

ΠΕΡΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Μολονότι πρώτος ο Graham έ χρησιμοποίησε τόν όρον "κολλοειδή" διά τόν χαρακτηρισμόν ουσιών, αι όποια διαχέονται βραδέως διά ζωϊκήσ μεμβράνης, έν τούτοις διαλύματα κολλοειδών είχον παρασκευασθή παλαιότερον είς τά όποια είχον δώσει τόν όρον ψευδοδιαλύματα (Solmi)

Τήν κολλοειδή κατάστασην όρίζομεν ως κατάστασην λεπτοτάτου διαμερισμού είς άέριον, υγράν ή στεράν φάσιν (διαμερίζουσα φάσις ή φάσις διασποράς). Τά κολλοειδή διαλύματα είναι διφασικά συστήματα τών όποιων ή έν διασπορά φάσις έχει τάξιν μεγέθους 0,2 μ-5 μ και δι' έκαστον σωματίον υπάρχει καθωρισμένη επιφάνεια διαχωρισμού από τήν φάσιν διασποράς.

Βεβαίως είναι άδύνατος από τής άπόψεως αύτης ή σαφής διάκρισις μεταξύ κολλοειδών και άληθών (κρυσταλλοειδών) διαλυμάτων, έν τούτοις τά κολλοειδή συστήματα έχουν άρισμένας ιδιότητες, αι όποια, κατά γενικόν κανόνα τοποθετοϋν ταϋτα είς κατηγορίαν διάφορον τών άλλων.

Ο διηθητικός χάρτης δέν δύναται νά χρησιμεύση διά τόν διαχωρισμόν τών κολλοειδών από τά πραγματικά διαλύματα, φυτικά ή ζωϊκά μεμβράνα δέν επιτρέπουν τήν δίοδον τών κολλοειδών, ένω επιτρέπουν τήν δίοδον είς πραγματικά διαλύματα (ήμιπερατά μεμβράνα).

Τό φαινόμενον τούτο χρησιμοποιείται εύρέως πρός διαχωρισμόν αύτάν και καλείται διαπίδυσις (Dialysis). Συνήθως τίθεται τό κολλοειδέσ διάλυμα μεταξύ 2 ήμιπερατών μεμβρανών έν ύδατι και εντός ήλεκτρικού πεδίου ήλεκτροδιαπίδυσις, electro dialysis). Τή βοήθεια δύο ήλεκτροδίων εφαρμόζεται μία τάσις, ήτις προκαλεί τήν δίοδον τών ίόντων διά τών μεμβρανών έξω του κολλοειδοϋς διαλύματος. Ο διαχωρισμός κολλοειδών από μοριακά συστήματα επιτυγχάνεται επίσης διά υπερδιηθήσεως.

Η ύπαρξις τών κολλοειδών διαπιστοϋται δι' όπτικων μέσων (φαινόμενον Tyndal υπερμικροσκοπίον).

Έτέρα σπουδαία ιδιότης πλείστων κολλοειδών συστημάτων είναι ή εύαισθησία αύτάν είς μικράς ποσότητας ήλεκτρολυτών (φαινόμενον έξαλατώσεως). Ελάχισται ποσότητες ήλεκτρολύτου δύναται νά προκαλέσουν καθίζησιν (κροκίδωσις).

Κολλοειδή διαλύματα όπου η φάσις διασποράς είναι υγρά, δύνανται να χωρισθούν εις δύο κατηγορίας, εις λυόφοβα και λυόφιλα.

Εις τὰ λυόφοβα ή επίφανειακή τάσις, ιξώδες είναι ή αύτή μέ τήν του διασπείροντος μέσου, επίσης μικρά ποσότητες ήλεκτρολύτου προκαλούν κροκίδωσιν. Τά σωματίδια εύκόλως αναγνωρίζονται εις τό υπερμικροσκόπιον και μετακινούνται κατά μίαν διεύθυνσιν εντός ήλεκτρικού πεδίου. Εις τὰ λυόφιλα αντίθετως ή επίφανειακή τάσις είναι συχνά μικροτέρα τό ιξώδες μεγαλύτερον, μικρά ποσότητες ήλεκτρολύτου έχουν μικράν επίδρασιν, τά σωματίδια δυσκόλως αναγνωρίζονται εις τό υπερμικροσκόπιον και ή διεύθυνσις των εις τό ήλεκτρικό πεδίου θα έξαρτηθή εκ τής σχετικής προσροφήσεως των ιόντων. Αί διαφορετικάί ιδιότητες οφείλονται έν πολλοίς εις τήν ένυδάτωσιν των λυοφίλων κολλοειδών.

Τυπικόν παράδειγμα λυρόφωβων κολλοειδών αποτελούν τὰ κολλοειδή μέταλλα ένώ λυοφίλων αί πρωτεΐναι κλπ. Βεβαίως δέν δύναται να υπάρξη και έδώ σαφής διαχωριστική γραμμή, έφ' όσον εις πολλές περιπτώσεις, ως π.χ. εις ύδροξεΐδια, έμφανίζονται ένδιάμεσοι ιδιότητες.

Θά πρέπει να τονισθή ότι συνήθως ούσίαι αί οποίαι σχηματίζουν λυόφιλα κολλοειδή είναι ύψιμοριακάί.

Τό χρώμα των λυοφόβων κολλοειδών έξαρτάται κατά κάποιον βαθμόν εκ του μεγέθους των σωματιδίων.

Η μετακίνησις των ήλεκτρικώς φορτισμένων σωματιδίων των κολλοειδών υπό τήν επίδρασιν ήλεκτρικού πεδίου καλεΐται ήλεκτροφόρησις.

Όταν ή μετακίνησις τής έν διασπορά φάσεως παρεμποδισθή όχι όμως και του διασπείροντος μέσου, τότε όμιλούμεν περί ήλεκτροσμίσεως.

Τό φαινόμενον τής ήλεκτροφορήσεως δύναται να έξηγηθή διά τής υπάρξεως διπλής ήλεκτρικής στοιβάδος εις τήν μεσεπίφανειαν μεταξύ τής έν διασπορά και τής διασπειρούσης φάσεως.

Τό ήλεκτρικόν φορτίον του κολλοειδούς είναι μεγάλης σπουδαιότητος έφ' όσον άνευ τούτου τά κολλοειδή συστήματα είναι λίαν άσταθή. Η ύπαρξις του αυτού ήλεκτρικού φορτίου προκαλεί άπωσιν μεταξύ των σωματιδίων, άστε να άποφεύγεται ή συνένωσις και κροκίδωσις

τούτων. Αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων οδηγεί εις την ελάττωσιν της ελευθέρως ενεργείας με αποτέλεσμα την κροκιδωσιν τούτων άνευ της επιδράσεως του ηλεκτρικού φορτίου.

Έχει έξ άλλου παρατηρηθή ότι εάν διά της έντατικής διαπιδύσεως απομακρυνθή πλήρως ο ηλεκτρολύτης, τό κολλοειδές καθίσταται άσταθές και κροκιδούται. Ηίναί ένδιαφέρον νά τονισθή ότι παρασκευάζονται σχετικώς σταθερά κολλοειδή Au και Ag κατά την μέθοδον Bredig έφ' όσον τό ύδωρ περιέχει $5,10^{-4}$ γραμμοίσοδύναμα κατά λίτρον άλκαλι.

Μικράί μέν ποσότητες ηλεκτρολύτου σταθεροποιούν τό κολλοειδές, αλλά μεγαλύτεραι προκαλούν κροκιδωσιν.

Τό φαινόμενον της κροκιδώσεως έμελετήθη λίαν ένωρίς. Διά την μελέτην της Ικανότητος κροκιδώσεως άπαιτούνται αι αύταί συνθήκαι. π.χ. διάφορον είναι τό αποτέλεσμα άν ο ηλεκτρολύτης προστεθή βραδέως ή ταχέως. Η συγκέντρωσις του κολλοειδοϋς έξ άλλου έχει σημασίαν. Έν πάση περιπτώσει δύναται νά τονισθή ότι τό ίόν τό όποιον προκαλεί την κροκιδωσιν κολλοειδοϋς τινός είναι άντιθέτου φορτίου του φορτίου του κολλοειδοϋς και ή Ικανότης κροκιδώσεως αύξάνει μετά του σθένους (κανών Schulze - Hardy) π.χ. ή Ικανότης κροκιδώσεως τρισθενοϋς ίόντος δύναται νά είναι 600-1.000 μεγαλύτερα ενός μονοθενοϋς. Βεβαίως υπάρχουν αρκετά αποκλίσεις εις τόν κανόνα π.χ. μονοθενές ίόν νά είναι μεγαλύτερας Ικανότητος δισθενοϋς. Συνήθως τοιαύτα ίόντα προσροφώνται ίσχυράς επί της επιφανείας. Έξ άλλου φαίνεται ότι και τό συνυπάρχον ίόν παίξει κάποιον ρόλον.

Η ύπαρξις της διηλεκτρικής διπλής στοιβάδος εις την επιφάνειαν υγρού-στερεοϋ διεπιστώθη υπό του Helmholtz . Κατά την υπόθεσιν Helmholtz ή πτώσις δυναμικού εις την μέσεπιφάνειαν θά έπρεπε νά ήτο άπότομος. Η άποψις αϋτη άργότερον (Gouy) έτροποποιήθη διά της παραδοχής της ύπαρξεως διπλής στοιβάδος διαχύσεως. Ο Stern τέλος συμβιβάζει άμφοτέρας τάς άποψεις. Κατ' αϋτήν την άποψιν ή διπλή στοιβάς αποτελείται από δύο μέρη, μία στοιβάδα - πάχους μορίου-σταθερά επί της στερεάς επιφανείας ένθα ύπάρχει άπότομος πτώσις δυναμικού. Η δευτέρα εκτείνεται εις κάποιαν έκτασιν έντός της υγρής φάσεως και είναι διάχυτος. Είς την περιοχήν αϋτήν τά σωματίδια κινούνται ελευθέρως αλλά

ή κατανομή θετικῶν καί ἀρνητικῶν ἰόντων δέν εἶναι ὁμοίομορφος ἢ δέ πᾶσις τοῦ δυναμικοῦ δέν εἶναι ἀπότομος. (Ζήτα δυναμικόν)

ὑποτίθεται ὅτι κατά τήν κροκίδωσιν ἐλαττοῦται τό Ζήτα δυναμικόν λόγω προσροφήσεως τοῦ ἰόντος ἀντιθέτου φορτίου εἰς τό κολλοειδέσ σωματίον. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἰσοδύναμοι ἠλεκτρικῶς ποσότητες διαφόρου σθένους θά προσροφηθοῦν, δηλ. αἱ ποσότητες τῶν μονοδι-κ.λ.π. προσροφουμένων ἰόντων θά εὐρίσκονται ἀπό τήν σχέσιν τήν παρεχομένην ὑπό τῆς ἐξισώσεως τῆς ἰσοθέρμου προσροφήσεως τοῦ Freundlich. Κροκίδωσις δι' ἄμοιβαίας καθιζήσεως κολλοειδῶν ἀντιθέτου φορτίου εἶναι γενικόν φαινόμενον.

Ἐάν λίαν μικρά ποσότης ὑδροφίλου κολλοειδοῦς προστεθῇ εἰς λυόφοβον παρατηρεῖται πολλάκις ὅτι τό τελευταῖον καθίσταται περισσότερον εὐαίσητον εἰς τήν καθιζήσιν δι' ἠλεκτρολύτου. Τοῦτο ἀποτελεῖ τό φαινόμενον τῆς εὐαίσθητοποιήσεως. Ἐάν ὅμως μεγάλη ποσότης τοῦ ὑδροφίλου κολλοειδοῦς ἀντιθέτου φορτίου ἢ τό ὑδρόφιλον ἔχει τό αὐτό φορτίον μέ τοῦτο, τότε τό λυόφοβον κολλοειδέσ καθίσταται ἐλάχιστον εὐαίσητον εἰς τήν ἐπίδρασιν τοῦ ἠλεκτρολύτου (προστατευτικῶ κολλοειδέσ). Ἡ προστατευτικῆ δρᾶσις διαφόρων λυοφίλων παρέχεται ὑπό τοῦ "ἀριθμοῦ χρυσοῦ" (Zsigmondy) ὅστις παριστᾷ τό βάρος, εἰς mgr, ξηροῦ ὑλικοῦ ἐξ οὗ τό λυοφίλες παρασκευάζεται, τό ὅποιον προστιθέμενον εἰς 10 cc Standard διαλύματος κολλοειδοῦς χρυσοῦ (0,00550/o) εἶναι εἰς θέσιν νά ἐμποδίσῃ τήν ἀλλαγὴν χρώματος κατά τήν προσθήκην 1 cm³ 10 o/o διαλύματος NaCl. Ὅσον μικρότερος εἶναι ὁ ἀριθμός χρυσοῦ τόσον μεγαλύτερα ἢ προστατευτικῆ ἱκανότης τῆς λυοφίλου οὐσίας. Μικραὶ ποσότητες ἠλεκτρολύτου προστιθέμεναι εἰς λυόφιλον κολλοειδέσ ἐλαττώνουν τό Ζήτα δυναμικόν. Ἐν συνεχείᾳ καθιζήσις δέν παρατηρεῖται. Εἰς τό ἰσοηλεκτρικόν σημεῖον, τό κολλοειδέσ εἶναι ἀκόμα ἀρκετά σταθερόν. Ἡ ἐνυδάτωσις τούτου παίζει θεμελιώδη ρόλον. -

Γενικῶς δύναται νά λεχθῇ ὅτι ἡ σταθερότης τῶν λυοφίλων κολλοειδῶν εἰς ὕδωρ καθορίζεται τόσον ἀπό ἠλεκτρικόν φορτίον ὅσον καί ἀπό τήν ἐνυδάτωσιν.

Τό μέγεθος τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων καί ἰδίως τῶν πρωτεϊνῶν εὐρίσκεται διὰ τῆς ὑπερφυγοκεντρίσεως (Svedberg).

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

Μερικά λυόφιλα κολλοειδή ύψιμοριακών ούσιων σχηματίζουν κολλοειδή διαλύματα διά θερμάνσεως εἰς κατάλληλον μέσον διασποράς. Ἀντιθέτως, τὰ λυόφοβα κολλοειδή απαιτοῦν ἰδιαιτέρας συνθήκας. Ἐφ' ὅσον τὰ κολλοειδή ἀποτελοῦν κατὰστασιν διαμερισμοῦ ὕλης μεταξύ τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων καὶ ἄδρομερῶν μιγμάτων δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν εἴτε διά συσσωματώσεως τῶν σωματιδίων πραγματικοῦ διαλύματος εἴτε διά διασποράς τῶν μεγαλυτέρων σωματιδίων εἰς μικρότερον.

Μέθοδος συσσωματώσεως.

Τό ὑλικόν ἀπό τό ὅποιον θά παρασκευασθῇ τό κολλοειδές ἀρχικῶς εὐρίσκεται εἰς τό πραγματικόν διάλυμα ὑπό μορφήν μορίων ἢ ἰόντων καὶ ὡς ἀποτέλεσμα χημικῆς δράσεως μεταξύ αὐτῶν οχηματίζονται κολλοειδή σωματῖα. Περὶ-λαμβάνει

1) Ἀναγωγή. Ἡ μέθοδος ταύτη εἶναι κατάλληλος διά τήν παρασκευήν κολλοειδῶν τῶν μετάλλων. Τὰ ἀναγωγικά ὑλικά εἶναι H_2 , PH_3 , ὕδραζίνη, φορμαλδεϋδη κ. λ. π. (μὴ ἠλεκτρολύται).

2) Ὄξειδωσις. - Καλόν παράδειγμα εἶναι ὁ σχηματισμός κολλοειδοῦς θείου δι' ὄξειδώσεως ὕδατικοῦ διαλύματος H_2S διά τοῦ ἀέρος.

Ἐπίσης κατ' ἀνάλογον τρόπον παρασκευάζεται καὶ τό Σελήνιον.

3) Διπλή ἀποσύνθεσις. - Ἡ παρασκευὴ $BaSO_4$ διά $Ba(NO_3)_2$ καὶ $AgCl$ ἀπό $AgNO_3$ αποτελοῦν τήν μέθοδον ταύτην. Ἡ δίοδος διά ἀραιοῦ διαλύματος As_2O_3 ἢ $Hg_2(CM)_2$ πρὸς σχηματισμόν As_2S_3 ἢ HgS ἀνήκουν εἰς τήν ὡς ἄνω μέθοδον. Ὁ σχηματιζόμενος ἀσθενῆς ἠλεκτρολύτης (π.χ. δέν ἄρκεῖ διά τήν καθίζησιν.)

4) Ὑδρόλυσις. - Ἡ μέθοδος αὕτη ἀποτελεῖ μίαν μορφήν διπλῆς διασπάσεως, τοῦ ὕδατος ἀποτελοῦντος τό ἕν τῶν ἀντιδρώντων. Χρησιμοποιεῖται συνήθως διά τήν παρασκευήν ὄξειδιων ἢ ὕδροξειδιων ἀσθενῶς ἠλεκτροθετικῶν μετάλλων π.χ. Fe , Al καὶ μερικῶν μὴ μετάλλων. - Κολλοειδές διάλυμα ὕδροξειδίου τοῦ σιδήρου ἐπιτυγχάνεται

διά προσθήκης μικρᾶς ποσότητος χλωριούχου ἁλατος αὐ-
τοῦ εἰς ζέον ὕδωρ. Λαμβάνει χῆραν ὑδρολύσεις καὶ σχημα-
τίζεται ὑδροξείδιον τοῦ σιδήρου κολλοειδές καὶ HCl ,
ὅπερ ἀπομακρύνεται διά διαπιδύσεως.

5) Ἀλλαγὴ διαλυτικοῦ. - Ἐφ' ὅσον ἡ οὐσία εἶναι διαλυτὴ
εἰς τι διαλυτικόν καὶ ἀδιάλυτος εἰς ἕτερον, προσθήκη
τούτου εἰς τὸ πρῶτον, προκαλεῖ κολλοειδῆ διασπορὰν τοῦ
διαλυομένου σώματος. Κολλοειδές S ἢ P δύνανται νά πα-
ρασκευασθοῦν διά προσθήκης ἀλκοολικοῦ διαλύματος εἰς
μεγάλην ποσότητα ὕδατος. Τροποποιήσεις τῆς μεθόδου ἀνα-
φέρεται εἰς τὴν παρασκευὴν κολλοειδοῦς AgJ διά προσ-
θήκης εἰς ὕδωρ διαλύματος ἰωδίου εἰς KJ εἰς ὃ δ Ag
εὐρίσκεται ὑπὸ μορφήν συμπλόκου ἰόντος.

Μέθοδοι διασπορᾶς.

1) Μηχανικὴ διασπορά. - Κολλοειδῆς μῦλος τοῦ Plausen
ὁ διαμερισμὸς τῆς φάσεως ἐπέρχεται διά τριβῆς αὐτῆς
μεταξὺ σειρᾶς δίσκων κινουμένων μετὰ μεγάλης ταχύτητος
καὶ ἕκαστος ἀντιθέτῳ πρὸς τὸν ἐπόμενον. Ὁ διαμερι-
σμὸς λαμβάνει χῆραν παρουσίᾳ τῆς σκεδαζούσης φάσεως
καὶ τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς.

2) Πέψις δι' ἰόντων. Προσφάτως καθιζήσαν $Fe(OH)_3$ ἀπὸ
 $FeCl_3 + (NH_4)_2CO_3$ δύναται νά ὑποστῇ πέψιν διά Fe^{+++}
ἢτοι διά καταλλήλου ἀντιδραστηρίου ἔχοντος κοινὸν ἰόν
μέ τὸ ὑλικόν ὅπερ πρόκειται νά διαμοιρασθῇ.

3) Δι' ἐκπύσεως. - Εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς ἀναλυτικῆς
χημείας, ὅτι ἐπανειλημμένα ἐκπύσεις ἰζημάτων προκα-
λοῦν πέψιν αὐτῶν, λόγῳ ἀπομακρύνσεως τῶν ἐν προσροφῆς
σεις ἰόντων.

4) Ἡλεκτρικὴ μέθοδος. - Ἦδη ἀπὸ τοῦ 1898 ὁ Bredig
τῇ βοήθειᾳ τόξου ἐν ὕδατι καὶ μέ ἠλεκτρόδια Au , Pt ,
 Ag , ἐπέτυχεν τὴν παρασκευὴν τῶν μετάλλων τούτων ὑπὸ
κολλοειδῆ μορφήν. Ἰχνη ἠλεκτρολύτου εὐνοοῦν τὴν στα-
θερότητα τοῦ κολλοειδοῦς. Ἡ μέθοδος ἀνεπτύχθη ὑπὸ
τοῦ Svedberg καὶ διὰ ταύτης παρεσκευάσθησαν διάφορα
ὄργανολύματα "organosol" καὶ μὴ μεταλλικαὶ οὐσίαι
παρουσιάζουσαι σχετικὴν ἀγωγιμότητα. Τὰ ἠλεκτρόδια
εἶναι ἐκ Fe ἢ Al μὴ διασπειρόμενα, ἐνῶ τὸ ὑλικόν
ὅπερ πρόκειται νά διασπαρῆ εὐρίσκεται ὑπὸ μορφήν κόκ-

κων εἰς τό μέσον διασποράς.

Ὁ Sverdrverg ἐξέφρασεν τήν ἄποψιν ὅτι προκαλεῖται ἐξάχνωσις τῆς οὐσίας καί διὰ συμπυκνώσεως λαμβάνεται ἡ κολλοειδῆς μορφή. -

ΣΕΙΡΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

- 1) Ἐντός 5 δοκιμαστικῶν σωλήνων τίθενται ἀνά 5cm^3 ἐκ τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος. Ἐν συνεχείᾳ, ἐφ' ἑκάστου τοῦ σωλήνος προστίθενται ἀνά 45cm^3 ἐξ ἑκάστου τῶν ὑπαρχόντων ἠλεκτρολυτῶν.
- 2) Ἀναμένεται ἡ κροκίδωσις καί ἐξάγονται συμπεράσματα ὡς πρός τό φορτίον τοῦ κολλοειδοῦς δεδομένου ὅτι αἱ ποσότητες K καί Cl ἀντιστοίχως εἶναι ἰσοδύναμοι.
- 3) Πρασδιορίζεται τό φορτίον τοῦ κολλοειδοῦς διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἠλεκτροφορήσεως. Πρός τούτοις χρησιμοποιεῖται ἡ ὑπάρχουσα συσκευή ἐπί τῆς ἀσκήσεως μετὰ τοῦ ὑδατοῦς σωλήνος. Ἐντός τοῦ ὑδατοῦς σωλήνος τίθεται τό κολλοειδέες καί ἐφαρμόζεται ἠλεκτρικόν πεδίον. Στήν περίπτωσι τοῦ κολλοειδοῦς $\text{Fe}(\text{OH})_3$ σχηματίζομεν στοιβάδα ὕδατος ὑπεράνω αὐτοῦ.