju nije kompenzovano. **Adsorpcioni i difuzni sloj čine dvojni električni sloj**. Zbog neravnomerne raspodele jona i dipola rastvarača u DES-u postoji određen pad potencijala, jednak zbiru pada potencijala kroz dva navedena sloja, a koji se zove potencijal dvojnog električnog sloja. Pad potencijala kroz adsorpcioni sloj je linearan, a kroz difuzni eksponencijalan i vrednosti tih potencijala se ne mogu eksperimentalno određivati. Deo micela koji se sastoji od jezgra i adsorpcionog sloja zove se granula. Kada se micela nađe u električnom polju dolazi do kretanja granule prema određenoj elektrodi (suprotno naelektrisanjoj od granule), a protivjona difuznog sloja prema drugoj elektrodi. Međutim, raslojavanje micela se ne odigrava na granici adsorpcionog sloja već na tzv. hidrodinamičkoj ravni smicanja. To je zamišljena ravan koja razdvaja granulu i solvatni (hidratni) sloj protivjona iz adsorpcionog sloja od preostalog dela difuznog sloja. Pad

potencijala na ovoj ravni zove se elektrokinetički ili zeta-potencijal ( $\zeta$ ) i njegova se vrednost može odrediti eksperimentalno.



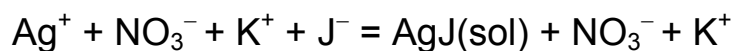
**Sl. 6.11** Struktura liofobne koloidne čestice

Pošto su u liofobnom solu sve čestice (micele) iste strukture, one se odbijaju svojim difuznim slojevima što obezbeđuje stabilnost sola. Liofobni koloid je stabilan dok postoji dvojni električni sloj, odnosno kad je  $\zeta \neq 0$ .

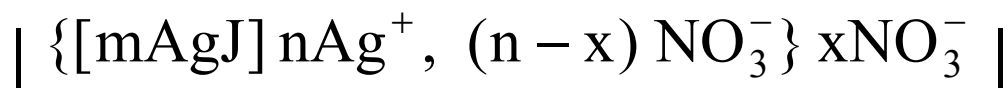
Pri nekoj koncentraciji elektrolita u rastvoru može da dođe do potpunog prelaska svih protivjona iz difuznog sloja u adsorpcioni. Difuzni sloj tada prestaje da postoji, granula postaje elektroneutralna, a elektrokinetički potencijal jednak nuli. Ovakvo stanje koloidnih solova naziva se izoelektrično stanje. Koloidni sol je u izoelektričnom stanju nestabilan, pa se jezgra, odnosno granule spajaju u agregate koji se dalje pod dejstvom sile zemljine teže talože.



Kao primer liofobnog koloida može da posluži koloidni sol srebra jodida, AgJ koji se dobija mešanjem pravih rastvora AgNO<sub>3</sub> i KJ:



Kada je u koloidnom rastvoru u višku srebra nitrat na jezgro koloidne čestice, koje čini m molekula nerastvornog AgJ u kristalnom stanju (mAgJ), hemisorbuju se joni srebra, a kao protivjoni joni NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (sl. 6.12a). Granula je u tom slučaju pozitivno naelektrisana. Micela može da se predstavi i formulom:

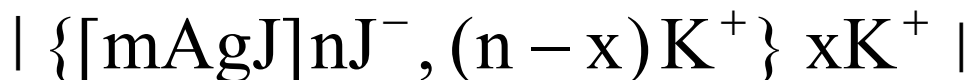


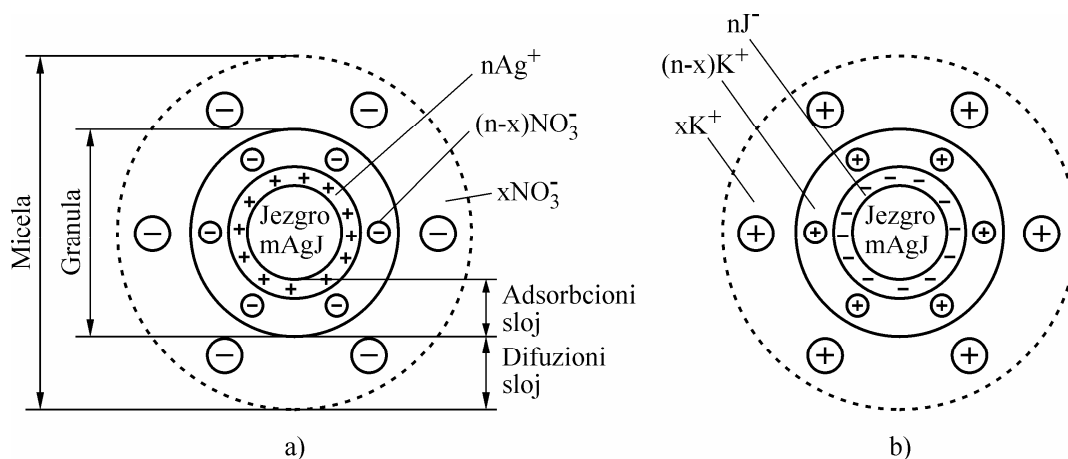
←.....*g r a n u l a*.....→

←.....*m i c e l a*.....→

pri čemu je  $n > x$ .

Ukoliko je u koloidnom rastvoru u višku kalijum jodid na jezgro (mAgJ) će se adsorbovati prvo joni J<sup>-</sup>, a kao protivjoni K<sup>+</sup> (sl. 6.12b). U tom slučaju granula je naelektrisana negativno, a micela može da se prikaže formulom:



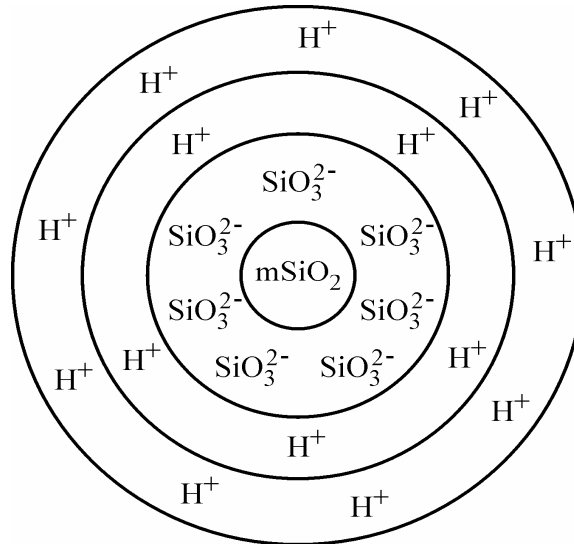
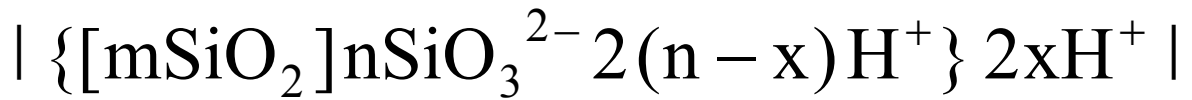


**Sl. 6.12** Građa micela sola AgJ: a) u višku AgNO<sub>3</sub>; b) u višku KJ

Dvojni električni sloj može da se formira i ukoliko se sa čestice koloidnih dimenzija rastvara jedinjenje sa površine i disosuje na jone koji se preraspodeljuju u DES-u. Ovaj slučaj se može ilustrovati solom silicijum dioksida. Molekuli  $\text{SiO}_2$  koji se nalaze na površini koloidne čestice interaguju sa molekulima disperzne sredine-vode (hidratišu) tako da se na površini obrazuje silicijumova kiselina ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), koja zatim disosuje po reakciji:



Silikatni ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) joni se na površini hemisorbuju, zbog čega površina postaje negativno naelektrisana, a  $\text{H}^+$  joni su protivjoni. Dvojni električni sloj koji se stvara na površini  $\text{SiO}_2$  čestica je prikazan na sl. (6.13), a može da se predstavi i formulom:



**Sl. 6.13** Struktura dvojnog električnog sloja SiO<sub>2</sub> micelle u vodenom rastvoru

Ovo je uprošćena šema dvojnog električnog sloja koloidne čestice SiO<sub>2</sub>. Moguće je da se ne odigra kompletna disocijacija H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> molekula sa površine, ili da se odigra disocijacija u više stupnjeva, pri čemu bi prvi bio disocijacija na jone SiO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> i H<sup>+</sup>. Sastav dvojnog električnog sloja zavisi od pH rastvora. Kod prirodnog kvarca elektrokinetički (ζ) potencijal je negativan u širokom opsegu pH (od 3 do 12), a kako je znak zeta-potencijala isti kao i znak granule, jasno je da se hemisorbuju anjoni.