

KOLOIDIKA, koloidna kemija, znanstvena disciplina o koloidnim sustavima. Koloidni se sustav sastoji od najmanje dviju tvari, od kojih je jedna prisutna kao homogeni medij (disperzno sredstvo), a druga je u njoj dispergirana u obliku sitnih čestica (dispergirana faza). Istaknuta svojstva koloidnih sustava najviše potječu od izrazito velike površine, odnosno međupovršine, na granici između sitnih (koloidnih) čestica i disperznog sredstva. Velika površina posljedica je malih dimenzija tih čestica. Kao i obično u prirodi, nema ni ovdje jasnih kriterija za postavljanje donje i gornje granice u veličini čestica koje uzrokuju koloidno ponašanje. Dosta proizvoljno navodi se raspon od 1...500 nm (10^{-9} ... $5 \cdot 10^{-7}$ m). Takve su čestice nevidljive u običnom mikroskopu i prolaze kroz obične filtre. One su veće od jednostavnih molekula otopljenih u otapalu u pravim otopinama, ali su manje od čestica u grubodisperznim sustavima, koje se mogu promatrati mikroskopom ili samo okom.

Naziv *koloid* predložio je Th. Graham 1861. godine. Taj naziv potječe od grč. *κόλλη* *kólla* *ljepilo*. Nekoliko je spoznaja dovelo do izdvajanja koloidike kao posebne znanstvene discipline. Sigurno je jedna od njih spoznaja da je moguće skoro svaku tvar dispergirati do koloidnih dimenzija i da koloidno stanje nije povezano s kemizmom ili vrstom tvari. Rasprostranjenost koloidnih sustava u prirodi i tehnici doprinijela je mnogo važnosti koloidike. U prirodi postoji mnoštvo koloidnih sustava i stanja, npr. magla, dim, prašina, pjena (v. *Pjene i aerosoli*), oblaci i sl. Mnoge je koloidne sustave čovjek upotrebljavao od vremena prvih koraka prema civilizaciji. No, tek razvoj suvremene znanosti i tehnologije doveo je do spoznaje od kolike je važnosti unapređivanje koloidike, jer se koloidni sustavi nalaze ili primjenjuju skoro u svim područjima ljudske djelatnosti: u kemiji i kemijskoj industriji (industrija plastičnih masa, gume, kože, tekstila, eksploziva, ljepila, sapuna i detergenata, živežnih namirnica itd.), u biologiji, medicini, farmaciji, botanici i u kemiji tla. Stanice živih organizama sadrže koloide kao što su proteini, nukleinske kiseline, lipoidi i polisaharidi. Koloidi su također i tvari sastavljene od makromolekula, koje su u industrijskoj proizvodnji izvanredno važne. Dovoljno je samo nabrojiti neke od mnogih važnih supstancija u prirodi, medicini i tehnici, koje su u biti koloidi ili sadrže neke od sastavnih dijelova u koloidnim dimenzijama, a njihova se primjena zasniva upravo na njihovim koloidnim svojstvima, npr. mlijeko, maslac, celuloza, krv, umjetna krvna plazma, sintetski tekstil, škrob, sapuni, mnogi detergentsi, mnoge boje i pigmenti, maziva, prirodna i sintetska ljepila, silikoni, plastični materijali, mnogi katalizatori, isplake pri naftnom bušenju, fotografski materijali, gline za izradbu keramičkih materijala, keramički materijali, umjetni i prirodni kaučuk. I mnoge važne operacije kemijske industrije i tehnički postupci također su procesi koloidike ili su s njima povezani, npr. flotacija, dijaliza, filtracija, sedimentacija, taloženje, heterogena kataliza, izmjena iona, podmazivanje strojeva, uklanjanje prašine iz tvorničkih plinova itd.

Koloidika je tipična interdisciplinarna znanstvena disciplina koja zadire u matematiku, fiziku, različite grane kemije (anorgansku, organsku, fizikalnu), biologiju, inženjerstvo i tehnologiju. Kako koloidna svojstva u prvom redu proizlaze od izrazito velike međupovršine, studij strukture i svojstava te međupovršine obuhvaćen je u posebnu znanstvenu disciplinu o međupovršinama (engl. *interface science*). B. Težak je predložio, odnosno obnovio prijedlog Wolfganga Ostwalda (1883—1944) da se disciplina koja se bavi problemima međupovršina, nazove *metorikom*. Tim nazivom »bi se označivala fizika i kemija prijelaznih slojeva, koji se nalaze između dviju definiranih faza«. Znanstvena disciplina o međupovršinama sastoji se od područja kapilarnih i područja adsorpcijskih pojava. U područje kapilarnih pojava ubraja se studij pojava močenja, nukleacije i meniska. Područje adsorpcijskih pojava obuhvaća adsorpciju plinova u krutinama, monomolekularne slojeve na površinama tekućina, adsorpciju u otopina na krutinama, molekularnu orijentaciju i električne fenomene uzrokovane električnim dvoslojem.

Kao prvi istraživač koloida navodi se F. Selmi (1843). Pripremio je koloidne otopine sumpora, pruskog plavila (cijanidni kompleks željeza) i kazeina. Na temelju mnogih eksperimenata zaključio je da nastale smjese nisu prave otopine već suspenzije malih čestica u vodi. Engleski se istraživač Th. Graham (1805—1869) smatra osnivačem klasične eksperimentalne koloidne kemije. Uočio je da neke tvari difundiraju kroz vodu mnogo sporije (albumin, želatina u otopini) od drugih (kalij-hidroksid, magnezij-sulfat, šećer). Prve je nazvao koloidima, a druge kristaloidima. Još uočljivija razlika između jednih i drugih postoji u sposobnosti prolaza kroz semipermeabilne membrane. Tako npr. prva grupa tvari, koloidi, kroz pergament uopće ne prolazi, dok druga to čini vrlo lako. Iz smjese jednih i drugih mogu se druge odstraniti ispiranjem svježim otapalom s jedne strane membrane. To odjeljivanje naziva se dijalizom (v. *Dijaliza*, TE 3, str. 338). Kasnije se, doduše, pokazalo da ta podjela tvari nije u potpunosti opravdana, jer se ista tvar može pojaviti i kao kristal, koloid, te kao amorfna homogena faza, npr. sumpor.

M. Faraday je 1857. godine na primjeru koloidnog zlata prvi uočio da koloidi raspršuju snop svjetla u svim smjerovima. Snop je svjetla u koloidnoj otopini vidljiv ako se promatra sa strane, dok je u čistoj, pravoj otopini nevidljiv. J. Tyndall (1869) uočio je da je tako raspršeno svjetlo polarizirano. Prema njemu se raspršenje svjetla u koloidima naziva Tyndallovim fenomenom, a mjerenje intenziteta tog raspršenog svjetla tinalometrijom. H. Schulze (1883) proučavao je stabilnost pretežno anorganskih koloida. Jedno od njegovih zapažanja odnosi se na koloidno zlato, koje nakon dodatka elektrolita malih koncentracija mijenja najprije boju iz crvene u modru, kasnije u sivkastosmeđu, da bi na kraju postalo mutno i čestice bi sedimentirale kao talog zlata. Schulze je također ispitivao relativnu sposobnost različitih elektrolita da koaguliraju, tj. da dispergiranu fazu skupe u krupnije čestice koje sedimentiraju. H. Freundlich (1903) istražuje adsorpciju i postavlja svoj, danas opće poznati, zakon adsorpcije. H. Siedentopf i R. Zsigmondy konstruiraju 1903. ultramikroskop, primjenjujući Tyndallov fenomen. U dovoljno razrijeđenom sloju pojavljuju se koloidne čestice u vidnom polju mikroskopa kao svijetle točke koje se kreću po prelomljenim stazama i mogu se brojati. Iz gustoće i broja može se izračunati veličina čestica i koncentracija. Važna zapažanja i teorijska objašnjenja o veličini, sedimentaciji, gibanju i koagulaciji čestica u koloidima opisali su G. M. Smoluchowski (1906), T. Svedberg (1906), J. B. Perrin (1908) i A. Einstein (1908). P. D. Weimarn (1908) je pokazao, da se i kristaloidi mogu pripremiti u koloidnom stanju i da je to stanje uglavnom prouzrokovano veličinom čestica. Približno u isto vrijeme, 1907, i Wolfgang Ostwald je to potvrdio i ustanovio da i mnoge koloidne čestice imaju kristalnu strukturu. Kasnije je to potvrđeno rendgenskom tehnikom. Ta su dvojica istraživača predložila klasifikaciju disperznih sustava prema veličini čestica: atomne ili molekularne disperzije (<1 nm), koloidne disperzije (1...100 nm) i krupne disperzije (>100 nm).

Dalji važniji događaji u razvoju koloidike bili su otkriće elektroosmoze (F. Reuss, 1809; H. Picton i S. Linder, 1861) i ultrafiltera različitih veličina pora (H. Bechhold, 1907), verifikacija teorije Brownovog gibanja (J. B. Perrin, 1908), difrakcija rendgenskih zraka u koloidima (P. Debye, P. Scherrer, 1916), usavršena ultracentrifuga (T. Svedberg, 1924), elektronska mikroskopija koloida (1931), određivanje veličine koloidnih čestica difrakcijom rendgenskih zraka (M. von Laue, 1926), određivanje molekularne mase koloidnih čestica raspršenjem svjetla (W. Mecklenburg, 1914; P. Putzeys i J. Brosteaux, 1935), elektroforetska analiza (A. Tiselius, 1938).

VRSTE KOLOIDNIH SUSTAVA

S obzirom na agregatno stanje dispergirane faze i disperznog sredstva postoji više vrsta koloidnih sustava (tabl. 1). Tu je klasifikaciju predložio Wolfgang Ostwald. Većina je ko-

Tablica 1
VRSTE KOLOIDNIH SUSTAVA

Dispergirana faza	Disperzno sredstvo		
	Plin	Tekućina	Krutina
Plin		Pjena: pjena na sapunici ili pivu, pjena za gašenje požara, pjena s detergentima	Čvrsta pjena: polistirenska pjena, stipsa, porozni materijali, suha žbuka
Tekućina	Tekući aerosoli: magla, tekući sprejevi (spray)	Koloidne emulzije: mlijeko, majoneza; tehničke, medicinske, kozmetičke kreme	Čvrsta emulzija: biser, opal, mokrka žbuka
Krutina	Aerosoli: dim, uskovitlana prašina u zraku, magla, oblaci	Koloidne suspenzije, paste i solovi: pigmentne boje, pasta za zube, vapno svježi talozi u matičnom lugu, mutna rijeka, isplake; gelovi: žele, hladetina, stolarski lijepak, sintetski makromolekulski lijepak	Čvrsta suspenzija: pigmentima obojeni plastici, legure, stakla

loidnih sustava termodinamički nestabilna zbog svoje velike površinske energije. Iz tog se razloga, s vremenom, faze jedna od druge odvajaju i nastaju sedimenti ili odvojeni slojevi tekućina s manjom površinom. Odvojene faze ne mogu se jednostavnim postupkom ponovno dispergirati.

S obzirom na vrstu dispergirane tvari razlikuju se anorganski i organski koloidi. Anorganski koloidi mogu biti dispergirane kovine, nekovine, oksidi, hidroksidi i druge soli. Poznato je koloidno zlato, srebro, živa, željezni, kromovi i drugi oksidi i hidroksidi, barij-sulfat, srebrni halogenidi, različiti sulfidi i mnogi drugi spojevi. Primjeri organskih koloida jesu otopina gume u benzenu, škrob, glikogen u vodi, proteini i sapuni u vodi, itd.

S obzirom na oblik koloidnih čestica razlikuju se globularni i linearni koloidi, tj. sa česticama okrugloga, odnosno izduženoga, vlaknastog oblika.

Koloidni sustavi koji se najčešće susreću jesu oni u kojima je čvrsta faza dispergirana u tekućoj. To su *koloidne otopine*, odnosno *solovi*. Za razliku od većine koloidnih sustava, koloidne su otopine stabilne zahvaljujući naboju koloidnih čestica ili ovojnici molekula otapala oko njih. Naboj koloidnih čestica može se ustanoviti elektroforezom. U električnom polju koloidni će ioni, s obzirom na svoj naboj, putovati prema katodi ili anodi, a to se putovanje može pratiti prikladnom optičkom metodom. Elektroforezom se mogu i razdvajati koloidne čestice raznovrsnog naboja (v. *Elektrokinetičke operacije*, TE 4, str. 398).

Najstarija podjela solova temelji se na afinitetu koloidnih čestica prema vezanju molekula otapala. Ako je ta težnja za vezanjem otapala velika, solovi se nazivaju liofilnim (hidrofilnim ako je otapalo voda). Nasuprot tome liofobni (hidrofobni) koloidi pokazuju malu tendenciju vezanja molekula otapala.

U *liofilnim koloidima* dispergirana faza obično je neka organska tvar. Hidrofilnost, tj. lako otapanje u vodi, uzrokuju najčešće neke karakteristične grupe u molekulama, npr. hidroksidna, karboksilna, aminska. Stabilnost liofilnih solova znatno ovisi upravo o ovojnici molekula otapala koje obavijaju koloidnu česticu i drže je u otopini. Zbog toga su liofilni solovi dosta stabilni i ne flokuliraju ako se doda manja količina nekog elektrolita. Oni postaju nestabilni i flokuliraju tek kada se ošteti ili odstrani ovojnica otapala. To se može postići dodatkom većih količina nekog indiferentnog elektrolita ili nekih organskih tekućina koje se miješaju s vodom. Liofilni koloidi teško se raspoznaju u ultramikroskopu ili elektronskom mikroskopu i imaju visok osmotski tlak.

Mnogi su liofilni solovi znatno viskoziji od disperznog sredstva. Ponekad viskoznost može biti tako velika da solovi prelaze u želatinoznu masu, u *gel*. U gelovima koloidne čestice stvaraju rešetkastu strukturu, a prostor između čestica ispunjen je otapalom. Zbog toga su čestice nepokretne, pa polučvrsta masa gela zadržava donekle svoj oblik i nakon vađenja iz posude u kojoj je nastala.

Razlikuju se dvije vrste liofilnih koloida: makromolekulski i asocijacijski koloidi. *Makromolekulski koloidi* nastaju otapanjem makromolekulskih tvari u prikladnom otapalu. To su, zapravo, prave otopine tih tvari, kojima molekule imaju koloidne dimenzije, pa se prema tome razlikuju od običnih otopina. Postoji mnoštvo prirodnih (npr. bjelančevine, celuloza, različite smole, prirodni kaučuk itd.) i sintetskih (v. *Plastične mase i umjetne smole*) makromolekulskih tvari koje tvore koloidne sustave. Makromolekulski koloidi termodinamički su stabilni i obično se nakon razdvajanja mogu ponovno vratiti u otopljeno, odnosno u koloidno stanje. *Asocijacijski koloidi* susreću se obično u otopinama detergenata i sapuna u vodi (v. *Detergenti*, TE 3, str. 248; v. *Sapuni*; v. *Tenzidi*). To su površinski aktivne supstancije, koje mogu biti ionske ili neionske prirode i pokazuju u otopini neobičajena svojstva. U niskim se koncentracijama neionske površinski aktivne tvari ponašaju kao obični elektroliti, no pri određenoj koncentraciji ponašanje se naglo mijenja. S daljim porastom koncentracije vrlo se malo mijenja osmotski tlak i napetost površine, mutnoća veoma raste, a molarna vodljivost opada. Takvo ponašanje upućuje na zaključak da se iznad takve kritične koncentracije molekule asociiraju

postupno u sve veće nakupine, micela. U micelama se veliki ioni površinski aktivne tvari orijentiraju s polarnim krajem prema otopini, tako da na površini nastaje električni dvostruki sloj, za koji se pretpostavlja da uzrokuje koloidnu stabilnost takve otopine. Neionske površinski aktivne tvari stvaraju micela već u vrlo niskim koncentracijama. Oblik i struktura micela teško su dostupne direktnom utvrđivanju. Ponašanje micelarnih otopina nastoji se zbog toga objasniti pomoću različitih modela, za koje se pretpostavlja kuglasti, laminarni (slojeviti) ili cilindrični oblik.

U *liofobnim koloidima* koloidne čestice ne vežu na sebe molekule otapala. One, međutim, ipak stvaraju stabilne solove, zahvaljujući električnom naboju koji se stvara adsorbiranjem nekih iona iz otopine. Tako koloidne čestice postaju koloidni ioni s istovrsnim nabojem, koji sprečava njihovo udruživanje, tj. koagulaciju i raspadanje koloidnog sustava. Struktura i svojstva takvih koloidnih iona u liofobnim solovima objašnjavaju se postojanjem električnog dvostrukog sloja. Prema toj predodžbi skoro sve površine između krute i tekuće faze električki su nabijene. Na površini krute faze čvrsto su vezani ioni istovrsnog naboja, dok se na strani elektrolita nalaze ioni suprotnog naboja. Ti su ioni raspoređeni statistički zbog djelovanja elektrostatičkih privlačnih sila i termičkog Brownova gibanja. Najpoznatiji su teorijski modeli električnog dvosloja prema G. Gouyu i D. L. Chapmanu, odnosno O. Sternu, koji su razvijeni za polariziranu živinu elektrodu. Temeljne pretpostavke tih modela jesu: 1) površina krute faze potpuno je glatka i nabijena idealiziranim, homogeno raspoređenim električnim nabojem, analognom elektronskom naboju nabijene, polarizirane živine elektrode; 2) ioni u tekućoj fazi jesu točkasti naboji u statističkoj Boltzmannovoj raspodjeli (slično kao u ionskom oblaku prema Debye-Hückelovoj teoriji, v. *Otopine*); 3) otapalo djeluje u električnom dvosloju samo svojom dielektričnom konstantom (odnosno permitivnošću), koja je jednaka na svim mjestima u dvosloju i u otapalu; 4) svi računi potencijalnih funkcija i elektrostatičkog dijela elektrokemijskog potencijala izvedeni su za simetrične elektrolite.

Nasuprot tome modelu, za električni dvostruki sloj predlaže se i model diskretnih i fiksnih naboja, koji je predstavljen plohom s ionskim nabojima u kvadratičnom ili heksagonalnom rasporedu. Bitna je razlika između tih dvaju modela u tome što u modelu s homogenom raspodjelom naboja elektrostatički potencijal u neposrednoj blizini plohe poprima određenu, o veličini plohe ovisnu vrijednost, dok je u modelu diskretnih naboja elektrostatički potencijal, osim o udaljenosti od plohe, ovisan i o udaljenosti od svakog pojedinog iona na površini. Taj potencijal teži beskonačno velikoj vrijednosti kad udaljenost od fiksnih iona teži nuli. Posljedica toga jest da prosječni potencijal, na kojem se moraju nalaziti ioni u sloju u ravnoteži s protuionima u elektrolitu, može poprimiti svaku ravnotežom traženu vrijednost. Elektrostatički dio elektrokemijskog potencijala protuiona u dvosloju neovisan je o gustoći naboja, a ovisi samo o efektivnom polumjeru protuionske atmosfere, koji ima isto značenje kao polumjer ionske atmosfere Debye-Hückelove teorije elektrolita. Taj je polumjer ovisan o aktivitetu i naboju protuiona u otopini. Iako nijedan postulat izveden na temelju ranije opisanog Gouy-Chapmanova modela električnog dvostrukog sloja nije kvantitativno, a često ni kvalitativno potvrđen, ni model dvosloja diskretnih i fiksnih naboja nije naišao na širu primjenu.

Koagulacija liofobnih koloida postiže se vrlo lako povišenjem koncentracije protuiona, dakle iona koji nose naboj protivan naboju koloidnih čestica. Što je viši naboj tog protuiona, to je niža koncentracija dovoljna da pobudi koagulaciju (Schulze-Hardyjevo pravilo). Tom prilikom ion višeg naboja zamijeni u dvosloju protuion nižeg naboja, a istodobno se smanji i ukupna količina elektrolita koji stvara naboj, tj. čvrsto vezani ioni na površini krutine i protuioni na strani elektrolita. Prilikom koagulacije bitno se smanjuje i elektrokinetička pokretljivost. Koagulacija se može pobuditi i dodatkom konstitucijskog iona s predznakom naboja protivnim od naboja na čestici. Time se naboj na čestici smanji ili poprimi i protivan predznak. Elektroforetska pokretljivost ta-

kođer se smanjuje ili promijeni smjer. Ta se koagulacija naziva izoelektričnom. Smanjenjem koncentracije iona koji su pobudili koagulaciju ili povećanjem koncentracije konstitucijskih iona vrlo se često djelomično koagulirane čestice vraćaju u koloidno stanje. Taj se proces naziva peptizacijom ili re-peptizacijom. Koagulati, a i druge anorganske, prirodne i sintetske tvari s adsorbiranim, čvrsto vezanim ionima, mogu djelovati kao ionski izmjenjivači i služiti u analitičkoj i industrijskoj praksi, npr. za mekšanje vode (v. *Izmjena iona*, TE 6, str. 576). U liofobnim koloidima dispergirana faza najčešće je neka anorganska tvar. To mogu biti i organske tvari s metilnim ili metilenskim grupama, koje povećavaju afinitet takvih tvari prema mastima (lipofilni koloidi), a sprečavaju njihovo otapanje u vodi. Liofobni koloidi dobro se vide u ultramikroskopu i elektronskom mikroskopu, a njihov je osmotski tlak vrlo malen.

NASTAJANJE KOLOIDA

Koloidi nastaju, odnosno mogu se pripremiti na dva načina: usitnjavanjem u čestice koloidnih dimenzija ili okupljanjem (agregacijom) molekula ili atoma iz otopine u čestice koloidnih dimenzija.

Usitnjavanje krupnih čestica postiže se u tzv. koloidnim mlinovima (v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 317), ili uz pomoć ultrazvuka. To se obično radi uz prisutnost stabilizatora, najčešće visokomolekularnih prirodnih ili sintetskih organskih tvari s polarnim radikalima. Takve su tvari redovito djelotvorne samo unutar određenoga koncentracijskog područja. Katkada se neka tvar može samljeti do koloidnih dimenzija i u čvrstom stanju ako se istodobno uz nju melje i neka druga topljiva tvar. Nakon mljevenja smjesa se otopi u prikladnom otapalu i topljiva komponenta odstrani dijalizom.

Okupljanje molekula ili iona, odnosno atoma u koloidne čestice postiže se također na nekoliko načina. Može se, npr., zasićena otopina sumpora u acetonu uliti u vrelu vodu. Aceton će ispariti, a u vodi netopljivi sumpor ostaje u obliku koloida. Kemijskim reakcijama mogu se iz otopina istaložiti netopljive tvari. Pod određenim uvjetima koncentracije, temperature i uz dodatak odabranog otapala nastaju na taj način više ili manje postojani solovi ili gelovi. Zapravo, svako se taloženje teško-topljivih taloga odvija tako da čestice neko vrijeme postoje u koloidnim dimenzijama. Nakon dužeg vremena te čestice obično koagulacijom (odnosno flokulacijom) ili tzv. Ostwaldovim zrenjem prelaze u krupne disperzije.

Nukleacija liofobnih koloida. Prva faza agregacije, nastajanje najsitnijih središta, nukleusa, iz kojih će se kasnije razviti primarna čestica, naziva se nukleacijom. Primarna čestica može biti i elementarna čestica koloida (sola). Što je sporija kristalizacija, to sitnije će biti nastale koloidne čestice. Za tvari određene topljivosti broj nastalih nukleusa ovisi u prvom redu o koncentraciji čvrste faze. Porastom koncentracije obično raste prezasićenost i time broj nastalih nukleusa. Primarnih čestica, koje nastaju iz nukleusa, bit će više, a njihova će veličina biti manja. Rast nukleusa u primarne čestice ovisi u prvom redu o koncentraciji prisutne tvari, o viskoznosti medija (o kojoj ovisi difuzija tvari na česticu), o otporu sređivanja atoma i iona u kristalnu rešetku čestice, adsorpciji površinski aktivnih tvari i elektrolita na površini čestice, te o mogućnosti sprečavanja prilaza nove tvari na površinu.

Nukleacija može biti spontana (homogena) ili inducirana (heterogena). *Spontana nukleacija* pojavljuje se skoro isključivo prilikom agregacije ionskih, kristalnih, teško-topljivih tvari. Koloidne čestice većinom nastaju agregacijom, tj. okupljanjem primarnih čestica, ili rekristalizacijom, tj. otapanjem primarnih čestica i kristalnim rastom novonastalih čestica. Takve čestice, koje su nastale koagulacijom ili rekristalizacijom, nazivaju se sekundarnim česticama, a kristalizacijski rast čestica uz otapanje primarnih naziva se Ostwaldovim zrenjem. Broj i veličina konačnih čestica sola ovisi o brzini otapanja prvonastalih čestica i brzini kristalnog rasta drugonastalih čestica. Brzina koagulacije ili flokulacije također će odrediti svojstva konačnih čestica.

Heterogena nukleacija može biti namjerno pobuđena dodatkom unaprijed pripremljenog sola ili suspenzije od iste ili različite tvari. Osim toga, heterogenu nukleaciju pobuđuju prisutne čvrste tvari, kao prašina u otopinama, površina posude i sl. Heterogenom nukleacijom ponekad je moguće prirediti i monodisperzne solove, koji su potrebni prilikom eksperimentalnih verifikacija teorija koloidne stabilnosti i ostalih svojstava koloida, jer je razlika između modela čestice i stvarno prisutnih čestica za njih najmanja.

Koloidna stabilnost i koagulacija. Među karakteristična svojstva koloida ubrajaju se koloidna stabilnost i mogućnost prijelaza iz koloidnoga u krupno disperzno stanje, tj. u dvije homogene faze. Takav prijelaz može biti koagulacija, flokulacija ili Ostwaldovo zrenje. Često se nazivi koagulacija i flokulacija smatraju sinonimima, no ima i različitih prijedloga za razlikovanje značenja. Prema jednom od njih, koagulacija bi se u prvom redu odnosila na stvaranje nakupina više koloidnih čestica, npr. taloga srebro-jodida. Te su nakupine tako velike da sedimentiraju. Flokulacija bi, međutim, bila proces stvaranja flokula, tj. također stvaranje većih čestica koje sedimentiraju, ali u kojima je u pretežnoj mjeri dispergirano otapalo između micela, a te čine glavnu masu flokula (npr. talog željezo(III)-hidroksida). Prema drugom prijedlogu, flokulacija je proces nakupljanja primarnih čestica pobuđen dodatkom površinski aktivnih tvari, a koagulacija proces pobuđen elektrolitima. Koagulacija i flokulacija mogu se pobuditi i povišenjem temperature te dodatkom drugih koloida i otapala, itd.

Koloidna stabilnost je pojam koji se može donekle definirati i ocijeniti vremenom potrebnim da koloidna otopina prijeđe u krupnu disperziju, odnosno da se razdvoji u dvije faze ili dva različita sloja, npr. u sediment i otopinu ili u dva sloja tekućine. Koloid je to stabilniji što je duže postojan u koloidnom stanju. Proces Ostwaldova zrenja i koagulacije moguće je zaustaviti i spriječiti. To se naziva stabilizacijom koloida, a može se postići odstranjenjem otopljenih elektrolita, dodatkom površinski aktivnih tvari, promjenom sastava otapala, dodatkom drugog otapala ili sniženjem temperature. Pogodnim načinom stabilizacije koloidni sustav ostaje katkad u stanju visokog disperziteta vrlo dugo, mjesecima i godinama, pa se tada radi o stabilnom sustavu. Tako se, npr., stabilan koloidni srebro-bromid potrebnih fotografskih karakteristika dobiva taloženjem u vrućem mediju zajedno sa želatimom. Nakon hlađenja iz polučvrstih želatinskih rezanaca ispire se suvišni natrij-bromid i natrij-nitrat, dok istodobno srebro-bromid sazrijeva, tj. rekristalizacijom nastaju fotoosjetljivi, dovoljno sitni i koloidno stabilni kristaliti srebro-bromida. Sloj takve želatine sa srebro-bromidom nanosi se na podlogu od papira ili celuloida i tako se dobiva fotografski papir ili film. Nakon osvjjetljenja i razvijanja (redukcije) prijeći će kristaliti srebro-bromida u sitna koloidna zrnca srebra. Što je osvjjetljenje intenzivnije i duže traje, to nastaje više koloidnog srebra.

Čišćenje koloida. Čišćenje koloida od elektrolita postiže se dijalizom, elektrodijalizom i ultrafiltracijom. U dijalizi upotrebljavaju se prikladne membrane koje propuštaju elektrolite, ali su nepropusne za koloidne čestice. Nalazi li se koloid s primjesom elektrolita ili neke druge otopljene tvari s jedne strane takve membrane, dok s druge struji čisto otapalo, zbog koncentracijskog gradijenta kroz membranu će izlaziti elektrolit i time će se smanjiti njegova koncentracija u koloidnoj otopini (v. *Dijaliza*, TE 3, str. 338). Prolaz elektrolita kroz membrane može se pojačati djelovanjem električnog polja. Sa dvije polupropusne stijenke rastavi se posuda u tri dijela; u srednji se stavi koloidna otopina, a dvije elektrode u vanjske prostore kroz koje struji otopina za ispiranje. Pod djelovanjem električnog polja smanjivat će se koncentracija elektrolita u koloidu (v. *Elektrodijaliza*, TE 4, str. 337).

Koloidi prolaze kroz obične filtre zajedno s otapalom. Poznati su, međutim, filtri s tako uskim porama da zadržavaju određene kategorije koloida. Takvi filtri nazivaju se ultrafiltrima. Potrebne su velike površine ultrafiltera i povišeni tlakovi da bi se koloidi odvojili od disperznog sredstva, otapala, za-

jedno s onečišćenjima. Redisperzijom čistim disperznim sredstvom dobiva se tada pročišćeni koloid (v. *Ultrafiltracija*).

SVOJSTVA KOLOIDA

Oblik i struktura koloidnih čestica veoma su važni jer u velikoj mjeri određuju mnoga svojstva koloida. Iako su mnogi koloidi kristalne tvari i rijetko se mogu pripremiti u monodisperznom stanju (čestice jednakog oblika i veličine), moguće je za različite vrste koloida odabrati pogodni oblik kao model za njihovu prosječnu česticu. Kao modeli najčešće služe kugla, okrugla ploča, cilindar, prošireni ili izduženi elipsoid i statistički i nepravilno savijen lanac. Teorijski se najlakše ispituje kugla. Čestice mnogih koloida, pa i onih kristalne strukture, često su približno podjednake dimenzija u svim smjerovima, pa je za njih kugla dobra aproksimacija. Čestice emulzija i lateksa pravilne su kugle. Proteini se često teorijski prikazuju kao elipsoidi u vrtnji, a željezni i drugi hidroksidi kao okrugle ploče. Visokopolimerni koloidi obično su predstavljeni nitastim ili lančastim strukturama, ili pak razgranatim lancima. Svako makroskopsko zrno smolastih ionskih izmjenjivača može se smatrati kao makromolekula sastavljena iz isprepletenih lanaca spojenih mostovima. Intermicelarni prostor ispunjen je elektrolitnom otopinom. Mnogi su biljni sustavi također slične strukture s celulozom kao nosiocem. Tkivo životinjskog svijeta sastavljeno je od proteinske tvari s linearnim molekularnim lancima; mišići sadrže miozin, koža kolagen, nokti keratin. U tekućinama koje kruže tijelom lančaste molekule savijene su tako da zapravo predstavljaju globularne čestice. Lančaste visokopolimerne molekule vrlo se lako savijaju i rotiraju. Zbog toga se oblik takvih molekula stalno mijenja.

Veličina koloidnih čestica. Pojam veličine koloidnih čestica u najužoj je vezi s pojmom oblika. Samo za sferosimetrični oblik dovoljna je samo jedna dimenzija za definiranje veličine čestice. Za čestice manje simetrije samo jedan podatak o veličini svakako je nedovoljan. Osim toga, većina se koloida sastoji od čestica različitih veličina, pa ih je potrebno karakterizirati statističkim srednjim vrijednostima. Ipak se često daje samo jedan podatak koji je prosjek za mnoštvo čestica i za različite dimenzije nesimetričnih čestica. Zapravo, većina eksperimentalnih metoda zasniva se na mjerenju srednje veličine prema broju atoma ili molekula u česticama, odnosno prema broju čestica u jedinici volumena poznate koncentracije sola. Druga je mogućnost da se navede podatak za srednji promjer ili promjer čestica. Skoro svaka eksperimentalna metoda određivanja veličine čestica temelji se na mjerenju nekog svojstva, koje ovisi o veličini i obliku koloidnih čestica. Metode kojima se ti parametri mogu direktno odrediti vrlo su rijetke.

Solovi u kojima su sve čestice jednakog oblika i veličine nazivaju se monodisperznim. Takvi su solovi vrlo rijetki. Mnogo su češći polidisperzni solovi, kojih je polidisperznost to veća što je veći raspon između najmanjih i najvećih čestica. Relativna molekularna masa (težina) i veličina čestica može se najtočnije odrediti u monodisperznim solovima. Međutim, određivanje relativne molekularne mase u polidisperznim solovima može dati samo srednju molekularnu masu, dakle prosječnu vrijednost. Srednja molekularna masa polidisperznog sustava ovisi o metodi određivanja, tj. o relativnom utjecaju molekula ili čestica različitih veličina na svojstvo sustava koje se mjeri. Određivanjem osmotskog tlaka dobit će se tzv. brojčano prosječna molekularna masa, tj. određena prema broju čestica u nekom solu (engl. number-average), jer osmotski tlak ovisi samo o broju čestica bez obzira na njihovu veličinu. Prosječna vrijednost relativne molekularne mase dobivena na taj način iznosi:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

gdje je n_i broj čestica s relativnom molekularnom masom M_i . Posve drugačija vrijednost za srednju molekularnu masu dobit će se mjerenjima, u kojima na mjereno svojstvo veće čestice utječu više od manjih. To je, npr., mjerenje rasipanja svjetla, a slično je i pri mjerenju viskoznosti ili brzine sedimentiranja u ultracentrifugi. Tako se dobiva tzv. maseno prosječna mo-

lekularna masa, tj. određena prema masi čestica u nekom solu (engl. mass-average ili weight-average):

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2)$$

U monodisperznim je sustavima $M_n = M_w$. Te se vrijednosti to više razlikuju što je polidisperznost veća, pa njihov omjer služi kao mjera za polidisperznost.

Brownovo gibanje i difuzija. Koloidne čestice, kao i čestice u nekom plinu ili tekućini, podliježu termalnom, tzv. Brownovu gibanju, koje je uzrok i pojavi difuzije, tj. gibanja čestica smjerom od više prema nižoj koncentraciji (v. *Difuzija*, TE 3, str. 299). Na temelju teorije Brownova gibanja i mjerenja pomaka koloidnih čestica moguće je izračunati približnu vrijednost Avogadrove konstante (J. B. Perrin, 1908; T. Svedberg, 1911).

Koloidne čestice podliježu, kao i ostale molekule, Fickovim zakonima i Einsteinovu zakonu difuzije, koji se može izraziti jednadžbom:

$$Df = kT, \quad (3)$$

gdje je D koeficijent difuzije, f koeficijent trenja, k Boltzmannova konstanta, a T termodinamička temperatura. Prema Stokesovu zakonu koeficijent difuzije okruglih čestica proporcionalan je trećem korijenu relativne molekularne mase, a obrnuto je proporcionalan polumjeru čestica. Prema tome, mjerenjem difuzijskih koeficijenata može se odrediti i relativna molekularna masa koloida. Najizravniji način mjerenja difuzijskih koeficijenata koloida zasniva se na promatranju brzine pomicanja granice između sola i njegova čistog disperznog sredstva bez koloidnih čestica. U realizaciji tog mjerenja susreće se niz poteškoća, počevši od postavljanja oštre granice, načina promatranja te granice, sprečavanja da se granica poremeti zbog potresanja i konvekcija u sustavu, pa do činjenice da se vremenom oštra granica, tj. diskontinuitet u koncentraciji čestica pretvara u kontinuirani pad koncentracije.

Drugi način mjerenja difuzijskih koeficijenata zasniva se na principu porozne pregrade. Pogodna posuda razdjeli se poroznom pregradom na dva odjeljka. Pore u pregradi, promjera $5 \cdots 15 \mu\text{m}$, dovoljno su široke da mogu kroz njih prolaziti koloidne čestice, a i dovoljno uske da spriječe kretanje otopine kroz njih. U odjeljke se stavljaju solovi različitih koncentracija i pogodnom se analitičkom metodom mjeri promjena njihovih koncentracija. Zamjerka toj metodi jest da materijal pregrade može utjecati na brzinu difuzije. Uklopljeni mjehurići zraka mogu također obezvrijediti rezultat mjerenja.

Sedimentacija. Na svaku koloidnu česticu djeluje gravitacija, kojoj se suprotstavlja sila koja je posljedica vertikalne komponente Brownova gibanja te sila trenja. Kad gravitacija postane jednaka sili trenja, čestica će sedimentirati, tj. kretati se konstantnom brzinom u smjeru djelovanja sile gravitacije.

U centrifugama i ultracentrifugama umjesto gravitacije djeluje centrifugalna sila, koja ovisi o brzini rotacije, odnosno o obodnoj brzini čestice. Pod djelovanjem gravitacije moguće je mjeriti brzinu sedimentacije čestica s promjerom oko $1 \mu\text{m}$ ili više. U centrifugama ta se granica pomiče naniže, a u ultracentrifugama može se mjeriti brzina sedimentacije koloidnih čestica i makromolekula. Sila koja djeluje na česticu proporcionalna je masi čestice, razlici gustoće čestice i medija, kvadratu kutne brzine, te udaljenosti čestice od osi rotacije (v. *Centrifugiranje*, TE 2, str. 590). Prema tome, na temelju mjerenja brzine kretanja čestica, tj. brzine pomicanja granice između koloida i čistog medija smjerom od središta prema obodu, moguće je izračunati relativnu molekularnu masu koloidnih čestica. Pri tome je potrebno poznavati i vrijednost difuzijskog koeficijenta. Kako on ovisi o obliku čestica (to je manji što je simetrija čestice manja), određivanje molekularne mase, odnosno veličine čestica ovisi o njihovom obliku. Brzina sedimentacije koloidnih čestica mjeri se pomoću ultracentrifuge. Bitni dio ultracentrifuge jest rotor od vrlo čvrstog materijala, koji rotira u vodik. U rotoru je smještena prozirna posuda s koloidnom otopinom, a kroz posebni otvor

može se u određenim vremenskim razmacima optičkim metodama mjeriti položaj granice između koloida i disperznog sredstva. U prvim ultracentrifugama (T. Svedberg, 1924) rotor je pokretala uljna turbina, koja je u kasnijim tipovima zamijenjena zračnom turbinom ili elektromotorom. Danas se u ultracentrifugama postižu sile 10^6 puta veće od gravitacijskih.

Sedimentaciji, koja nastaje pod djelovanjem slabih sila, npr. gravitacije ili male centrifugalne sile, protivi se Brownovo gibanje, pa nakon nekog vremena efektivna brzina sedimentacije postaje jednaka nuli i uspostavlja se ravnoteža. Takva se ravnoteža naziva sedimentacijskom ravnotežom. U sedimentacijskoj ravnoteži koncentracija sola raste eksponencijalno u smjeru djelovanja sedimentacijske sile. Molekularna masa čestice nekog sola u sedimentacijskoj ravnoteži proporcionalna je logaritmu omjera koncentracije sola na dvije udaljenosti od osi rotacije, a obrnuto proporcionalna razlici kvadrata tih udaljenosti, kvadratu kutne brzine i jednom faktoru koji je određen omjerom gustoće medija prema koloidnim česticama. Na mjerenju ovisnosti koncentracije sola o udaljenosti u sedimentacijskoj ravnoteži zasniiva se također jedan od načina određivanja relativnih molekularnih masa, odnosno veličine koloidnih čestica. Za primjenu metode sedimentacijske ravnoteže nije potrebno poznavanje veličine difuzijskog koeficijenta, pa određivanje veličine čestica ne ovisi o obliku čestica.

Viskoznost. Prisutnost koloidnih čestica utječe na viskoznost disperzne otopine, što je neobično važno u praktičnoj primjeni koloida. Viskoznost koloidnih otopina određuje se na isti način kao i viskoznost ostalih otopina. Mjeri se brzina protjecanja tekućine kroz kapilaru ili se mjeri sila između mirujućeg valjka i valjkaste posude koja rotira određenom brzinom, odnosno između mirujućeg konusa iznad rotirajuće ploče. Prostor između valjka i posude, odnosno konusa i ploče, ispunjen je tekućinom kojoj se određuje viskoznost.

Asimetričnost čestica, dakle odstupanje geometrijskog oblika od kugle, znatno utječe na viskoznost. Poznato je također da čestice s adsorbiranim elektrolitima, dakle s električnim dvostrukim slojem, uzrokuju povećanu viskoznost; pojava je nazvana elektroviskoznom efektom.

Mjerenja viskoznosti mogu poslužiti za određivanje relativne molekularne mase polimera koji su kao dispergirana faza prisutni u nekom koloidnom sustavu. U tu svrhu potrebno je nekom nezavisnom metodom odrediti relativnu molekularnu masu i viskoznost, te time utvrditi empirijsku zavisnost između relativne molekularne mase i viskoznosti tog polimera u čistom stanju za različite stupnjeve polimerizacije. Uz pomoć te zavisnosti i izmjerene viskoznosti u koloidnom sustavu dobiva se relativna molekularna masa polimera dispergiranog u tom koloidnom sustavu.

Osmoza i osmotski tlak. Na temelju koligativnih svojstava otopina, tj. onih koja ovise o broju čestica (sniženje ledišta, povišenje vrelišta, sniženje tlaka para otapala, osmoza), može se odrediti relativna molekularna masa otopljenе tvari. Ta su svojstva to slabije izražena što su čestice veće, tj. što je njihova koncentracija manja. Zbog toga se u koloidnim sustavima za određivanje relativne molekularne mase koloidnih čestica na temelju koligativnih svojstava može primijeniti samo mjerenje osmotskog tlaka. Osmoza nastaje kada je otapalo razdvojeno od otopine polupropusnom membranom, kroz koju mogu prolaziti samo molekule otapala, a ne i otopljene čestice. U takvu sustavu kroz membranu će strujati otapalo u otopinu. Ako je volumen otopine ograničen, rast će i tlak u otopini (osmotski tlak). Uzrok toj pojavi je razlika kemijskih potencijala zbog razlika u koncentraciji. Težnja da se kemijski potencijali izjednače, ostvaruje se smanjenjem koncentracije otopljenih molekula dolaskom novih molekula otapala u otopinu. Proces se može odvijati tako dugo dok se koncentracije ne izjednače ili dok tlak u otopini ne dostigne vrijednost koja će zaustaviti kretanje otapala.

Kako se u koloidnim otopinama uz koloidne ione nalaze i pravi ioni, koji također pridonose povećanju osmotskog tlaka, treba odrediti koji dio od ukupnog osmotskog tlaka otpada samo na koloidne ione. To se postiže upotrebom membrana za dijalizu umjesto polupropusnih membrana. Pravi ioni mogu

prolaziti kroz membrane za dijalizu, pa se s obje strane membrane uspostavlja neravnomjerna raspodjela pravih iona, na koju utječe koncentracija koloidnih iona. To je tzv. Donnanova ravnoteža, iz koje se može odrediti osmotski efekt pravih, pa prema tome i koloidnih iona.

Elektrokinetičke pojave pokazuju na povezanost koloidnih svojstava s električnom nabijenošću površine koloidnih čestica ili kapilara koloidnih dimenzija. U elektrokinetičke pojave ubrajaju se u prvom redu elektroforeza i elektroosmoza, a zatim i pojava potencijala strujanja i struje strujanja te pojava sedimentacijskog (centrifugacijskog) potencijala. Elektroforeza je gibanje koloidnih čestica pod djelovanjem električnog polja. Elektroosmoza je gibanje disperznog sredstva kroz kapilare porozne membrane, također pod djelovanjem električnog polja. Potencijal strujanja mjeri se između dviju elektroda, postavljenih sa svake strane porozne membrane, kad kroz takvu membranu pod tlakom struji elektrolitna otopina. Struja (električna) strujanja (mehaničkog) može se izmjeriti ako su takve dvije elektrode spojene osjetljivim galvanometrom dovoljno malog otpora. Sedimentacijski potencijal mjeri se između dviju elektroda na različitim visinama (različitim udaljenostima od osi vrtnje), ako kroz disperzni elektrolit sedimentiraju koloidne čestice. Zajedničko je, prema tome, svim elektrokinetičkim pojavama relativno gibanje disperznog sredstva prema površini dispergirane faze. To gibanje nastaje kao posljedica potencijala narinutog između dviju elektroda u disperznom sredstvu, ili je takvo gibanje nastalo djelovanjem neke sile, a posljedica toga jest električni potencijal ili struja. Budući da su potencijal i brzina gibanja, bilo čestica ili elektrolita, u neposrednoj uzročnoj vezi, zaključilo se da je uzrok elektrokinetičkih pojava postojanje električnog dvosloja. Električni dvosloj zamišlja se kao sloj čvrsto vezanih iona nekog istovrsnog naboja na površini čvrste faze (unutarnji sloj), a sloj iona protivnog naboja raspoređen je u blizini površine u nekoj prostornoj raspodjeli pod djelovanjem termičkog gibanja molekula i iona u otapalu te privlačnih elektrostatskih sila (vanjski sloj protuiona). Elektrokinetičke pojave primjenjuju se kao elektrokinetičke operacije u tehničkom mjerilu za razdvajanje sastojaka disperzija. Više o elektrokinetičkim pojavama i operacijama v. *Elektrokinetičke operacije*, TE 4, str. 397.

Optička svojstva koloida. Među različitim svojstvima koloida optička su svojstva osobito važna, jer se na njih oslanjaju najvažnije metode određivanja veličine i oblika koloidnih čestica. Osim toga, na optičkim se efektima temelji tehnička primjena mnogih koloidnih supstancija, npr. pigmentnih boja.

Raspršenje svjetla. Kad snop bijelog svjetla prolazi kroz koloidnu otopinu, može se dogoditi slijedeće: a) snop svjetla prolazi kroz otopinu nepromijenjen; b) svjetlo nekih valnih duljina apsorbira se u otopini, koja je tada obojena; c) svjetlo određenih valnih duljina na koloidnim se česticama dijelom raspršuje u različitim smjerovima, a ostatak svjetla prolazi kroz otopinu neraspršeno.

Zbog raspršenja snop svjetla je u koloidnom mediju vidljiv ako se promatra iz različitih kutova s obzirom na njegov ulazni smjer. Ta se pojava naziva Tyndallovim fenomenom (ili mutnoćom). Što je koloidnih čestica više i što su veće, to se više svjetla raspršuje i sustav je sve mutniji. Česti su primjeri mutnih sustava u prirodi i tehnici: magla, oblaci, riže poslije kiše, razrijeđeno mlijeko i drugo.

Mutnoća se definira izrazom

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp(-\tau l), \quad (4)$$

gdje je I_t intenzitet svjetla koje nije raspršeno i prošlo je kroz sustav (transmitirano svjetlo), I_0 intenzitet upadnog svjetla, l debljina sloja kroz koji prolazi svjetlo, a τ mutnoća. Prema tome je $I_0 - I_t$ ukupni intenzitet svjetla koje je u svim smjerovima raspršeno. Snop svjetla raspršuje se simetrično s obzirom na upadnu os, a intenzitet, kutna raspodjela intenziteta i polarizacija svjetla ovise o obliku i veličini čestica, njihovoj međusobnoj interakciji i razlici indeksa loma čestica i medija. Teorijske odnose tih veličina definira Rayleighova (1871) jednadžba:

$$\frac{I_{\beta}}{I_0} = \frac{8\pi^4\alpha^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta), \quad (5)$$

gdje je I_{β} svjetlo raspršeno od jedne jedine čestice pod kutom β , I_0 intenzitet upadnog svjetla, α polarizabilnost čestica u mediju, λ valna duljina svjetla, a r udaljenost čestica od izvora. U toj jednadžbi sadržano je tumačenje zašto je, npr., svjetlo koje prolazi kroz maglu ili oblak crvenije, a ono koje se raspršuje modrije. Naime, raspršenje je to jače što je valna duljina kraća, pa se više modroga raspršuje, a crveno ostaje u prolaznom snopu. Analogni su primjeri modrina neba, crvena boja pri zalazu Sunca, crveniji izgled uličnih svjetiljki kroz maglu, modrikasta boja dima. Ako je dimenzija čestice koja raspršuje svjetlo manja od $\lambda/20$, tada je ukupan intenzitet raspršenog svjetla direktno proporcionalan broju atoma u čestici, dakle relativnoj molekularnoj masi čestica, odnosno njihovoj veličini. Prema tome, za solove s dovoljno sitnim česticama u statističkoj prostornoj raspodjeli moguće je odrediti veličinu čestice mjerenjem intenziteta raspršenog svjetla. Kad je jedna od dimenzija čestica veća od $\lambda/20$, teorija raspršenja je kompliciranija. Zrake svjetla koje dvije dovoljno udaljene točke u čestici raspršuju u različitim smjerovima mogu se međusobno interferencijom pojačavati ili slabiti. Posljedica toga jest da je, s obzirom na smjer upadnog svjetla, intenzitet raspršenog svjetla veći u smjerovima prema naprijed i manji prema natrag, a intenzitet svjetla raspršenog u različitim smjerovima ovisan je o relativnoj masi čestica i o koncentraciji. Zbog toga je moguće mjerenjem ovisnosti intenziteta raspršenog svjetla pod različitim kutovima o koncentraciji izračunati srednju relativnu masu.

Ultramikroskopija. Mogućnost razlučivanja mikroskopima s vidljivim svjetlom ovisi o indeksu loma objekta i medija, o kvaliteti mikroskopa i valnoj duljini svjetla. Pomoću dobrog mikroskopa s imerzijom moguće je u upadnoj svjetlosti razlučiti dvije točke koje su udaljene oko 200 nm. Kako je granica razlučivanja ljudskog oka otprilike 0,2 mm, ne bi bilo nikakve koristi ako bismo i uspjeli mikroskopom povećati više od 1000 puta. Vidljivost, osim toga, ovisi i o razlici između osvijetljenosti objekta i pozadine. Zbog toga se vidljiva mikroskopija ne može primijeniti za promatranje koloidnih čestica manjih od 200 nm. Umjesto nje upotrebljava se mikroskopija u tamnom polju uz pomoć ultramikroskopa, te elektronska mikroskopija.

Princip ultramikroskopa jest osvijetljenje koloidnog sustava vrlo jakim izvorom svjetla kroz pukotinu u smjeru okomitom na smjer osi mikroskopa. Čestica koja se nađe u fokusu snopa svjetla raspršuje ga i šalje i u smjeru osi objektivna, pa se zbog toga čestica vidi kao svijetla točka ili mrlja. Na taj način može se utvrditi samo prisutnost čestica veličine 5–10 nm i većih, ali ne i njihov oblik ili veličina. Drugi način promatranja koloidnih čestica omogućen je mikroskopom s tamnim poljem. Snop svjetla u obliku plašta konusa, kojemu je vrh u fokusu mikroskopa, stvoren je sustavom leća i zrcala, koji se nalazi ispod objekta. Čestica koja se nađe na trenutak u fokusu pokazuje se kao slaba, nejasna mrlja. Iako tehnike s tamnim poljem ili ultramikroskopom ne mogu dati podatke ni o veličini ni o obliku čestica, ipak su veoma korisne, jer je njima moguće proučavati Brownovo gibanje, sedimentacijske ravnoteže, elektroforetsku gibljivost, proces koagulacije, polidisperznost i asimetriju čestica. Prosječna veličina čestica (prema broju čestica) može se izračunati iz poznate koncentracije sola po količini i u ultramikroskopu dobivene koncentracije po broju čestica u jedinici volumena. Čestice različitih veličina raspršuju svjetlo različitim intenzitetom, pa se u polidisperznim solovima vide kao više-manje svijetle mrlje. Asimetrične čestice daju pri povoljnoj orijentaciji povremeno jače bljeskove, pa solovi s asimetričnim česticama svjetlucaju.

Raspršenje rendgenskih zraka. Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom vrlo je važno svojstvo koloidnih čestica. Na toj pojavi zasniva se, naime, jedna od vrlo prikladnih metoda za određivanje veličine, pa i oblika i relativne (specifične) površine koloidnih čestica. Prođe li uski snop paralelnih, monokromatskih rendgenskih zraka (v. *Rendgenska tehnika*)

kroz koloidni sustav, u uskom kutnom području oko upadnog snopa pojavljuju se raspršene zrake. Rendgenske zrake raspršuju se na svakoj čestici sustava to jače što je veća razlika između elektronske gustoće čestica i disperznog sredstva. Intenzitet raspršenih zraka opada kontinuirano prema većim kutovima, te ovisi o veličini i obliku čestica. Tok tzv. krivulje intenziteta, tj. ovisnost intenziteta o kutu otklona, to je strmiji što su čestice veće. Za čestice koje su od valne duljine rendgenskih zraka veće nekoliko stotina puta ne mogu se eksperimentalno odvojiti raspršene zrake od upadnog snopa. Raspršenje na vrlo malim česticama (nekoliko valnih duljina) proteže se do mnogo većih kutova, ali je preslabog intenziteta da bi se moglo registrirati.

Krivulja intenziteta nekog koloidnog sustava ovisi o tome da li su sve čestice jednake veličine (monodisperzni sustavi) ili nisu, da li su čestice jedna od druge dovoljno daleko da raspršuju svjetlo neovisno (razrijeđeni sustavi), ili toliko blizu da nastaje interferencija zraka raspršenih na pojedinim česticama (koncentrirani sustavi), ili se radi o nepravilnim dvofaznim sustavima. Za to su teorijski izračunate krivulje intenziteta. Eksperimentalno se raspršeno zračenje registrira na fotoografskom filmu ili pomoću brojila. Za to su potrebne posebne rendgenske komore koje omogućuju mjerenje intenziteta raspršenog zračenja sve do kutova otklona od nekoliko kutnih minuta i registriranje vrlo slabih intenziteta. Danas postoji nekoliko vrsti komora za registriranje malih kutova. Veličina čestica koje se tom metodom mogu istraživati iznosi 1–500 nm, pa to obuhvaća upravo područje submikroskopskih koloidnih dimenzija. Prednost te metode prema ispitivanju pomoću elektronskog mikroskopa jest u tome što se čestice mogu istraživati i u prirodnoj sredini, tj. u otopini. Interpretacija krivulja intenziteta nije jednoznačna. Za neki sustav treba pretpostaviti vjerojatni model, te zatim eksperimentalnu krivulju raspršenja usporediti s teorijskim krivuljama za taj model. Na taj način mogu se dobiti različiti parametri koji karakteriziraju sustav, npr. veličina, oblik, pa i masa čestica ako je sustav monodisperzan, srednja veličina čestica i statistička raspodjela prema veličini za polidisperzne razrijeđene sustave, specifična površina između dviju faza u nepravilnom sustavu itd.

Elektronska mikroskopija. Najdirektnija metoda određivanja veličine i oblika koloidnih čestica jest elektronska mikroskopija (v. *Elektronski mikroskop*, TE 5, str. 6). Elektronskim mikroskopom mogu se razlučiti točke udaljene jedna od druge oko 0,5 nm, tj. mogu se promatrati i čestice koloidnih dimenzija. Prilikom rada s elektronskim mikroskopom na utvrđivanju oblika i veličina koloidnih čestica pojavljuje se niz poteškoća koje mnogo suzuju područje i učestalost njegove primjene. Kao prvo treba navesti da se čitava putanja elektrona u mikroskopu mora nalaziti u visokom vakuumu, jer je samo tada kretanje elektrona nesmetano. To znači, međutim, da se u vakuumu mora nalaziti i uzorak, i da se mogu promatrati samo one koloidne čestice koje ne ispare u vakuumu ni na povišenoj temperaturi, što nastaje zbog udara elektrona. Koloidne se čestice, dakle, ne mogu promatrati u njihovoj prirodnoj sredini, u disperznom sredstvu koje se prilikom pripreme uzorka mora otpariti. Mora se uvijek računati i s mogućnošću da se za vrijeme pripreme uzorka može promijeniti oblik i veličina čestica. Više čestica može se, naime, pod djelovanjem elektronskog snopa slijepiti u veću česticu, a pojedine čestice mogu zbog taljenja ili isparivanja izgubiti prvobitni oblik, smanjiti se ili potpuno ispariti. Uzorci se obično pripremaju tako da se vrlo mala količina sola nanese na tanki film od plastičnog materijala ili ugljika koji se nalazi razapet između otvora na metalnoj, najčešće bakrenoj rešetki. Za ispitivanje koloidnih čestica upotrebljavaju se, osim toga, i ostali načini pripreme uzorka: taloženje para teških metala na uzorak, te pravljenje otiska površine (replike).

LIT.: J. Alexander, *Colloid chemistry*. Chemical Catalog Company, New York 1932. — J. Alexander, *Colloid chemistry*. Van Nostrand Co., New York 1937. — H. B. Weiser, *Colloid chemistry*. John Wiley and Sons, New York 1947. — H. R. Krzyt, *Colloid science*, Vol. I & II. Elsevier Publishing Co., New York 1949. — R. E. Burk, O. Grummit, *Frontiers in colloid chemistry*. Interscience Publishers, New York 1950.

— B. Jirgensons, M. E. Straumanis, Colloid chemistry. Pergamon Press, London 1954. — A. E. Nielsen, Kinetics of precipitation. Pergamon Press, New York 1964. — G. D. Parfitt, Surface and colloid chemistry. Pergamon Press, Oxford 1966. — D. J. Shaw, Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworths & Co., London 1968.

M. Mirnik

KOLORIMETRIJA, mjerenje boje, i to pretežno obojenih površina. Primjenjuje se posljednjih godina sve više u mnogim granama industrije ili djelatnosti kojima je boja jedna od komponenata kvalitete proizvoda, pa prema tome i plasmana (v. *Boja*, TE 2, str. 59). To su tekstilna industrija, industrija boja i lakova, plastičnih masa i, u manjoj mjeri, fotokemijska (fotografija u boji) i grafička industrija.

Primijenjena kolorimetrija danas je usredotočena na rješavanje dvaju zadataka: brojčano izražavanje razlike dviju boja i uz to vezanu izradbu standarda i dopuštenih odstupanja i proračunavanja smjese bojila ili pigmenta koja u određenim uvjetima reproducira zadanu boju. Prvi se zadatak rješava višom metrikom boja, dok je za drugi potrebno poznavanje optičkih svojstava sredstava koja apsorbiraju i raspršuju svjetlost.

Vizualnu ocjenu boje, koja zahtijeva posebno odabrane i izučene radnike, postepeno zamjenjuju objektivni postupci. To ipak ne znači da će vizualna ocjena biti potpuno odbačena. Objektivni su postupci uvedeni zbog njihove velike točnosti, brzine mjerenja i interpretacije rezultata, ali po nekim procjenama nije rentabilno ulaganje u skupu opremu ako se dnevno ne proračuna barem 20 receptura. Zbog toga se u manjim laboratorijima najčešće samo određuje boja i izračunava razlika, a veliki proizvođači bojila i pigmenta, koji su izradili svoje sustave proračuna boje (Ciba-Geigy pod imenom COMA, Sandoz SARFO i dr.), daju osnovne recepture.

RAZLIKA BOJE

Razlika se dviju bliskih boja može odrediti na nekoliko načina. Jednu grupu čine postupci koji polaze od uzoraka atlasa boja, dok se u drugoj razlika računa iz objektivno određenih koordinata boje (stimulusa).

U atlasima boja (Munsellov atlas, DIN 6164 tablica boja) uzorci su stupnjevani u psihološkoj skali. Promatrač s normalnim vidom opaža istu razliku boje između susjednih uzoraka kojima su dvije od tri dimenzije (svjetlina, ton, zasićenost) iste. Svakom uzorku pridružene su tri brojčane vrijednosti koje određuju njegovo mjesto u atlasu. Razliku boje dvaju uzoraka daje razlika pripadnih brojčanih vrijednosti. Za Munsellov je sustav razlika boje

$$\Delta E = \frac{2}{5} C \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C, \quad (1)$$

gdje je C ton, ΔC razlika tona, ΔH razlika zasićenosti i ΔV razlika svjetline uzoraka (D. Nickerson, 1936).

Za dvije boje koje su u sustavu DIN 6164 određene vrijednostima T , D , S razlika iznosi (M. Richter, 1962)

$$\Delta E_{\text{DIN}} = \left[\left(\frac{10-D}{9} \frac{S}{6} \Delta T \right)^2 + \left(\frac{10-D}{9} \Delta S \right)^2 + (\Delta D)^2 \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Da bi se izbjeglo vizualno uspoređivanje ispitivanih uzoraka s uzorcima atlasa, za uzorke iz atlasa određene su stimulusne funkcije, tako da se razlika boje izračunava s izmjerenim stimulusima ispitivanih uzoraka (v. *Boja*, TE 2, str. 62). U tekstilnoj je industriji vrlo raširen postupak koji su D. Nickerson i K. F. Stultz izveli iz Munsellova sustava. Razlika je boje

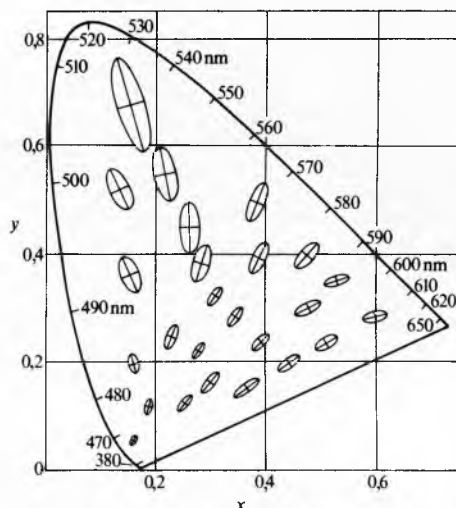
$$\Delta E = f[(0,23 \Delta V_Y)^2 + (\Delta V_X - \Delta V_Y)^2 + (0,4(\Delta V_Y - \Delta V_Z))^2]^{1/2}, \quad (3)$$

gdje su V_X , V_Y , V_Z funkcije svjetline Munsellova atlasa, koje se izračunavaju iz poznatih vrijednosti za X , Y , Z pomoću formule

$$V_Y = 0,79403 \sqrt{Y} + \frac{0,22507}{\sqrt{Y}} + \frac{3,85238 Y}{(1 + \sqrt{Y})^2} - 1,08541, \quad (4)$$

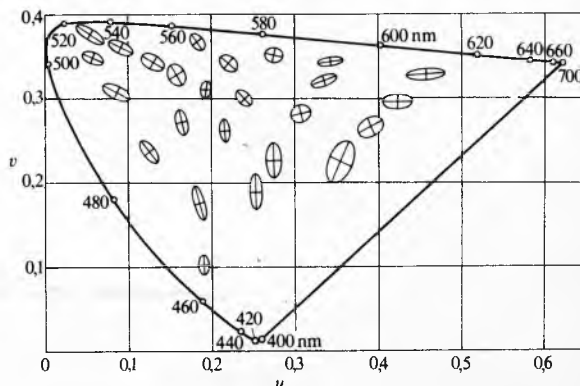
a V_X , V_Z zamjenom $Y \rightarrow X, Z$, ili se uzimaju vrijednosti iz tablica. Konstanta f je tako odabrana da se izračunani iznos razlike boje ΔE prilagodi iznosima izraženim u drugim sustavima.

U drugoj se grupi postupaka polazi od objektivno određenih koordinata i njihovih razlika ΔX , ΔY , ΔZ , odnosno Δx , Δy , Δz , no kako prostor boja X, Y, Z nije euklidski i udaljenost dviju točaka nije proporcionalna vizualnoj razlici boja koje su njima predstavljene, trebalo je eksperimentalno odrediti promjene stimulusa koje uzrokuju upravo zamjetljive promjene boje.



Sl. 1. Dijagram kromatičnosti CIE 1931 s MacAdamovim elipsama

D. L. MacAdam je do 1942. izveo mnogo mjerenja u 25 točaka dijagrama kromatičnosti CIE 1931 i utvrdio da su omeđene elipsama unutar kojih se kromatičnosti ne mogu razlikovati od kromatičnosti boje u središtu elipse. Dijagram kromatičnosti CIE 1931 u koji su ucrtane deset puta povećane MacAdamove elipse prikazan je na sl. 1. Poluosi najveće i najmanje elipse odnose se približno kao 30:1. One se razlikuju po veličini i smjeru, tako da je dijagram CIE neprikladan za neposredno određivanje razlike boje. Ovaj je njegov nedostatak potakao traženje takvih sustava za koje bi se elipse transformirale u kružnice jednakih promjera. To su sustavi ujednačene kromatičnosti u kojima su dužine proporcionalne vizualnoj razlici kromatičnosti boja koje ih omeđuju. Zbog zakrivljenosti prostora boja takav se sustav ne može naći, ali se ipak za dovoljno mala područja prostora može doći do rješenja koja dosta dobro zadovoljavaju postavljeni zahtjev. Tada se razlika boje jednostavno računa iz razlike koordinata, ali su transformacije kojima se one dobivaju iz stimulusa X, Y, Z često vrlo složene. Radi toga je CIE 1960. godine preporučila jedno manje uspješno rješenje s jednostavnijom transformacijom koordinata X, Y, Z u U, V, W :



Sl. 2. Dijagram kromatičnosti CIE-UCS 1960 s MacAdamovim elipsama