

12. KOLOIDI I MAKROMOLEKULI

Disperzni sistemi

Sistemi u kojima je jedna ili više supstancija u većoj ili manjoj meri usitnjena i ravnomerno raspoređena u okružujućoj sredini, su disperzni (lat. *dispersus* – rasejanje) sistemi. Faza od koje su čestice sistema izgrađene je *disperzna faza*, a faza u kojoj su čestice raspoređene je *disperzno sredstvo*. Disperzni sistemi su heterogeni jer između čestica disperzne faze i disperzionog sredstva postoji granična površina sa određenom slobodnom površinskom energijom. Stepenn usitnjenosti disperzne faze ili stepenn disperznosti je obrnuto srazmeran veličini čestica. Zavisno od veličine čestica disperzni sistemi se dele na mikroheterogene ili *grubo disperzne sisteme*, ultramikroheterogene ili *koloidne sisteme* i molekulske ili jonske disperzne sisteme ili *prave rastvore*. U grubo disperzne sisteme spadaju suspenzije i emulzije čija je veličina čestica prosečno veća od 10^{-7} m (100 nm). U koloidnim rastvorima prosečna veličina čestica je između 10^{-9} i 10^{-7} m (1–100 nm). Pravi rastvori su homogeni i veličina čestica odgovara veličini molekula i jona.

Tablica 12.1 Tipovi disperznih sistema prema agregatnom stanju disperzne faze i disperznog sredstva

Stanje disperznog sredstva	Stanje disperzne sredine	Naziv disperzije	Primeri
Gas	Tečnost	Pena	Pena na pivu, sneg od belanca, pena za gašenje
Gas	Čvrsto	Čvrsta pena	Šćerna pena, sunder
Tečnost	Gas	Aerosol	Magla, oblaci
Tečnost	Tečnost	Emulzija	Mleko, majonez
Tečnost	Čvrsto	Čvrsta emulzija	Buter, sir
Čvrsto	Gas	Dim	Smog, prašina u vazduhu
Čvrsto	Tečnost	Sol	Blato, boja, deterđenti
Čvrsto	Čvrsto	Čvrst sol	Legure, opal, rubin

Druga klasifikacija disperznih sistema se zasniva na agregatnom stanju disperzne faze i disperzne sredine. Tako su moguće sve kombinacije različitih agregatnih stanja disperzne faze i disperzne sredine kao što je to prikazano u tablici 12.1.

Od heterogenih disperznih sistema najveći značaj imaju koloidni sistemi.

12.1. Koloidni sistemi

Prva proučavanja koloidnih sistema se vezuju za Greama (T. Graham, 1861), iako su koloidni rastvori zlata i silicijumove kiseline bili poznati još mnogo ranije. Sam naziv koloidi (grčki: slični tutkalu) Gream je prvi put dao supstancijama čiji rastvori difunduju veoma sporo kroz membranu od pergamenta. Supstancije čiji rastvori brzo difunduju kroz istu membranu nazvao je kristaloidima jer one kristališu.

Koloidi su dvofazni sistemi u kojima je jedna faza dispergovana u drugoj. Glavna osobina koloidnih sistema je veličina čestica koja je, kao što je već pomenuto, obično u oblasti od 10^{-7} do 10^{-5} cm (1–100 nm), odnosno ispod oblasti vidljivosti optičkim mikroskopom, a iznad vidljivosti elektronskim mikroskopom. Prema veličini čestica koloidni sistemi se nalaze između pravih rastvora i grubo disperznih suspenzija i emulzija, jer je stepen disperzije kod koloidnih sistema manji nego u pravih rastvorima, ali veći nego u suspenzijama i emulzijama. Do su pravi rastvori jednofazni sistemi gde su rastvorene čestice molekularnih dimenzija kao i molekuli rastvarača, dotle su čestice koloidnih sistema agregati velikog broja atoma i molekula između kojih ne postoje sile hemijske prirode. I rastvori makromolekula pokazuju svojstva koloidnih sistema, iako su čestice koje su rasporedene u disperznom sredstvu pojedinačni, ali ogromni molekuli. Uz postizanje odgovarajućeg stepena disperzije mnoge supstancije se mogu javiti pri odgovarajućim uslovima u koloidnom stanju.

Pojave na granici faza, odnosno na graničnoj površini između disperzne faze i disperznog sredstva određuju osobine i ponašanje koloidnih sistema. Naime zbog velikog stepena disperznosti odnosno velikog odnosa površine čestice prema njenoj zapremini, postoji znatno nezasićeno polje sila i velika slobodna površinska energija usled čega dolazi do znatne adsorpcije na površini koloidnih čestica. Adsorpcijom jona čestica postaje naelektrisana, što je jedan od glavnih uzroka stabilnosti koloida.

Klasifikacija koloida se vrši prema osobinama disperzne faze i disperznog sredstva. Tako, ako se koloidi sastoje od čestica ili makromolekula jednake veličine tada se oni nazivaju *monodisperznim*. U suprotnom, kada se koloid sastoji od čestica ili makromolekula različite veličine, tada je *polidisperzan*.

Takođe važna klasifikacija koloida je prema obliku koloidnih čestica. Tako čestice mogu biti trodimenzione kao sfere (*globularni koloidi*), dvodimenzione kao filmovi ili jednodimenzione, linearne (*končasti, vlaknasti,*

fibrilarni koloidi). Zbog razlike u obliku čestica teško je porediti njihovu veličinu po dužini ili dijimetru. Tako cilindrične čestice mogu biti sličnog dijametra kao obični molekuli, ali se od njih znatno razlikuju po dužini. Čestice tanke kao film mogu imati znatnu površinu, ali im debljina može odgovarati dimenzijama samo jednog običnog molekula. Od oblika koloidnih čestica veoma zavise mehaničke osobine ovih sistema. Tako disperzije sfernih čestica imaju malu viskoznost, dok koloidi sa izduženim česticama pokazuju znatno veću viskoznost. Boja koju pokazuju koloidni rastvori zavisi takođe od veličine čestica. Pošto je talasna dužina svetlosti koju čestica apsorbuje približno srazmerna njenom poluprečniku to će veće čestice propuštati svetlost kraćih talasnih dužina i boja će se pomerati prema plavom i ljubičastom delu spektra. Boja koloidnog rastvora takođe zavisi od oblika čestica.

Koloidne čestice različitih supstancija mogu se razlikovati po svojoj sposobnosti da adsorbuju molekule disperzne sredine koja je tečna. Zavisno od ove osobine, koloidni rastvori se mogu podeliti na *liofilne* (grčki: koji voli tečnost) koji privlače i vezuju za svoju površinu rastvarač i *liofobne* (koji ne voli tečnost) koloidne koji nemaju afinitet prema disperznoj sredini. Ako je disperzna sredina voda koriste se termini *hidrofilan* i *hidrofoban* zavisno od afiniteta koloidnih čestica prema vodi. Ako je disperzna sredina organski rastvarač, liofilni koloid se naziva organofilnim, a koloidi nastali solvatacijom čestica disperzne faze lipidima, nazivaju se lipofilnim koloidima.

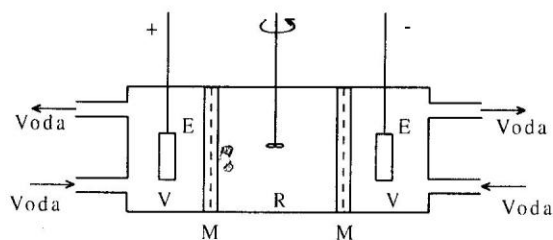
Makromolekuli molarnih masa reda 10 000, koji se sastoje od ogromnog broja atoma kovalentno vezanih, pošto imaju dimenzije koje odgovaraju dimenzijama koloidnih čestica, takođe pri rastvaranju grade liofilne koloida. Čestice ovih koloida su često hemijski slične rastvaraču, na primer sadrže -OH ili neku drugu polarnu grupu koja omogućava stvaranje solvatnog omotača, najčešće preko vodonične veze. Ovde spadaju mnoge supstancije kao sintetički polimeri, ali i biopolimeri kao belancevine, nukleinske kiseline i polisaharidi. U ovu grupu spadaju i strukture više organizacije kao membrane, tkiva i vlakna. Pored toga molekuli sapuna i deterdženata i drugih površinski aktivnih supstancija, koji su mali u poređenju sa koloidnim česticama, mogu grupisanim na stotine molekula da formiraju asocijate. Formiranje micelarnih koloida skoro je analogno monomolekulskim slojevima ulja na vodi.

Liofobni koloidi su sistemi u kojima čestice disperzne faze nemaju afinitet prema molekulima disperzne sredine. Njih grade pri određenom stepenu disperznosti, razne nerastvorne supstancije kao metali (Au, Ag, Pt, Cu, Hg), nemetali (S, P), oksidi i hidroksidi (Fe(OH)₃, Al(OH)₃, V₂O₅, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, SiO₂), sulfidi (As₂S₃, Sb₂S₃, CuS, HgS) i soli (AgI, AgBr).

12.1.1. Dijaliza i ceđenje

Iako nije moguće napraviti oštru granicu između koloida i pravih rastvora kao i koloida i suspenzija, koloidno stanje pokazuje izvesne specifične osobine koje ga razlikuju od ostalih stanja.

Koloidne čestice i makromolekuli ne prolaze kroz životinjske membrane, pergament ili celofan usled čega se mogu odvojiti od čestica molekularnih dimenzija. Ovaj postupak se naziva *dijaliza* i primenio ga je prvi Gream. Navedene membrane s jedne strane zadržavaju koloidne čestice zbog njihovih dimenzija, ali i zbog drukčijih difuzionih i adsorpcionih osobina u odnosu na male molekule pravih rastvora. Dijalizatori mogu biti različitih oblika. Uklanjanje elektrolita iz koloidnih sistema olakšava se primenom električnog polja. Postupak *elektrodijalize* se sprovodi u specijalnim posudama u kojima je koloidni rastvor sa neželjenim primesama elektrolita odvojen od čiste vode dvema membranama za dijализu (Sl. 12.1). U odeljcima sa vodom smeštene su platinske elektrode na koje se dovodi električni napon. Joni iz koloidnog rastvora koji se neprekidno meša, pod dejstvom polja se kreću prema elektrodama u čistu vodu koja se stalno menja.



Sl. 12.1 Šema dijalizatora: M-membrane, R-koloidni rastvor, V-voda i E-elektrode

Veštački bubrezi na principu dijalize prečišćavaju krv od mnogih štetnih produkata metabolizma postupkom koji se naziva *hemodijaliza*. Krv se provodi kroz dugo spiralno crevo u stvari membranu za dijализu (često celofansku). Oko membrane neprekidno cirkuliše rastvor koji sadrži sve neophodne sastojke krvne plazme (elektrolite, glukozu i dr.) koji moraju ostati u krvi i koji su prisutni u istoj koncentraciji kao u krvi tj. fiziološkoj koncentraciji, a ne sadrži štetne materije kao što su fosfati, urati, sulfati, karbamid, kreatinin, koje treba odstraniti iz krvi bolesnika. Proteini i drugi veliki molekuli i krvne ćelije ne mogu prolaziti kroz membranu. Prilikom dijalize joni Na^+ neprekidno prelaze iz rastvora u krv i obratno dok štetni sastojci prelaze kroz membranu u rastvor i tako se krv prečišćava.

Za prečišćavanje ili obogaćivanje koloidnih rastvora koriste se membrane sa vrlo sitnim porama gde se brzina ceđenja povećava primenom nadpritiska ili podpritiska. Ovaj postupak se naziva *ultracedenjem* ili *ultrafiltracijom*. Veličina pora običnog filter papira može se smanjiti impregniranjem kolodijumom ili uzastopnim očvršćavanjem želatina formaldehidom. Zavisno od osobina filter papira kao i vrste i koncentracije sredstva za impregnaciju, može se dobiti niz stupnjevutih ultracedila sa različitim veličinama pora. Primenom ovakvih membrana moguće je razdvojiti koloidni rastvor na frakcije prema veličini čestica.

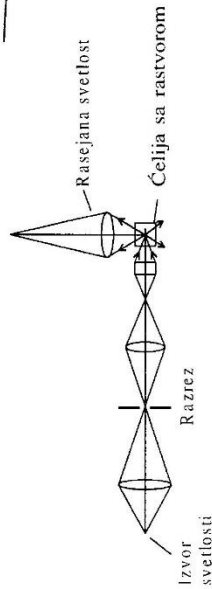
12.1.2. Braunovo kretanje i difuzija

Koloidne čestice posmatrane pod ultramikroskopom pokazuju neprekidno kretanje u disperznoj sredini. Ovo kretanje koje je prvi zapazio Braun, posledica je neprekidnog sudaranja koloidnih čestica sa molekulima disperzne sredine koji se nalaze u stalnom haotičnom kretanju. Pretpostavljajući da koloidne čestice lebde u disperznom sredstvu kao molekuli gasa ili pravog rastvora, Peren je na osnovu kinetičke teorije došao do izraza za sedimentacionu ravnotežu koja daje visinsku raspodelu koloidnih čestica analogno raspodeli molekula gasa u gravitacionom polju (1.2.5). Ispravnost ove zakonitosti Peren je dokazao eksperimentalno pri čemu je istovremeno odredio i vrednost Avogadrovog broja. Kao rezultat Braunovog kretanja, haotičnog pravolinijskog kretanja između sudara sa molekulima sredine, koloidne čestice pokazuju u određenom pravcu i za određeno vreme (τ) srednji pomeraj ($\overline{\Delta x^2}$) iz koga se može odrediti koeficijent difuzije koloidnih čestica (D):

12.1.3. Optičke osobine

Mikroheterogenost koloidnih rastvora najjasnije dolazi do izražaja u njihovim optičkim osobinama. Koloidne čestice su suviše male da bi bile vidljive pod običnim mikroskopom, ali su dovoljno velike da rasipaju svetlost usled čega

postaju vidljive u ultramikroskopu. Ukoliko se koloidni rastvor postavi u žižinu ravan mikroskopa i osveti jakim paralelnim snopom svetlosti, normalnim na optičku osu mikroskopa, tada će se koloidne čestice videti na tamnoj podlozi, zbog rasute svetlosti koja delom ulazi vertikalno u mikroskop (Sl.12.2). Kod primene ultramikroskopa, posmatra se kretanje pojedinačnih čestica. Pojava rasipanja svetlosti koloidnim česticama naziva se Tindalovim efektom prema prema naučniku (J. Tyndall) koji je prvi zapazio ovu pojavu i ispitivao je. Kod

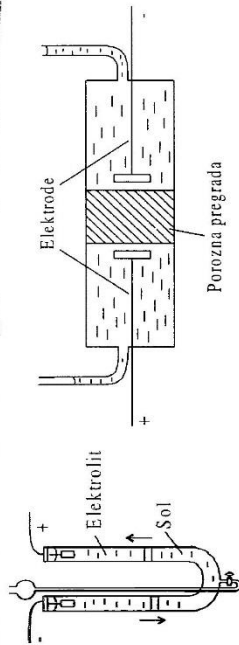


Sl. 12.2 Šematski prikaz ultramikroskopa

Tindalovog rasipanja svetlosti dimenzije čestica su veće od talasne dužine upudnog zračenja.

12.1.4. Elektroforeza i elektroosmoza

Kretanje naelektrisanih koloidnih čestica, odnosno disperzne faze u odnosu na nepokretnu disperznu sredinu, pod dejstvom električnog polja, naziva se *elektroforeza*. Na osnovu smera kretanja koloidnih čestica može se utvrditi znak njihovog naelektrisanja. Tako su solovi sumpora, metala, metalnih sulfida, kiselih hidroksida i kiselih bojenih materija negativno naelektrisani, a solovi metalnih oksida i hidroksida i baznih bojenih materijala pozitivno naelektrisani.



Sl. 12.3 Uređaj za elektroforezu

Naelektrisanje se javlja i kod nekih liofilnih koloida. Međutim kod nekih solova liofilnog tipa, kao npr. kod proteina, znak naelektrisanja zavisi od pH vrednosti rastvora. Iznad izvesne vrednosti pH, karakteristične za svaki sol, čestice su negativno naelektrisane, a ispod ove pH vrednosti su pozitivne. Pri određenoj vrednosti pH čestice su u izoelektričnom stanju i ne kreću se u električnom polju. Izoelektrična tačka u stvari obuhvata određenu oblast pH vrednosti. Za kazein iz mleka ova oblast je od 4,1 do 4,7 a za hemoglobin je od 4,3 do 5,3.

Pri elektroforezi se meri brzina kojom se koloidne čestice kreću u električnom polju primenom mikroskopskih i ultramikroskopskih metoda. Niži deo U cevi sadrži ispitivani sol, a preko njega se sipa čista disperzna sredina (manje gustine), npr. voda i u nju se urone elektrode povezane sa izvorom jednosmernog napona (Sl. 12.3). Ako je granica između sola i čistog rastvarača oštra, brzina pomeranja granice odgovara prosečnoj brzini čestica. Ako ova granica nije oštro vidljiva primenjuje se pogodna metoda kojom se izaziva fluorescencija površine u ultravioletnoj svetlosti.

Sama pojava se tumači prisustvom dvojnog električnog sloja na graničnoj površini između disperzne faze i disperzne sredine. Primenom električnog polja dolazi do razdvajanja pozitivnog od negativnog dela dvostrukog sloja i jezgro čestice zajedno sa adsorpcionim slojem, koji sadrži jone oba naelektrisanja, ali u nejednakim količinama, kreće se zavisno od znaka i veličine ove razlike u određenom smeru električnog polja, određenom brzinom. Ova brzina je srazmerna veličini ζ -potencijala dvojnog električnog sloja. Razmatranjem dvojnog električnog sloja kao kondenzatora, dolazi se do relacije za brzinu kretanja u električnom polju:

$$\mu = \frac{\zeta \epsilon E}{4\pi\eta} \quad (12.3)$$

gde je ϵ -permiitivnost (dielektrična konstanta) sredine, E - jačina električnog polja, a μ/E predstavlja pokretljivost koloidnih čestica. Empirijski je utvrđeno da se konstanta 4 u gornjoj jednačini koristi za čestice cilindričnog oblika, a za sferne čestice uzima se vrednost 5. Merenja su pokazala da je brzina čestica različitih akvasolova pri jediničnoj jačini polja od 2 do $4 \cdot 10^{-4}$ cm/s, tako da su ζ -potencijali od 0,03 do 0,06 V.

Elektroforeza se posebno primenjuje kod analize prirodnih koloidnih smeša kao što su proteini, polisaharidi i nukleinske kiseline. Naime, kako različiti proteini imaju različite izoelektrične tačke to će na istoj pH vrednosti pokazivati različite pokretljivosti. Stoga je elektroforeza pogodna za razdvajanje bioloških frakcija na čiste komponente. U specijalnim cevima U oblika, snabdevenim elektrodama, se prati kretanje oštre granice između rastvora makromolekula i pogodnog pufoznog primenom specijalnog optičkog sistema (širen). Metoda se zasniva

na prelamanju svetlosnih zraka pri prolasku kroz sredinu promenljivo indeksa prelamanja. Primenom ovakvog optičkog sistema gradijent koncentracije (odnosno indeksa prelamanja) preslikava se na zastor i tamo na odgovarajući način detektuje. Elektroforetska širen kriva predstavlja zavisnost gradijenta indeksa prelamanja u funkciji od rastojanja u ćeliji. Maksimumi na krivim odgovaraju pojedinim komponentama iz rastvora npr. različitim proteinima iz krvne plazme, dok je površina ispod pika srazmerna koncentraciji pojedine komponente. Iz ovih dijagrama se može odrediti procentualni sastav npr. krvne plazme. Pogodnija metoda je zonska elektroforeza. Najjednostavniji medijum koji se koristi je filter papir nakvašen puferским rastvorom. Često se koriste i razni gelovi kao štrak, agar, ili poliakrilamid pri *gel elektroforezi*.

Ako je električno polje primenjeno u prisustvu porozne pregrade ili membrane tada će se tečnost (obično voda) kretati kroz pore pregrade (Sl.12.4). Ako je membrana negativno naelektrisana rastvarač se kreće prema katodi. Ova pojava kretanja-disperzne-sredine u odnosu na disperznu fazu je *elektroosmoza*. Zapremina tečnosti, V , koja se kreće u jedinici vremena srazmerna je elektrokinetičkom potencijalu, ζ , ispitivane disperzne sredine:

$$V = \frac{eI\zeta}{\eta\kappa} \quad (12.4)$$

gde je η – viskoznost, ϵ – permitivnost rastvora, I – jačina struje, a κ – elektrolitička provodljivost rastvora.

Treba istaći da su elektroforeza i elektroosmoza metode koje se koriste za ispitivanje koloidnih sistema u koje, kao što smo na početku rekli, spadaju i rastvori makromolekula.

12.1.5. Liofilni i liofobni koloidi

Kao što je već pomenuto, bitna klasifikacija koloidnih sistema zasnovana na različitom afinitetu koloidnih čestica prema molekulima rastvarača, je na liofilne i liofobne koloidne. Postoji niz fizičko-hemijskih osobina u kojima se ova dva tipa koloida međusobno bitno razlikuju. Tako su liofobni solovi veoma slični disperznoj sredini u vrednostima površinskog napona i viskoznosti, čestice se lako vide pod ultramikroskopom, u električnom polju se kreću u određenom smeru. Liofilni solovi imaju manji površinski napon, a veću viskoznost od disperzne sredine, čestice se najčešće ne mogu videti u ultramikroskopu, u električnom polju se čestice ili kreću u oba smera ili ne kreću uopšte. Liofobni koloidi imaju osobinu da se njihove čestice lako spajaju u veće agregate pri dodatku male količine nekog elektrolita. Ovu pojavu smanjenja stepena disperznosti koloida nazivamo *flokulacijom* ili *koagulacijom*. Zagrevanjem ili hlađenjem liofobni koloidi ireverzibilno prelaze u čvrste ostatke dok liofilni daju polučvrste ostatke tzv. *gelove* koji se obrnutom fizikom

promenom mogu ponovo prevesti u koloidno stanje. Liofilni koloidi imaju znatno manju težnju ka flokulaciji zbog postojanja solvatnog omotača koji treba ili udaljiti ili oštetiti, dodatkom znatno veće količine elektrolita ili dodatkom organskih rastvarača mešljivih sa vodom. Efekat taloženja većim količinama elektrolita zasniva se na isoljavanju koje je ireverzibilno. Ako liofilni solovi imaju karakter amfoternog elektrolita, kao u slučaju proteina, tada je njihova stabilnost uslovljena ne samo solvatnim omotačem već i naelektrisanjem čestica zbog čega njihova stabilnost veoma zavisi od pH vrednosti.

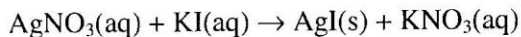
12.1.6. Struktura liofobnih čestica

Čestice liofobnih koloida imaju pozitivno ili negativno naelektrisanje koje potiče od jona koji su adsorbovani na površini čestice, a usled koga se čestice kreću u električnom polju u smeru određenom njihovim naelektrisanjem. Kako su u solu sve koloidne čestice naelektrisane istoimenim naelektrisanjem, to one međusobno deluju odbojnim silama što obezbeđuje stabilnost koloidnog sistema.

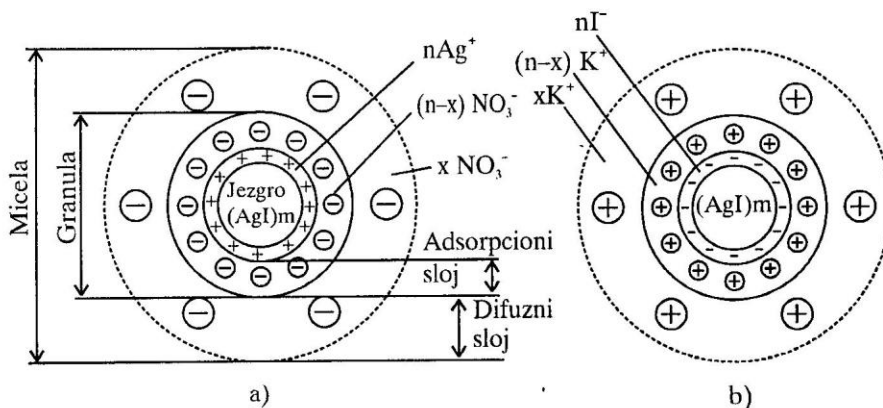
Prema micelarnoj teoriji svaki sol se sastoji od dva dela, od micela i intermicelarne tečnosti odnosno disperzne sredine. *Micela* su elektroneutralne koloidne čestice koje se sastoje iz neutralnog dela i dvojnog električnog sloja koji sačinjavaju joni suprotnog naelektrisanja (jonogeni deo). Pri elektroforezi se ne kreće čitava micela jer je ona elektroneutralna, već samo njen deo sa adsorbovanim jonima, koji je naelektrisan i koji se naziva *granulom*. Osnovni deo micela čini jezgro kristalne strukture, koje se sastoji od velikog broja molekula, ili atoma (koji može iznositi i hiljadu zavisno od stepena disperznosti i veličine atoma ili molekula), a koji su nerastvorni u disperznoj sredini. Pošto je površina jezgra velika to je njegova slobodna površinska energija velika i da bi koloidna čestica bila stabilna slobodna površinska energija se smanjuje adsorbovanjem jona iz rastvora. Iz rastvora se na površinu jezgra adsorbuju joni koji su u višku, a zajednički su sa komponentama jezgra. Ovo je u skladu sa prirodnom težnjom kristala ka proširenju sopstvene prostorne rešetke. Joni adsorbovani na površini jezgra privlače iz rastvora jone suprotnog naelektrisanja sa kojima formiraju nepokretni adsorpcijski sloj. Ovakvo formirana čestica koja se sastoji iz jezgra i adsorpcijskog sloja je granula. Njeno naelektrisanje je određeno razlikom u naelektrisanju jona koji su zajednički sa česticama jezgra i koji su adsorbovani na njegovoj površini i suprotno naelektrisanih jona koje iz rastvora privlače adsorbovani joni. Granula je okružena drugim delom jona suprotnog naelektrisanja od adsorbovanih jona koji privučeni elektrostatičkim silama difuzno okružuju površinu granule u vidu jonske atmosfere. Ovo je difuzni deo micela koji je čini elektroneutralnom. Razlika u naelektrisanju micela i granule čini već pomenuti *elektrokinetički ili zeta (ζ) – potencijal*. Sto je veća debljina difuzionog sloja koloidne čestice to je njen elektrokinetički potencijal veći i jače je elektrostatičko odbijanje čestica, koje su stoga stabilnije. Pri smanjivanju debljine difuzionog sloja, elektrokinetički

potencijal opada i pri nestajanju difuznog sloja dimenzije micela i granule su identične, ζ -potencijal je jednak nuli i postiže se *izoelektrično* stanje. U ovom stanju nema elektrostatičkog odbijanja između čestica, sistem je nestabilan i pri sudarima čestica dolazi do njihovog ukрупnjavanja i taloženja. Veličina elektrokinetičkog potencijala bitna je za elektrokinetičke procese kao što su elektroforeza i elektroosmoza. U zavisnosti od uslova dobijanja sola, granula će biti pozitivno ili negativno naelektrisana.

Pri formiranju sola AgI mešanjem razblaženih rastvora AgNO_3 i KI:



granula će biti pozitivno naelektrisana ako je AgNO_3 u višku, a negativno naelektrisana ako je KI u višku. Naime u prvom slučaju jezgro, koje čini m molekula nerastvornog AgI (u kristalnom stanju), zbog viška slobodne površinske energije adsorbuje iz rastvora $n\text{Ag}^+$ jona koji su u višku i zajednički su sa molekulima AgI koji sačinjavaju jezgro. Deo suprotnih jona $n\text{NO}_3^-$ iz rastvora privučen je adsorbovanim jonima. Ovaj deo od $(n-x)\text{NO}_3^-$ jona ulazi u sastav nepokretnog adsorpcionog sloja koji zajedno sa jezgrom sačinjava granulu koja ima pozitivno naelektrisanje x^+ . Preostali deo negativno naelektrisanih jona $x\text{NO}_3^-$ sačinjava difuzni omotač micela koji neutrališe pozitivno naelektrisanje granule. U slučaju formiranja sola pri dodatku viška KI granula je negativno naelektrisana. Struktura micela u oba slučaja prikazana je šematski na slici 12.5a i b.



Sl. 12.5 Šema granule i micela sola AgI (a) u višku AgNO_3 i (b) u višku KI

12.1.7. Koagulacija liofobnih solova

Koloidne čestice su termodinamički nestabilne zbog veoma velike površine i površinske slobodne energije. Stoga bi u sudarima između čestica trebalo da dolazi do spajanja sitnijih čestica koloidnih dimenzija u krupnije agregate manje površine i manje slobodne površinske energije (smanjivanja stepena disperznosti), a zatim i do njihovog taloženja tj. *koagulacije* ili *flokulacije*. Pri sudarima između čestica deluju s jedne strane međumolekulske privlačne Van der Valsove sile, a s druge strane odbojne sile između čestica istoimenog naelektrisanja, koje su daleko jače, pa pri sudarima između čestica ne dolazi do njihovog spajanja i ukрупnjavanja. Stoga su koloidne čestice termodinamički nestabilne, a kinetički stabilne. Da bi do flokulacije ipak došlo potrebno je kod liofobnih čestica smanjiti vrednost ζ -potencijala do kritične vrednosti ($\zeta_{kr} \approx 0,03$ V) razaranjem dvojnog električnog sloja. Ovo se postiže dodavanjem jona suprotnog naelektrisanja od koloidnih čestica, što znači da se

negativno naelektrisane čestice koaguliraju kationima, a pozitivno naelektrisane anjonima. Minimalna koncentracija elektrolita potrebna da dovede do koagulacije naziva se pragom koagulacije (C) dok je koagulations sposobnost elektrolita izražena recipročnom vrednošću praga koagulacije, $P=1/C$. Sposobnost jona da izazove flokulaciju liofobnog koloida je utoliko veća ukoliko je njegovo naelektrisanje veće što predstavlja tzv. pravilo Šule-Hardija (Schulze-Hardy). Tako pri koagulaciji sola As_2S_3 rastvorima npr. KCl , $BaCl_2$ i $AlCl_3$, joni Al^{3+} imaju najjače dejstvo, zatim Ba^{2+} a najmanje imaju joni K^+ .

$$P_{K^+} : P_{Ba^{2+}} : P_{Al^{3+}} \approx 1 : 72 : 540.$$

Joni koji dovode do koagulacija adsorbovani su na strani čvrstog dela dvostrukog sloja usled čega dolazi do smanjivanja gustine naelektrisanja ili/ili debljine dvojnog sloja. U slučaju koagulacije npr. sola As_2S_3 peptizovanog vodonik-sulfidom, taloženje se može izvršiti dodatkom rastvora $BaCl_2$. Suprotno naelektrisan jon koji izaziva taloženje je jon Ba^{2+} koji u dvostrukom električnom sloju zamenjuje vodomene jone koji odlaže u rastvor čineći ga kiselim. Koncentracija zaostalih Ba^{2+} jona u rastvoru je velika tako da se gustina i debljina dvojnog sloja smanjuje i opada elektrokinetički potencijal. Stoga odbojne sile opadaju i kada nadvladaju privlačne, kohezione sile, dolazi do koagulacije.

Spontano smanjenje stepena disperznosti disperzne faze naziva se *starenjem* koloidnog sistema. Pri starenju upoređo sa spontanim smanjivanjem stepena disperznosti slabi veza između dispergovane faze i disperzione sredine zbog prekrystalisavanja jezgura koloidnih čestica. Kod stabilnih disperzija posebno veoma solvatisanih čestica ili čestica sa velikim ζ -potencijalom, ovaj proces je veoma spor.

Mešanje dva sola suprotnih naelektrisanja dovodi do njihove uzajamne koagulacije. Tako mešanjem pozitivnog sola $Al(OH)_3$ sa negativnim solom As_2S_3 dolazi do slepljivanja čestica usled elektrostatičkog dejstva i dolazi do uzajamne koagulacije. Ako je jedan sol međutim dodat u velikom višku do uzajamnog taloženja ne dolazi već sol u višku stabilizuje sol u manjku, menjajući mu znak naelektrisanja. Uzajamna koagulacija se koristi kod prečišćavanja prirodne vode. Naime, prirodna voda obično sadrži primese u koloidnom stanju koje po pravilu imaju čestice negativnog naelektrisanja. Ove čestice prolaze kroz filter zadržavajući i krupnije čestice primesa. Da bi se voda prečistila dodaje se mala količina $Al_2(SO_4)_3$ koji hidrolizuje obrazujući pozitivno naelektrisane koloidne čestice hidrosola $Al(OH)_3$. Uzajamnim dejstvom solova suprotnog naelektrisanja, negativnih čestica primesa i pozitivnih čestica $Al(OH)_3$, dolazi do ukрупnjavanja čestica tj. uzajamne koagulacije i primese se tako udaljavaju filtracijom.

Adsorpcione pojave na površini koloidnih čestica koriste se kod određivanja završne tačke titracije primenom *adsorpcionih indikatora*. Primena adsorpcionih

indikatora najčešća je kod titracije halogenida srebro-nitratom gde se kao indikator koristi bojena materija sa obojanim anionom, obično fluorescein ili orcin. Ako se srebro-nitrat postupno dodaje rastvoru natrijum-hlorida tada će se na površini jezgari srebro-hloridne koloidne čestice adsorbovati zajednički joni koji su u višku, a to su hloridni joni, tako da nastaju negativno naelektrisane čestice $[AgCl]Cl^-$ koje stoga neće moći da vezuju negativne anjone boje. Prve količine dodatog srebro-nitrata u višku, u završnoj tački titracije dovode do adsorpcije zajedničkog jona srebra, pa će nastala pozitivna čestica $[AgCl]Ag^+$ privlačiti i adsorbovati negativne anjone bojenog indikatora u čvrstom, adsorpcionom delu dvojnog sloja, prema rastvoru, a talog će vrlo oštro menjati boju omogućavajući na taj način vrlo precizno određivanje završne tačke titracije. Adsorpcioni indikatori se koriste i kod titracije cijanida i tiocijanata srebro-nitratom kao i kod određivanja ferocijanida, borata i fosfata olovo-acetatom.

12.1.8. Stabilnost liofilnih koloida

Stabilnost liofilnih koloida potiče dominantno od prisustva solvatnog omotača koji se vezuje za česticu preko njenih liofilnih grupa, a u manjoj meri i od prisustva dvojnog električnog sloja. Tako čvrsti škrob, želatin, agar-agar ili proteini pri rastvaranju u vodi vezuju molekule vode preko liofilnih grupa stvarajući hidratni omotač koji im daje stabilnost. Dodatak male količine elektrolita ne dovodi do taloženja liofilnog koloida, mada smanjuje dvojni električni sloj i na taj način utiče na viskoznost sola. Čak je moguće da koloid ostaje potpuno stabilan i pored toga što je dvojni električni sloj razoren i postignuto stanje izoelektrične tačke. Da bi do koagulacije liofilnog koloida došlo, potrebno je stoga prvo ukloniti solvati omotač. U ovu svrhu se mogu koristiti organska jedinjenja kao alkohol ili acetom koji vezuju molekule vode iz hidratnog omotača i mogu dovesti do koagulacije sola ako dehidratirane čestice ne poseduju dvojni električni sloj. U suprotnom, dehidratirane čestice dobijaju hidrofbne osobine i ostaju u rastvoru zahvaljujući naelektrisanju. Dodatak malih količina elektrolita sada dovodi do flokulacije. Stabilnost liofilnih solova se može narušiti i dodatkom većih količina elektrolita koje dovode do taloženja koloidnih čestica. Ova pojava se naziva "soljavanje" po analogiji sa uticajem elektrolita na prave rastvore. Dodate velike količine elektrolita deluju dvostrukoj jer s jedne strane dehidratiraju česticu, a s druge strane smanjuju njen elektrokinetički potencijal čime se ostvaruje koagulacija. Moć taloženja elektrolita zavisi od karaktera njegovih jona. Hofmajster (F. Hofmeister) je prema sposobnosti da talože liofilne supstance, poredao jone u *liotropni niz*:



Soli sa najvećim efektom isoljavanja su $MgSO_4$, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 i $(NH_4)_2SO_4$. Isoljavanje je reverzibilan proces jer dodavanjem vode isoljeni materijal ponovo prelazi u koloidni rastvor.

Solvatni omotač koji stabilizuje hidrofилnu česticu, sastoji se iz dva sloja. Prvi sloj čine orijentisani dipoli rastvarača koji su čvrsto vezani za površinu čestice. Na ovaj sloj se nastavlja difuzni sloj molekula čija je orijentacija narušena toplotnim kretanjem, a koji čini kontinualni prelaz između čestice i rastvarača. Pri desolvataciji izazvanoj dodatkom neke soli ili pogodne organske supstancije, uklanja se prvo difuzioni sloj čime se narušava stabilnost sola. Čestice imaju težnju ka agregaciji, ali zahvaljujući sloju orijentisanih molekula ipak ostaju u rastvoru. Usled težnje ka agregaciji dolazi do stvaranja kapljica sa većim brojem čestica ili se otcepljuje koncentrisani sloj tečnosti. Ova pojava se naziva *koacervacija*.

Koagulacija sola se može izazvati i zagrevanjem. Porast temperature smanjuje solvataciju koloidne čestice, snižava ζ -potencijal i dovodi do ukрупnjavanja čestica pri sudarima.

Stabilnost liofobnih solova se može menjati dodatkom liofilnih solova. Tako dodatak male količine liofilnog koloida povećava mogućnost taloženja liofobnog koloida. Ovo povećanje osetljivosti liofobnog koloida na dodatak elektrolita naziva se *senzibilizacijom*. Do njega dolazi tako što se liofilne čestice suprotnog naelektrisanja adsorbiraju na hidrofobnu česticu. Time nastaju krupnije čestice manjeg naelektrisanja koje su osetljivije na dodatak elektrolita. Ako se međutim liofilni koloid doda liofobnom u većoj količini, tada će on delovati stabilizujuće, štiteći liofobni koloid od koagulacije. U ovom slučaju liofilne čestice potpuno obavijaju liofobne dajući im svoje osobine. Ovakvi liofilni solovi se nazivaju *zaštitnim*, a primeri su rastvori želatina, albumina, kazeina, agara, gumiarabike i dr. Pojedini liofilni solovi se međutim razlikuju po svojoj sposobnosti zaštite. Ta sposobnost se prema Zigmondiju (Zsigmondy) može izraziti *zlatnim brojem*. Zlatni broj predstavlja najmanju masu (u mg) suvog materijala iz koga je nagrađen liofilni sol, koja sprečava koagulaciju 10 ml standardnog sola zlata (0,0053 – 0,0058%) tj. promenu boje od crvene u ljubičastu pri dodatku 1 ml 10%-tnog rastvora NaCl.

Liofilni solovi kod kojih naelektrisanje ima znatno stabilizatorsko dejstvo su rastvori proteina koji imaju poseban biološki značaj. Kako su proteini amfoternog karaktera to se u kiseloj disperznoj sredini molekul proteina ponaša kao baza i primanjem protona postaje pozitivno naelektrisan. U baznoj sredini pak gubitkom protona molekul postaje negativno naelektrisan. Pri određenoj pH vrednosti unutrašnjom neutralizacijom kisele i bazne grupe, protein gubi naelektrisanje pa se nalazi u izoelektričnoj tački. U tom stanju protein se najlakše taloži. U ovoj tački gubitak naelektrisanja izaziva i labavljenje solvatnog omotača, tako da dolazi do koagulacije. Ako se desolvatacija potpomogne dodavanjem male količine alkohola u stanju izoelektrične tačke, koagulacija će se dodatno olakšati.