

ÜBER EINIGE KOLLOIDCHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN VON UNGARISCHEN BENTONITEN. II

Ionenaustauschkapazität und organische Kationenaufnahme der Fraktionen

Von F. SZÁNTÓ, B. VÁRKONYI, M. GILDE und J. BALÁZS

Institut für Kolloidchemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 1 Dezember, 1966)

In dieser Arbeit wurde durch verschiedene Methoden die Untersuchung der Ionenaustauschkapazitäten nach Mehlich und der Cetylpyridinium-Ionenaufnahme der Bentonitfraktionen von Mád-Koldu vorgenommen. Es ergab sich dabei die Feststellung, daß die Bestimmung der Ionenaustauschkapazität durch das Natriumkarbonat gestört wird, demgegenüber dies jedoch bei der Ermittlung des Bindevermögens für organische Stoffe keine Störung bedeutet. Zwischen den Ionenaustauschfähigkeiten der verschiedenen Bentonitfraktionen und ihren organischen Kationenaufnahmen wurden charakteristische Unterschiede gefunden.

Einleitung

In der vorangegangenen Arbeit [1] wurde darüber berichtet, daß sich die ungarischen Erdalkali-Bentonite bei Behandlung mit Natriumkarbonat und Sedimentierung in dünnflüssiger Suspension, in Fraktionen verschiedenen Dispersitätsgrades und verschiedener mineralischer Zusammensetzung zerlegen lassen.

In der vorliegenden Arbeit werden wir über die Ionenaustauschkapazität und die organische Kationenaufnahme dieser Fraktionen Bericht erstatten.

Versuchsmaterialien und Methoden

Als Versuchsmaterialien dienten Fraktionen verschiedenen Dispersitätsgrades und verschiedener mineralischer Zusammensetzung der Bentonitproben von Mád—Koldu, die mit verschiedenen Sodamengen behandelt waren [1].

Die Werte für die Ionenaustauschkapazitäten wurden nach MEHLICH ermittelt [2]. Zu diesen Bestimmungen wurde 0,5—1,0 g Material entsprechend der zu gewärtigenden Ionenaustauschkapazitäten der Proben eingewogen und mit 40 g von vorher mit Salzsäure bis zur Ionenfreiheit gewaschenem Quarzsand vermischt. Durch Blindversuch wurde die Ionenbindungsfähigkeit des Quarzsandes bestimmt.

Nach dreierlei Methoden geschah die Bestimmung der organischen Kationenaufnahme der Fraktionen: Durch koagulierende Titrierung nach van OLPHEN [3] sowie im Wege von potentiometrischer und konduktometrischer Titrierung nach GUDOWITSCH und OWTSCHARENKO [4].

Auf folgende Art wurde die koagulierende Titrierung vorgenommen: So lange wurde die 2-prozentige, wäßrige Cetylpyridiniumchlorid (CPCl)-Lösung zu Natriumbentonitsolen, bzw. Suspensionen bekannter Konzentration (einige Zehntel

Prozent) zugegeben, bis vollständige Koagulation der Systeme erfolgte. Der Koagulationsbeginn läßt sich an der Brechung der opaleszierenden Kolloidlösungen und an der Bildung des flockigen Niederschlags erkennen. Auf Einwirkung wachsender CPCI-Mengen vermindert sich die Opaleszenz der Sole und die Menge des voluminösen Niederschlages wird zusehends größer. Durch Schütteln und Rühren läßt sich der flockige Niederschlag mehr oder weniger gut dispergieren. Vollständige Koagulation wird dadurch angezeigt, daß die Sole aufhören zu opaleszieren und grobflockiger Niederschlag entsteht, der sich durch Schütteln und Rühren nur sehr schwer dispergieren läßt. Bei den Fraktionen I schwimmen die Niederschläge auf die Wasseroberfläche, wogegen sie sich bei den Fraktion II und III absetzen. Am Ende des Koagulationsvorganges erscheinen die Dispersionsmittel völlig rein und durchsichtig; es gibt keine Trübungen mehr.

Die potentiometrischen Titrierungen wurden an Suspensionen von einigen Zehntel Prozent Natriummontmorillonit mit 2-prozentigen CPCI-Lösungen vorgenommen. Zu diesen Natriummontmorillonit-Suspensionen wurden dann stets je 0,2 ml CPCI-Lösungen in steigenden Mengen zudosiert. 3 Minuten nach Hinzugabe dieser Lösungsmengen wurden die pH der einzelnen Systeme gemessen. Bei Darstellung der pH der Fraktionen in Abhängigkeit der CPCI-Mengen ergaben sich charakteristische Kurven und je nach deren Knickpunkten wurde dann auf Grund der CPCI-Mengen die organische Kationenaufnahme der Fraktionen berechnet.

Die Durchführung der konduktometrischen Titrations geschah bei Konzentrationsverhältnissen, die mit den bisherigen übereinstimmten. Nach Zugabe jeder Lösungsdosis und 3 Minuten Rühren wurde die Leitfähigkeit der Suspensionen ermittelt. Als organische Kationenaufnahme der mit Soda behandelten Bentonite wurde immer jene CPCI-Menge angesehen, die dem jeweiligen Knickpunkt ihrer konduktometrischen Titrationskurve entspricht.

Fünf Tage lang wurde bei Zimmertemperatur die Dialyse der mit Soda behandelten Bentonitfraktionen bei Suspensionskonzentrationen von einigen Zehntel Prozent in dest. Wasser durchgeführt. Zur Dialysierung wurden dabei die von der Firma Kalle A. G., Wiesbaden-Biebrich, hergestellten Dialysierhülsen verwendet. Diese Dialysierhülsen, die 1 Lt Suspension enthielten, wurden in 1,5 Lt dest. Wasser eingestellt. Die wirksame Membranoberfläche betrug 300 cm². Nach je 4 Stunden wurde das Außenwasser, das die Dialysierhülsen umgibt, erneuert und gleichzeitig die Suspensionen umgerührt.

Versuchsergebnisse

Tabelle I und Fig. 1 veranschaulichen die MEHLICHSche Ionenaustauschkapazitäten der Fraktionen verschiedenen Dispersitätsgrades und verschiedener mineralischer Zusammensetzung. Wie es zu erwarten war, weichen die Ionenaustauschkapazitäten der einzelnen Fraktionen beträchtlich von einander ab und namentlich bei den feinen Fraktionen verändern sie sich in hohem Maße nach ihrem Sodagehalt. Wenn der Überschuß des Elektrolytes durch Dialyse der stabilen Na-Montmorillonitsolen getrennt wird, so sinkt die MEHLICHSche Ionenaustauschkapazität ab und auch ihre Änderung mit Sodamenge wird bedeutend kleiner.

Tabelle I
MEHLICHsche Kationenaustauschkapazität der Fraktionen in mekv/100 g

Natriumkarbonat- menge %	Fraktion I		Fraktion II		Fraktion III
	vor der Dialyse	nach der Dialyse	vor der Dialyse	nach der Dialyse	vor der Dialyse
2	129	92	66	59	21
3	159	103	56	53	17
4	164	103	50	49	14
5	185	110	45	45	12
6	273	119	45	45	11
7	290	122	50	50	11

Auch die durch koagulierende Titrierung bestimmten organischen Kationenbindungs-fähigkeiten der einzelnen Fraktionen erweisen sich als äußerst divergierend (siehe Tabelle I und Fig. 2): Diejenigen der feinen Fraktionen I sind weit größer als bei den mittleren Fraktionen II, hingegen die organische Kationenaufnahme

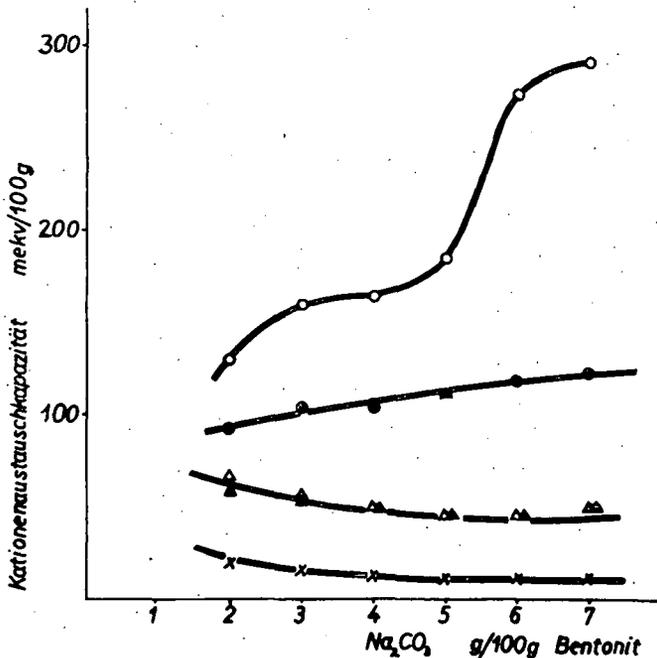


Fig. 1. Kationenaustauschkapazität der Fraktionen in Abhängigkeit der Sodamenge

- Fraktion I (undialysiert), △ Fraktion II (undialysiert),
 × Fraktion III (undialysiert), ● Fraktion I (dialysiert),
 ▲ Fraktion II (dialysiert)

Tabelle II
CPCI-Aufnahme der Fraktionen in mekv/100 g

Natriumkarbonat- menge %	Fraktion I		Fraktion II		Fraktion III
	vor der Dialyse	nach der Dialyse	vor der Dialyse	nach der Dialyse	vor der Dialyse
2	84	78	30	28	8
3	92	91	29	28	8
4	98	93	30	30	8
5	102	104	32	30	8
6	105	108	26	29	7
7	106	106	22	26	4

der groben Fraktionen III, die überwiegend Beimineralien enthalten, unbedeutend gefunden werden. Auffallend erscheint es auch, daß sich diese organische Kationenaufnahme der Fraktionen I im Gegensatz zu deren MEHLICHschen Ionenaustauschkapazitäten relative nur wenig verändert und auch auf Einwirkung von Dialyse keine wesentliche Veränderung eintritt.

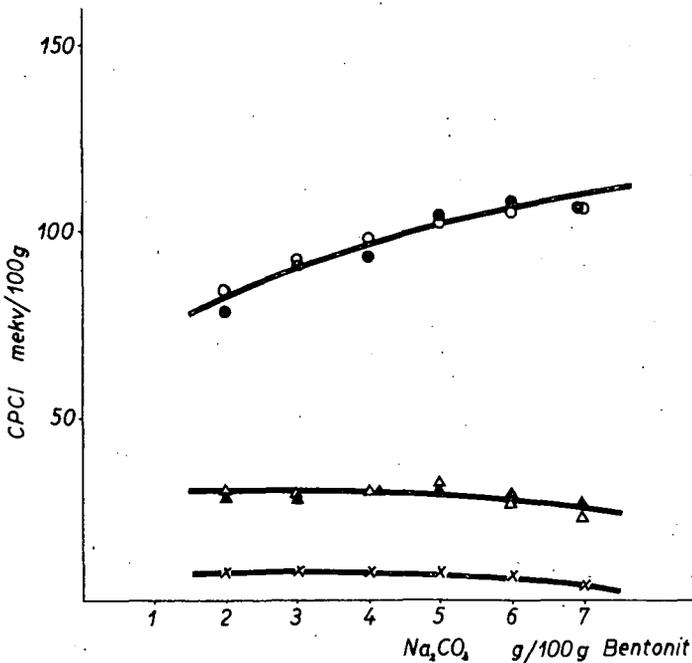


Fig. 2. CPCI-Aufnahme der Fraktionen in Abhängigkeit der Sodamenge
○ Fraktion I (undialysiert), △ Fraktion II (undialysiert), × Fraktion III (undialysiert), ● Fraktion I (dialysiert), ▲ Fraktion II (dialysiert)

Die organischen Kationenbindungsfähigkeiten der dialysierten Fraktionen I, die im Wege von koagulierender Titrierung und nach elektrometrischen Methoden ermittelt wurden, zeigen praktisch Übereinstimmung, wie dies aus Tabelle III hervorgeht.

Tabelle III

CPCI-Aufnahme der dialysierten Fraktionen I in mekv/100 g
(durch verschiedene Methoden bestimmt)

Natriumkarbonat- menge %	Durch koagulierende Titrierung	Durch potentiomet- rische Titrierung	Durch konduktomet- rische Titrierung
2	78	79	80
3	91	92	91
4	93	93	92
5	104	107	107
6	108	106	110
7	106	102	106

Bewertung der Ergebnisse

Die Komponenten verschiedener mineralischer Zusammensetzung der natürlichen ungarischen Bentonitvorkommnisse, die sich in stark aggregiertem Zustand befinden, lassen sich nach unseren vorangegangenen Prüfungen durch Behandlung mit Soda desaggregieren und die überwiegende Menge der Montmorillonite läßt sich auch peptisieren. Bei Erhöhung der Sodamengen nimmt das Ausmaß der Peptisation stufenweise zu und das findet seinen Ausdruck nicht nur in den Veränderungen der abtrennbaren Fraktionsmengen verschiedenen Dispersitätsgrades und variierender mineralischer Zusammensetzung, sondern auch in der Ionenaustauschkapazität der Fraktionen.

Bei geringem Soda-Gehalt liegen die Bentonite noch nicht in desaggregiertem Zustand vor, daher gelangen die Tonmineralbestandteile höherer Ionenaustauschkapazität zusammen mit ihren Begleitmineralien bei Sedimentierung in den Bodensatz. Bei Erhöhung des Sodagehalts erfolgt sukzessive die Desaggregation der groben Aggregate und so gelangen die Tonmineralbestandteile hoher Ionenaustauschkapazität in die Fraktionen I und II. Gleichzeitig wird die Fraktion III natürlich an begleitenden Mineralien geringer Ionenaustauschkapazität angereichert und dementsprechend verringert sich dann auch ihre Ionenaustauschkapazität.

Bei Erhöhung des Sodagehalts spielen sich in der Fraktion II in zweierlei Richtung Veränderungen ab. Zufolge der Peptisation gelangen die Tonmineralbestandteile hoher Ionenaustauschkapazität in die Fraktion I und zugleich wird sie an Komponenten von geringerer Ionenaustauschkapazität angereichert, die aus den Fraktionen III stammen. Bei zunehmendem Sodagehalt werden die Ionenaustauschkapazitäten der Fraktionen II als Ergebnis dieser Veränderungen geringer.

In Abhängigkeit des Sodagehalts unterliegt die Ionenaustauschkapazität der Fraktion I in einer Weise Veränderungen, die von dem bisher Gesagten abweicht. Bei kleinem Sodagehalt wird nämlich zuerst geringe, nach 5% sprunghafte und

dann abermals geringe Erhöhung gefunden. Nach 5% muß man auch mit der chemischen Wirkung der Soda rechnen als deren Ergebnis das Montmorillonitgitter teilweise zerrüttet wird, was die umtauschfähigen Stellen vermehrt. Weiters darf man nicht außer Acht lassen, daß der Sodaüberschuß die Ermittlung der Basisaustauschkapazitäten nach MEHLICH stark stören kann.

Hierfür sprechen auch die Ergebnisse der Untersuchungen, die an dialysierten Suspensionen durchgeführt wurden. Aus den in Tabelle I angeführten und auf Abb. 1 dargestellten Daten geht hervor, daß während die vor und nach der Dialyse

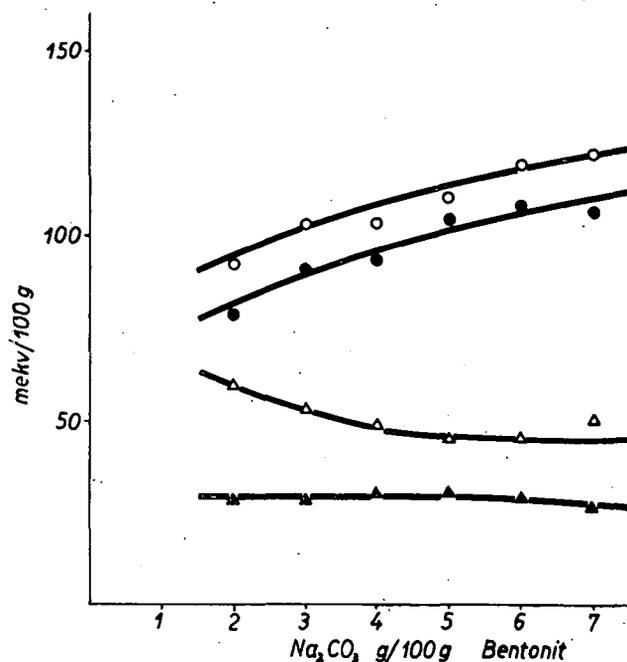


Fig. 3. Kationenaustauschkapazität und CPCI-Aufnahme der Fraktionen in Abhängigkeit der Sodamenge

○ Kationenaustauschkapazität (nach MEHLICH) der Fraktion I (dialysiert), ● CPCI-Aufnahme der Fraktion I (dialysiert)
 △ Kationenaustauschkapazität (nach MEHLICH) der Fraktion II (undialysiert), ▲ CPCI-Aufnahme der Fraktion II (undialysiert)

gemessenen Werte der Ionenaustauschkapazitäten der Fraktion II — die kein freies Natriumkarbonat enthält — von einander unbedeutend abweichen, findet man bei der Fraktion I mit freiem Sodagehalt wesentlich geringere Ionenaustauschkapazitäten nach Dialyse als vor Durchführung der Dialyse. Besonders große Unterschiede treten bei höherem Sodagehalt in Erscheinung.

Die Desaggregations- und Peptisationsvorgänge, die bei der Sodaewirkung auftreten, kommen eindeutig auch in der organischen Kationenaufnahme der Fraktionen zum Ausdruck. Bei den Fraktionen I liegt entsprechend ihrer mineralischen Zusammensetzung viel höhere organische Kationenaufnahme vor als bei den

Фракционен II и III. Es überrascht also, daß — im Gegensatz zu den nach MEHLICH gemessenen Ionenaustauschkapazitäten — die organische Kationenaufnahme der nicht dialysierten Фракционен I, bei Erhöhung der Sodamenge, nur in verhältnismäßig geringer Weise erhöht wird und ebenso verändert sich, wie die organische Kationenaufnahme der dialysierten Systeme. Diese Ergebnisse bezeugen, daß die Bestimmung der organischen Kationenaufnahme durch den Sodagehalt sichtlich nicht gestört wird.

Beim Vergleich der Ionenaustauschkapazitäten nach MEHLICH und der organischen Kationenbindfähigkeiten (Fig. 3) sieht man, daß bei der Фракцион I bezüglich dieser beiden Eigenschaften völlig paralleles Verhalten besteht und die organischen Ionenaustauschkapazitäten ungefähr 20 Prozent geringer in Erscheinung treten als die Werte nach MEHLICH. Bei der Фракцион II gibt es keinen völligen Parallelismus und die organischen Kationenaustauschfähigkeiten betragen nur circa die Hälfte der MEHLICHschen Werte. Wahrscheinlich stehen diese Verschiedenheiten mit den Fragen des tatsächlichen Mechanismus der organischen Ionenbindung (reversibler Austausch oder Chemisorption) in Zusammenhang, die noch ihrer Klarlegung harren.

Literatur

- [1] Szántó, F., Várkonyi, B., Gilde, M., Balázs, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, **13**, 87 (1967).
- [2] Mehlich, A.: Soil Sci. **66**, 429 (1948).
- [3] van Olphen, H.: Clay Minerals Bulletin **1**, 169 (1951).
- [4] Gudowitsch, N. V., Owtscharenko, F. D.: Koll. sh. SSSR **25**, 407 (1963).

КОЛЛОИДХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБНОСТИ ВЕНГЕРСКИХ БЕНТОНИТОВ. II

Ф. Санто, Б. Варкоњи, М. Гилде, Я. Балаж

В настоящей работе были исследованы емкость Мелихового обмена ионов и способность связать ионы цетилпиперидиниума бентонитовых фракций из Мада. Установилось, что карбонат натрия мешает определению емкости Мелихового обмена ионов, но не мешает определению способности связать органические вещества. Обнаружены характерные различия в емкости обмена ионов и способности связать органические катионы бентонитовых фракций с различной степенью дисперсии.