

ÜBER EINIGE KOLLOIDCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON UNGARISCHEN BENTONITEN. III

Alkaliäquivalent und Kationenaustauschkapazität von H-Montmorilloniten

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

Institut für Kolloidchemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Mai 1968)

In vorliegender Arbeit wurden die konduktometrischen Titrationskurven von aus Na-Montmorilloniten hergestellten und verschieden dialysierten Säure-Montmorilloniten, sowie deren MEHLICHSCHE Austauschkapazität-Werte untersucht. Es wurde festgestellt, daß der erste Knickpunkt der Titrationskurven mit Zunahme der Dialysendauer verschwindet, während das Alkaliäquivalent in Vergleich zu dem Wert der MEHLICHSCHE Austauschkapazität bedeutend (etwa um ein Drittel) abnimmt. Die Ergebnisse wurden an Hand einer langsamen Umtausch der H- und Al-Ionen interpretiert.

Einleitung

Die grundlegenden Charakteristiken der Montmorillonite werden entscheidend durch die Oberflächeneigenschaften der Teilchen bestimmt, wobei letztere auch durch die Art und Weise der Vorbehandlung stark beeinflußt werden. Im Falle von H-Montmorilloniten ist das besonders wichtig. HIGDON und MARSHALL [1] sind der Meinung, daß je nach den Umsetzungsumständen H-, respektive H-Al-Mineralien entstehen können, jedoch auch ein Gitterabbau erfolgen kann. Durch Elektrodialyse können nur H-Al-Mineralien hergestellt werden [1, 2, 3]. Im Falle von Umsetzung mit Säure kann, je nach Art der Behandlung, sowohl H- als auch H-Al-Ton entstehen [1, 2]. MCAULIFF und COLEMAN [4] haben nachgewiesen, daß sich der H-Ton bei Zimmertemperatur binnen kurzem in H-Al-Ton umwandelt, bei niedriger Temperatur jedoch einstweilen unverändert bleibt. LAI und Mitarbeiter [5] behaupten, daß die mit Säure-Ionenaustauscherharz behandelten Tonmineralien als H-Al-Ton zu betrachten sind, wogegen nach anderen Autoren [2] unter solchen Umständen sich bloß die Wasserstoffionen in Austauschpositionen befinden. Mehrere Forscher [1, 2, 3, 8] haben als Untersuchungsmethode potentiometrische, konduktometrische bzw. Hochfrequenz-Titration angewandt. Aus der Gestalt der bezüglich der Alkali- bzw. Alkalierdmetall-Hydroxyden erhaltenen Titrationskurven wurde dann auf die Natur und Menge der dissoziationsfähigen Kationen des Säure-Bentonits gefolgert.

In Zusammenhang mit Säure-Tonmineralien wurden zwei Typen der konduktometrischen Titrationskurven wahrgenommen:

1. Die Kurve zeigt einen einzigen Knickpunkt, wie es ansonsten bei den mit starken Basen ermittelten Titrationskurven starker Säuren üblich ist. Laut Angaben der Literatur [1] sind Kurven dieses Typs für die reine H-Tone charakteristisch.

2. Die Kurven haben zwei Knickpunkte. Im Falle von Säure-Tonmineralien können Kurven solchen Typs verschieden gedeutet werden. Einige Autoren [6] betrachten die H-Tonmineralien als zweibasische Säuren und deuten dementsprechend das Vorhandensein von zwei Knickpunkten. Wieder andere [5, 7] vertreten neuerdings die Meinung, daß die Tonmineralien, deren Titrationskurven zwei Knickpunkte aufweisen, als H-Al-Mineralien zu betrachten sind. Der erste Knickpunkt entspricht der Neutralisierung der austauschbaren Wasserstoffionen. In diesem Abschnitt nimmt die Leitfähigkeit ab, da aus dem H-Al-Tonmineral ein Na-Al-Tonmineral niedrigerer Leitfähigkeit entsteht. Im zweiten Abschnitt der Leitfähigkeitskurve erfolgt dann eine Reaktion der sich in Austauschpositionen befindenden Aluminiumionen, ein an und für sich relativ langsamer Vorgang.

LAI und Mitarbeiter [5] haben die Knickpunkt-Stellen an den Titrationskurven im Falle von frisch hergestellten Säure-Bentoniten, bzw. „gealterten“ Mustern untersucht. Es wurde festgestellt, daß beide Knickpunkte sich in Richtung der kleineren Alkaliäquivalente verrücken, die Alkaliäquivalent-Abnahme jedoch in Bezug auf Wasserstoff bedeutend größer als in Bezug auf Aluminium ist. Die Autoren haben die Zunahme der Aluminiumionen zu lasten der Wasserstoffionen damit gedeutet, daß die letzteren an den Basisflächen nach einer gewissen Zeit durch aus dem Gitter herausgelöste Aluminiumionen ersetzt werden. Die geringe Linksverschiebung des zweiten Knickpunktes wurde durch den Gitterabbau erklärt.

Uskow und Uskova [8] haben auf Grund ihrer Untersuchungen mit elektrodialysierten Bentonitsuspensionen auf den amorphen Charakter der Oberflächenschicht der Teilchen geschlossen. Die innere Schicht der elektrischen Doppelschicht besteht aus HSiO_3^- und Al(OH)_2^+ Ionen, während in der äußeren Schicht Wasserstoff- und in geringeren Mengen Hydroxylionen vorhanden sind. Bereits in schwach alkalischem Medium entsteht Na-Bentonit. Der Dissoziationsgrad nimmt während der Umsetzung zu, wie dies auch in der Zunahme des elektrokinetischen Potentials des Bentonits zum Ausdruck kommt.

Die Literaturdaten beziehen sich auf in der Natur vorkommende und durch verschiedene Methoden in Säure-Ton umgewandelte Materialien. Die natürlichen Tonmineralien enthalten jedoch meistens neben den dominierenden auch andere Tonmineralien und Beimineralien. So sind z. B. in den ungarischen Bentoniten nebst Ca-Montmorillonit auch Kaolinit, Illit, sowie Quarz, Feldspat, Kristobalit, Kalzit usw., vorhanden. Die Trennung des Montmorillonits von den anderen anwesenden Mineralien ist dadurch ermöglicht, daß der Ca-Montmorillonit mit Natriumkarbonat gut peptisierbar ist, bzw. Sole hohen Dispersitätsgrades ergibt [9, 10]. Es erschien deshalb angebracht, zu untersuchen, wie sich die mit Natrium-Hydroxydlösung ermittelten konduktometrischen Titrationskurven eines durch Säurebehandlung erhaltenen H-Montmorillonits verhalten, wenn die beigemengte resp. adsorptiv gebundene Säure aus dem System stufenweise entfernt wird.

Versuchsmaterialien und Methoden

Als Ausgangsmaterial wurden Bentonite von Komlóska und Mád-Koldu verwendet, in welchen nebst Ca-Montmorillonit noch Feldspat, Quarz, Kristobalit und Kalzit anwesend waren. Die Montmorillonit-Ausgewinnung erfolgte mit der in einer früheren Arbeiten beschriebenen Methode [10]. Die Na-Montmorillonit-

Sole in welchen der Radius der Teilchen unter 150 nm war, wurden durch Behandlung mit Säure in H-Montmorillonit umgewandelt. Zu der Umsetzung wurde 2 n Salzsäure verwendet und dem Sol von 0,42% Trockensubstanzgehalt zugegeben, bis der Wert $\text{pH} = 1$ erreicht wurde. Der in dieser Weise gewonnene Säure-Montmorillonit wurde dann eine Woche lang liegen gelassen und nachher die Säure mittels Dialyse aus dem System stufenweise entfernt.

Während der Dialyse betrug die aktive Oberfläche der Membrane 600 cm^2 , das Verhältnis der äußeren und inneren Flüssigkeit 1:1. Das destillierte Wasser wurde am ersten Tag der Dialyse stündlich, später täglich zweimal gewechselt. Um den Vorgang verfolgen zu können, wurden zu Beginn der Dialyse öfters, später in größeren Zeitintervallen Proben genommen, welche mit Natriumhydroxyd-lösung entsprechender Konzentration konduktometrisch titriert wurden. Die angewandte Methode wurde in einer unserer vorangehenden Arbeiten beschrieben [11]. Säure-Montmorillonite wurden durch die aus den ersten und zweiten Knickpunkten der Titrationskurven berechneten und in Milliäquivalent pro 100 g Trockensubstanz angegebenen Alkaliäquivalente charakterisiert. Die Kationenaustauschkapazität der Säure-Montmorillonite wurde mittels der MEHLICH'Schen Methode bestimmt [11, 12]. Die Ergebnisse sind auch in diesem Falle in Milliäquivalent pro 100 g Trockensubstanz angegeben.

Resultate

Abbildungen 1, 2 und 3 zeigen die mit Montmorilloniten Mád-Kolduer Herkunft ermittelten Titrationskurven, je nach Zeitdauer der Dialyse. Die mit dem Muster von Komlóska erhaltenen Titrationskurven zeigen einen ähnlichen Ablauf. Zuzufolge der Dialyse weist die Gestalt der Kurven eine charakteristische Änderung auf. Die Leitfähigkeit der 2 bis 4 Stunden lang dialysierten Muster nimmt mit Zunahme der zugegebenen Natriumhydroxyd-Menge steil ab, bis, nach einem relativ kurzen Übergangsabschnitt, die Leitfähigkeit wieder zunimmt. Bei Mustern, welche 1 Tag lang dialysiert wurden, schließt sich dem steil absteigenden Kurvenast ein der Abszisse beinahe paralleler Abschnitt an, so daß die Kurve nunmehr zwei Knickpunkte aufweist. Mit Zunahme der Dialysendauer verschieben sich beide Knickpunkte gegen die kleineren Alkaliäquivalente. Indem aber das dem ersten Brechungspunkt ent-

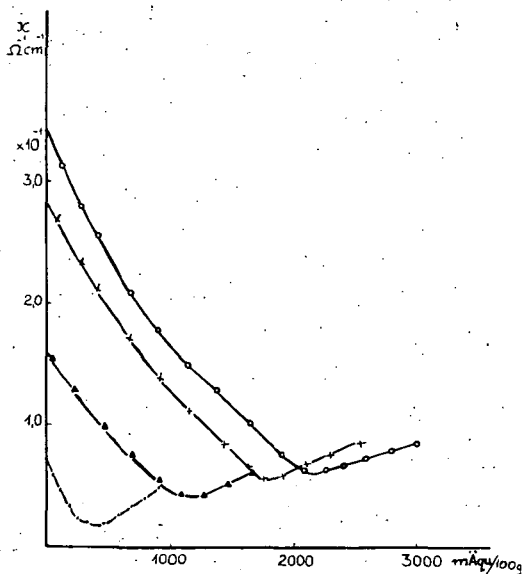


Fig. 1. Konduktometrische Titrationskurven von verschiedene Zeit lang dialysierten Säure-Montmorilloniten (Mád-Kolduer Muster). Zeitdauer der Dialyse: o 2 Stunden; X 4 Stunden; Δ 1 Tag; ● 2 Tage

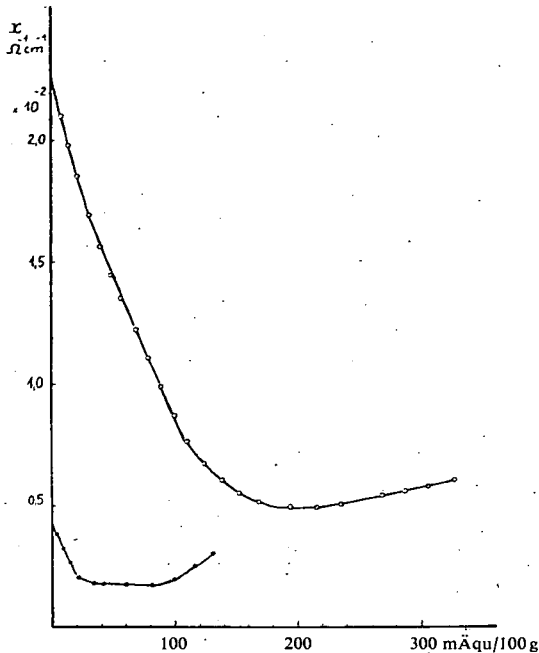


Fig. 2. Konduktometrische Titrationskurven von verschiedenen Zeit lang dialysierten Säure-Montmorilloniten (Mád-Kolduer Muster). Zeitdauer der Dialyse: ○ 4 Tage; ● 6 Tage

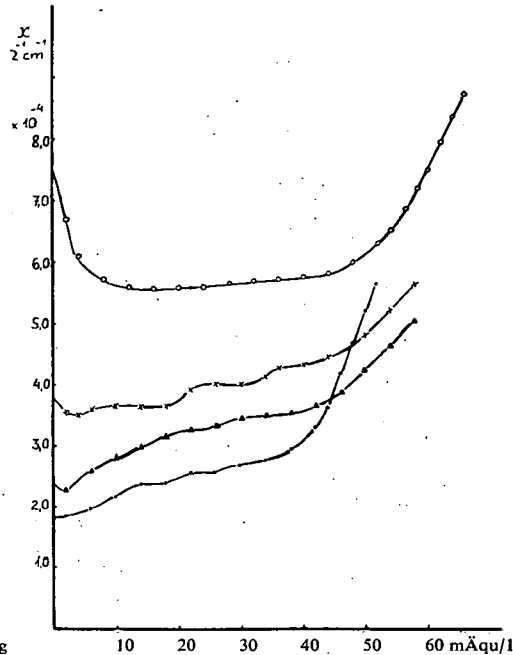


Fig. 3. Konduktometrische Titrationskurven von verschiedenen Zeit lang dialysierten Säure-Montmorilloniten (Mád-Kolduer Muster). Zeitdauer der Dialyse: ○ 9 Tage; × 12 Tage; △ 14 Tage; ● 19 Tage

sprechende Alkaliäquivalent bereits nach einer 9-tägigen Dialyse auf ein Minimum reduziert wird bzw. praktisch verschwindet, bleibt das dem zweiten Brechungspunkt entsprechende Alkaliäquivalent sogar nach einer 34-tägigen Dialyse noch immer bedeutend (Siehe Tab. I, II).

Tabelle I

Änderung des Alkaliäquivalents zufolge Dialyse bei aus Mád-Kolduer-Bentonit erhaltenem Säure-Montmorillonit

Zeitdauer der Dialyse	Alkaliäquivalent mÄqu/100 g		
	Knickpunkt I	Knickpunkt II	Differenz
2 Stunden	2180	—	—
4 Stunden	1870	—	—
1 Tag	1050	1280	230
2 Tage	250	465	215
4 Tage	134	223	89
6 Tage	24	96	72
9 Tage	5	53	48
12 Tage	3	48	45
14 Tage	—	44	44
19 Tage	—	41	41
34 Tage	—	39	39

Tabelle II

Änderung des Alkaliäquivalents zufolge Dialyse bei aus Komlósaer Bentonit erhaltenem Säure-Montmorillonit

Zeitdauer der Dialyse	Alkaliäquivalent mÄqu/100 g		
	Knickpunkt I	Knickpunkt II	Differenz
2 Stunden	2360	—	—
4 Stunden	1840	—	—
1 Tag	1020	1320	300
2 Tage	260	470	210
4 Tage	174	270	96
6 Tage	40	110	70
9 Tage	5	55	50
12 Tage	3	51	48
14 Tage	—	46	46
19 Tage	—	42	42
34 Tage	—	41	41

Tabelle III

MEHLICHSche Kationenaustauschkapazität der Säure-Montmorillonite

Zeitdauer der Dialyse (Tage)	Kationenaustauschkapazität mÄqu/100 g	
	Montmorillonit von Mád-Koldu	Montmorillonit von Komlósa
0	96	100
34	107	112

Es wurde auch die Ionenaustauschkapazität von undialysierten und 34 Tagen lang dialysierten Mustern bestimmt (Tab. III). Die Ionenaustauschkapazität des dialysierten Montmorillonits erwies sich höher als die des undialysierten, die Zunahme ist jedoch unbedeutend und in beiden Fällen beinahe gleich.

Auswertung der Resultate

Die Titrationskurven der relativ kurze Zeit dialysierten Muster gleichen denen der einbasischen starken Säuren. Bei solchen Mustern ist die Dissoziation der adsorptiv gebundenen Säure sowie der sich in Austauschposition befindlichen Wasserstoffionen durch die große Wasserstoffionkonzentration der Lösung stark beschränkt. Wir sind der Ansicht, daß die diesem Knickpunkt entsprechende Alkalimenge das Äquivalent der freien Säure darstellt.

Mit fortschreitender Dialyse weisen die Kurven zwei Knickpunkte auf. Die aus der Differenz der beiden berechneten Alkaliäquivalente ergeben bei beiden Mustern nach zweitägiger Dialyse noch immer Werte, die das Vielfache der Ionenaustauschkapazitäten ausmachen. Die Alkaliäquivalente werden erst nach viertägiger Dialyse auf etwa den Ionenaustauschkapazitäten entsprechenden Wert

reduziert. Demzufolge ist es anzunehmen, daß bis zum ersten Knickpunkt die freie, bis zum zweiten aber die molekular adsorbierte Säure und die in Austauschpositionen befindlichen Wasserstoffionen titriert werden. Mit dem Fortschreiten der Dialyse nimmt das Alkaliäquivalent weiter ab, wenn aber die Dialysendauer 9 Tage überschreitet, so ist die Änderung nunmehr äußerst gering. Bei Mustern, welche 12 Tagen lang dialysiert wurden, verschwindet praktisch der erste Knickpunkt der Kurve, das System enthält nunmehr weder freie, noch durch Desorption freigewordene Säure. Die Änderung der aus der Differenz zwischen den ersten und zweiten Knickpunkten berechneten Alkaliäquivalente weist darauf hin, daß die durch äquivalente Adsorption gebundene Säure durch die Dialyse aus dem System entfernt wird und ausschließlich die in Austauschpositionen befindlichen Ionen an der Oberfläche der Montmorillonitteilchen zurückbleiben. Da die Endwerte der Alkaliäquivalente bedeutend kleiner sind als die gemessene MEHLICHsche Ionenaustauschkapazitäten, wäre es anzunehmen, daß die titrierbaren Ionen Wasserstoffionen sind. Unserer Vorstellung nach wird während der Dialyse ein Teil der Austauschpositionen mit Abnahme der Konzentration der freien bzw. adsorptiv gebundenen Wasserstoffionen durch Aluminiumionen besetzt; die Differenz zwischen der Ionenaustauschkapazität und dem Alkaliäquivalent entspricht daher den Aluminiumionen. Diese Aluminiumionen erwiesen sich aber in unserem Falle als nicht titrierbar.

Literatur

- [1] Higdon, W. T., C. E. Marshall: *J. Phys. Chem.* **62**, 1204 (1958).
- [2] Harward, M. E., N. T. Coleman: *Soil Sci.* **78**, 181 (1954).
- [3] Uskow, I. A., E. T. Uskova: *Kolloidnyj Zhurnal* **21**, 231 (1959).
- [4] McAuliffe, C., N. T. Coleman: *J. Phys. Chem.* **59**, 156 (1955).
- [5] Lai, T. M., M. M. Mortland, A. Timnick: *Soil Sci.* **83**, 359 (1957).
- [6] Slabaugh, W. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4462 (1952).
- [7] Low, P. F.: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **19**, 135 (1955).
- [8] Uskow, I. A., E. T. Uskova: *Kolloidnyj Zhurnal* **19**, 361 (1957).
- [9] Buzágh, A., F. Szántó: *Ann. Univ. R. Eötvös, Sect. Chimica* **3**, 85 (1961).
- [10] Szántó, F., B. Várkonyi, M. Gilde, J. Balázs: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **13**, 87 (1967).
- [11] Szántó, F., B. Várkonyi, M. Gilde, J. Balázs: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **13**, 131 (1967).
- [12] Mehlich, A.: *Soil Sci.* **66**, 429 (1948).

КОЛЛОИДХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБНОСТИ ВЕНГЕРСКИХ БЕНТОНИТОВ. III

Ф. Санто, Б. Варкони, М. Гилде, Я. Балажс

Были созданы из Na-монтмориллонита кислоткой, а потом диализом в разных степенях кислые-монтмориллониты. Были определены кривые кондуктометрического титрования, полученные раствором NaOH, а также по методу Мелиха определённая ёмкость катионного обмена кислых-монтмориллонитов. Было установлено, что возрастанием времени диализа, первая точка перелома кривого титрования исчезает, причём эквивалент щелочи золов при ёмкости обмена ионов, определённой по методу Мелиха, уменьшается на более низкое значение (напр. на третью часть). Полученные результаты объясняются медленным обменом ионов водорода и алюминия.