

Agyagásvány szuszpenziók viszkozitásának vizsgálata és a viszkozimetriás módszer alkalmazásának lehetőségei a talajok agyagásványainak jellemzésére

J. P. SINGHAL és W. U. MALIK

Moszlim Egyetem Kémiai Kara, Aligarh, India

Az agyagásványok sajátságainak vizsgálatára alkalmazott igen nagy számú fizikai módszer közül igen jól használható a viszkozitás mérése, mivel e komplex kolloid-kémiai rendszerek reológiai sajátságai viszonylag jobban definiáltak, mint más rendszerekéi. PHILIPPOFF számos olyan tényezőt sorol fel, melyek a szuszpenziók viszkozitását befolyásolják. Ezek közül fontosabbak a szuszpenzált anyag milyensége és koncentrációja, a részecskék alakja, mérete és az idegen ionok hatása a részecskékre. Ez utóbbi hatást részletesen tanulmányozták mind hidrofób mind hidrofil rendszerekben és bár a hidrofil szókban e hatás, azaz a hidratáció, az elektromos töltés (elektroviszkozitás hatás), a felületi tenzió (adszorpció) sokkal erőteljesebb, nem hanyagolható el e hatások érvényesülése hidrofób rendszerekben sem. Ténylegesen a hidrofób rendszerek dialízissel történő tisztításánál vagy anorganikus gélkeverékek képződésénél a vizsgálatok során nyert viszkozitás-változások mutatják az ilyen jellegű mérések jelentőségét e rendszerek reális sajátságainak megismerésénél [11, 13].

Számos kutató, így HENRY és TAYLOR [6], KRUYT [9], PAULI [19], MARSHALL [14] és mások végeztek vizsgálatokat a kolloidok viszkozitásának változására. E kísérletekből levonható következtetések közül PAULI [19] következtetései adnak közvetlen segítséget az agyagásványok tanulmányozásához. Szerinte a kolloid micellák ionizálódásának fokozódása uralkodó szerepet játszik a viszkozitásváltozások kialakulásában, mivel az ionizáció fokozatos előrehaladásával a részecskék hidratációja növekszik. MARSHALL és munkatársai, valamint WIEGNER [22], BAVER [2], KRUYT [9] és mások megállapítása a kicserélhető kationok ionizálódásáról az előbbiekhöz értékes alátámasztást adtak.

Jól látható a kifejezett összefüggés a liotrop sorok és a viszkozitás között a legtöbb kolloid rendszernél. A fenti általános megállapításoktól különösen protein szuszpenziók esetében LOEB [10] tért el. Az ő megállapításai szerint a viszkozitásváltozás a hidrogénionkoncentráció szabályozásának hiányában is bekövetkezhet. Ez a befolyás érthető pH-változásra hajlamos kolloidoknál. BRADFIELD [4] utal hasonló lehetőségre agyagásványszuszpenziók kicsapására irányuló kísérletei alapján. Azt találta, hogy a kicsapódás küszöbértéke nem csupán a sókoncentrációval, az agyagásvány milyenségével és a kicserélhető kation milyenségével változott, hanem erősen változott a hidrogénionkoncentráció kismértékű változásával is. Többé-kevésbé hasonló következtetésre jutottak WIEGNER [22], BAVER [2], MATTSON [16], KELLEY [8], valamint JENNY és REITEMEIER [7] az agyagásvány szuszpenziók stabilitásának vizsgálata során.

Az agyagásványok azonosítása az agyagásvány- és talajminták viszkozitásának mérése alapján, mint arra néhány munka felhívja a figyelmet, lehetséges. E munkák közül megemlíthető MATTSON [16] és BAYER [3] vizsgálata, mely lehetséges összefüggést ad meg az agyagásvány viszkozítása, valamint az adszorbeált kationok mennyisége és minősége között. Vizsgálataik során ugyanis azt találták, hogy ha a hidrogén-bentonit és a hidrogén-beidellit viszkozitásának változását mérték, alkálifémhidroxidos titrálásnál és az adatokat grafikusan ábrázolták (a viszkozitást, mint a lúg mennyiségének függvényét) eltérő maximumot és minimumot kaptak. Hasonló megfigyelést tettek MUKHERJEE, GUPTA és INDRA [17] indiai bentonittal. Más agyagásványokkal végeztek vizsgálatokat MUKHERJEE, MITRA és BAGCHI [18], CHAKRAVARTI [5], ADHIKARI [1], MARSHALL [15] és mások. E vizsgálatok szerint, ha hidrogén-kaolinitet titráltak egy vegyértékű alkáliával, kezdeti csökkenés után a viszkozitás értéke állandósult. Hasonlóképpen konstans értéket adott a viszkozitás egy nem túlságosan kifejezett maximum után hidrogén-illit esetében. Kündülve a fenti irodalmi adatokból, kísérleteink megállapításánál az alábbiakat vettük figyelembe:

1. Az agyagásvány szuszpenzió viszkozitásának vizsgálatával sok munka foglalkozik és sok adat halmozódott fel, azonban semmi pontosat nem mondhatunk a Hoffmeister-féle ion-sor szerepéről a hidrogénion vonatkozásában.

2. A hidrogén agyagásvány lúgos titrálása jó módszer az irodalmi adatok szerint az agyagásványok differenciálására, azonban a felsorolt tanulmányok közül egyik sem foglalkozik a vizsgálatokra használt agyagásványok kolloid-kémiai sajátágaival. Tisztán fizikai szempontból a bentonitot vagy montmorillonitot tartalmazó agyagok kolloidikai sajátágaikban különböznek a kaolinittől vagy illittől. A talajok ezeket az agyagásványokat különböző arányban tartalmazhatják.

A fent leírt következtetések alapján az alábbi két nagy csoportra bontható kísérletsorozatot végeztük el:

1. Vizsgáltuk bentonit szuszpenzió viszkozitásváltozását különböző mennyiségű elektrolit jelenlétében egy meghatározott pH-értéken és különböző pH-értéken azonos mennyiségű elektrolit jelenlétében, annak megállapítására, hogy a hidrogénion szerepe a viszkozitás változásában milyen mértékű.

2. Vizsgáltuk különböző agyagásvány- és talajszuszpenziókon a viszkozitás és a pH érték közötti összefüggést annak megállapítására, hogy a pH-viszkozitás görbe felhasználható-e az agyagásványok azonosítására.

Kísérleti rész

1. sz. kísérletsorozat: A kísérletekhez a Rajasthani Bányászati és Földtani Igazgatóság által rendelkezésünkre bocsátott „Akli” területén gyűjtött bentonitot használtuk fel. A bentonit formára apró lemezes kristályokból áll, szürkésbarna színű, vöröses árnyalattal, nagy duzzadóképességű. Mint agyagásványt, egyedül montmorillonitot tartalmaz.

A bentonit mintát porítás után deszt. vízzel kezeltük, 48 órán át állni hagytuk. A sűrű pasztát elektromos rázógéppel 3—4 órán keresztül ráztuk, míg egynemű lett. A pasztából deszt. vízzel szuszpenziót készítettünk, ráztuk és 3500 perccenkénti fordulatszámmal centrifugáltuk. A centrifugált szuszpenziót savas kezeléssel hidrogén agyagásvánnyá alakítottuk át, majd a hidrogén-agyagot a klorid reakció eltűnéséig mostuk. Ezt közvetlenül vízben diszpergáltuk és alakítottuk át közel állandó 7-es pH-értéken nátrium-agyagásvánnyá.

A viszkozitás mérésére SCARPA [20] módszerét alkalmaztuk. Az Ostwald-féle viszkoziméterek (B.S.S. No. 2 típusú) állandója (K): 0,0348, 0,05278, 0,04699, illetve 0,04974 volt, 20 cm-es víznyomást alkalmazva a meghatározás során. A termosztáttal beállított hőmérséklet $25 \pm 0,1$ °C volt. Az $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ -ben megadott változás mérésére az elektrolitoldatot különböző koncentrációban adtuk a szőlőhöz és meghatározott térfogatra állítottuk be deszt. vízzel. A viszkozitást 20 perccel az elektrolit hozzáadása után mértük. A szőlő-elektrolit keverék pH-értékét változtattuk a következőkben fokozatosan növekvő szódamennyiség adagolásával. A viszkozitási értékeket 15 perc és 1 éjszaka eltelte után mértük. Az alábbi két kísérletet végeztük el:

a) Az $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ változásának meghatározása állandó pH-értéken, különböző mennyiségű elektrolit hozzáadásával. (1/A. és 1/B. sz. táblázatok).

1/A táblázat

1/B táblázat

Az elektrolit koncentrációja meghatározott

$\eta_s - \eta_m / \eta_m$ értéke állandó elektrolit koncentráció esetén az 1. ábra alapján

$\frac{\eta_s - \eta_m}{\eta_m}$ értékeken az 1. ábra alapján			
(1)	(2)	(3)	
Az elektrolit megnevezése	$\frac{\eta_s - \eta_m}{\eta_m}$	Az elektrolit koncentrációja mg e. e./1 szől	Az anionok sorrendje
KCNS	2,75	3,84	CNS > ClO ₃ > NO ₃ > SO ₄ > Cl > citrát
KClO ₃		3,88	
KCl		4,68	
KNO ₃		3,92	
K ₂ SO ₄		4,12	
K-citrát		magas	
MgCl ₂		3,8	
MgSO ₄	2,76		

$\frac{\eta_s - \eta_m}{\eta_m}$ értéke állandó elektrolit koncentráció esetén az 1. ábra alapján			
(1)	(2)	(3)	
Az elektrolit megnevezése	Az elektrolit koncentrációja mg e. e./1 szől	$\frac{\eta_s - \eta_m}{\eta_m}$	Az anionok sorrendje
KCNS	3	1,525	ClO ₃ > NO ₃ > SO ₄ > Cl > citrát
KClO ₃		1,925	
KCl		1,375	
KNO ₃		1,700	
K ₂ SO ₄		1,625	
K-citrát		1,350	
MgCl ₂		2,500	
MgSO ₄	5,000		

b) A viszkozitás változása a pH-érték függvényében állandó mennyiségű elektrolit jelenlétében (2. táblázat, a viszkozitásértékek 15 perc után; 3. táblázat, viszkozitásértékek egy éjszakai állás után).

2. sz. kísérletsorozat: A porított agyagásványt és talajmintákat hidrogénperoxiddal kezeltük a szervesanyag elroncsolására. Az oxidált mintát deszt. vízzel kezeltük, rázattuk és dekantáltuk. A kimosott pasztát 5 órán keresztül elektromos rázógépen rázattuk, majd deszt. vízzel hígítottuk és ismét rázattuk, míg egynemű lett. Ezt a szuszpenziót egy négyréteges Whatman-féle szűrőpapíron keresztül centrifuga csőbe engedték és 3500 fordulattal centrifugáltuk. A centrifugált szuszpenziót folyamatos savas kezeléssel hidrogén formába ala-

2. táblázat

A viszkozitás-érték minimuma a pH - η görbén 15' utáni méréskor

(1)	(2)	(3)	
Az elektrolit megnevezése	A legkisebb viszkozitás centipoise	Hp	Az anionok sorrendje
KCNS	1,245	10,95	citrát > SO ₄ > NO ₃ > CNS > ClO ₃ > Cl
KClO ₃	1,230	10,95	
KCl	1,155	10,95	
K ₂ SO ₄	1,280	10,95	
KNO ₃	1,275	10,95	
K-citrát	1,460	11,20	

kítottuk át, majd a klórfelesleget kimostuk. Az anyagot deszt. vízzel diszpergáltuk, majd szódával kezeltük, hogy állandó 7—8-as pH-értéken egyensúly álljon be.

20 ml agyagásvány szólt különböző mennyiségű 0,1 normál nátrium-hidroxiddal kevertünk a pH változtatására és 0,2 ml 0,1 normál káliumklorid-vagy káliumszulfocianid-oldatot adtunk hozzá. A szuszpenziót minden esetben

3. táblázat

A viszkozitási érték maximuma és minimuma a pH-görbén egy éjszakai állás utáni mérésnél

(1) Az elektrolit megnevezése	(2) -- A legnagyobb viszkozitás centipoise	pH	(3) A legkisebb viszkozitás centipoise	pH	(4) Az anionok sorrendje
KCNS	1,910	9,50	1,810	10,95	citrát > SO ₄ > CNS > ClO ₃ > NO ₃ > Cl
KClO ₃	1,840	9,50	1,775	10,95	
KCl	1,640	9,50	1,560	10,95	
K ₂ SO ₄	2,020	10,00	1,900	11,15	
KNO ₃	1,690	9,50	1,559	10,95	
K-citrát	2,160	10,65	1,975	11,50	

azonos térfogatra állítottuk be. A viszkozitás mérése SCARPA [20] módszerével történt az alkáli elektrolit hozzáadása után 15 perccel és 1 éjszakai állás után. A vizsgálatokat az alábbi anyagokkal végeztük el:

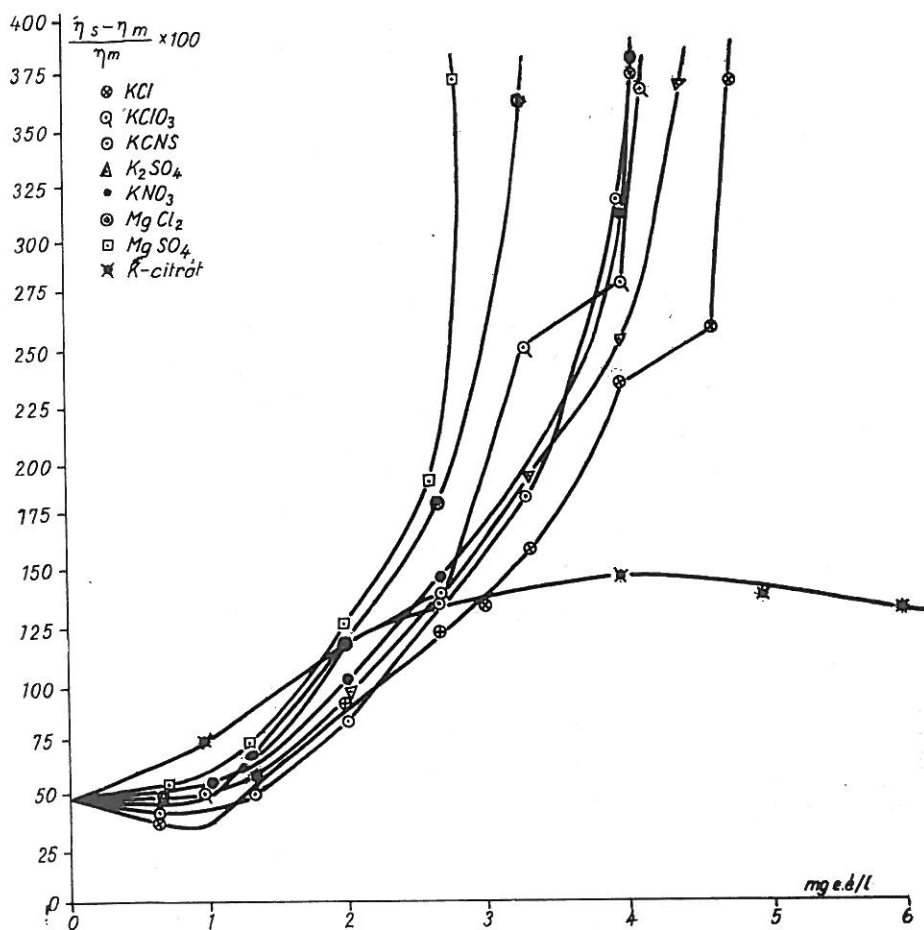
Montmorillonittal, kaolinnal, illittel, illit kaolinit, kaolinit montmorillonit, montmorillonit illit 1 : 1 arányú keverékével, valamint illit montmorillonit kaolinit 1 : 1 : 1 keverékével, továbbá három különböző jellegű talajjal. A talajminták jelzése a következő: 1. Ata farmi talaj, 2. Gathi-Kaa-Gram-i bentonit és 3. Alighar-Usari talaj.

A káliumklorid elektrolitos kezelés 1 éjszakai állás utáni tipikus görbéjét az 1., 2. és 3. ábra mutatja, amelyeken a mért viszkozitás-értékeket a pH-érték függvényében tüntettük fel. A káliumszulfocianidos kezeléssel teljesen hasonló eredményeket kaptunk. A mérés során az Ostwald-féle viszkoziméterek állandója (K): 0,03424, 0,05300, 0,03944, 0,04945, 0,04699 és 0,04974 volt, a meghatározáskor beállított 20 cm-es víznyomáson.

A kísérleti adatok értékelése

A kísérletek első sorozata, melyeket „Akli” bentonittal végeztünk, azt mutatta, hogy az „Akli” bentonit-szuszpenzió követi a liofil kolloidrendszerek sajátosságait. A Burton-féle elektroforetikus módszert alkalmazva azt találtuk, hogy a szuszpendált részecskék töltése negatív volt és ezért a kationoknak a szuszpenzió stabilitását csökkenteni kell, mivel az anionok stabilizáló hatást fejtenek ki. Ez kísérleteink során ténylegesen megfigyelhető volt. Növekvő mennyiségű elektrolit jelenlétében a viszkozitás változását figyelve minden elektrolit esetében látható egy kezdeti csökkenés. Kivételt képez ez alól a káliumszulfátos és káliumnitrátos kezelés, ahol változás nem volt érzékelhető. A kezdeti csökkenés után egy állandó növekedés lép fel és a viszkozitás értéke a koaguláció előtt igen nagy értéket ér el. A káliumcitrátos kezelés esetében a viszkozitás változásai igen nagy eltérést mutattak, a más elektrolitoknál megfigyeltekhez képest. Feltételezhető, hogy a kísérletsorozatokban mért viszkozitáscsökkenés a zetapotenciál csökkenésének köszönhető és egy ilyen jelenség kialakulásában

a káliumion játszik szerepet, míg a viszkozitás későbbi fokozatos növekedése az anion befolyásával magyarázható. Ha egy meghatározott $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ érték (2,75) eléréséhez szükséges anionkoncentrációkat kívánjuk összehasonlítani, úgy a következő sorrendet kapjuk: $\text{CNS}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{SO}_4^{--} > \text{Cl}^-$ citrát. Mivel az anionoknak ez a sorrendje majdnem ellentétes a negatív töltésű hidrophil szolok flokulációjára általánosságban megadható sorral, jól levonható az a következtetés, hogy az anionok sajátságainak megfelelően az agyagásvány szuszpenzióknak különböző mértékű stabilitását idézik elő. Azt, hogy a Hoffmeister-sor kiemelkedő szerepet játszik a viszkozitás változásában, megerősítik különböző pH-értéken mért viszkozitásértékek. Ezek az adatok azt mutatják, hogy a pH-érték bár befolyásolja a viszkozitás értékét, a viszkozitás változásában nem játszik döntő szerepet. Ez a magyarázata annak, hogy a különböző anionok jelen-

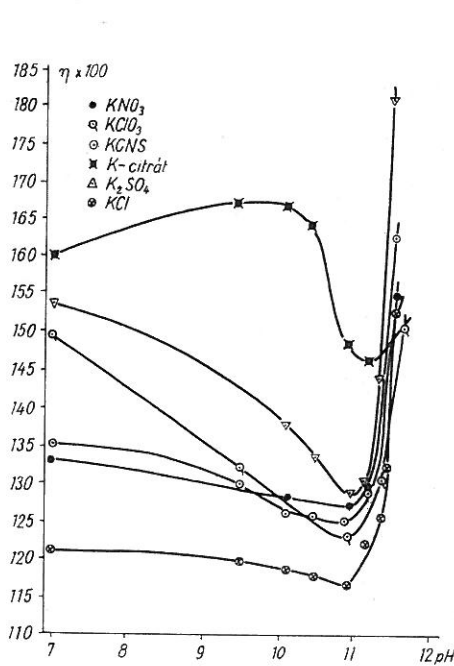


1. ábra

Az $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ érték változása az elektrolit koncentráció függvényében (a bentonit pH-ja 7,16, a szol koncentrációja: 1,338%). Vízszintes tengely: Az elektrolit koncentrációja mg e. é./liter bentonit szol

létében mért értékek görbéi egymással koincidenzában vannak (2. és 3. ábra). Az elektrolit hozzáadása után 5 perccel végzett viszkozitásmérések görbéi két, jól elkülöníthető sajátsággal rendelkeznek, nevezetesen egy széles pH-tartományban (7–10,6 pH) viszkozitáscsökkenéssel és 11 pH körül egy meghatározott minimummal. Ezenkívül a minimumnál mért viszkozitásértékek követik a negatív töltésű szől Hoffmeister sorának rendjét, nevezetesen: citrát $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CNS}^- > \text{ClO}_3^- > \text{Cl}^-$. Az egy éjszakán át állott bentonitminta viszkozitás-minimum értékei szintén 11 pH körül vannak és majdnem ugyanazt a Hoffmeister-sorozatot adják, mint amelyet az előzőekben találtunk. Az agyag gélképződési tendenciája miatt az egy éjszakai állás után a részecskék hidratálódását további agglomeráció követi s ezért, szemben a friss mintánál tapasztaltakkal, egy reverzibilis hatást (növekedést) figyelhetünk meg. Akkor, ha a szuszpenzió erősen lúgossá válik, csökkenő tendencia lép fel a viszkozításban. Káliumcitrát jelenlétében a szuszpenzió viselkedése ismét rendellenes.

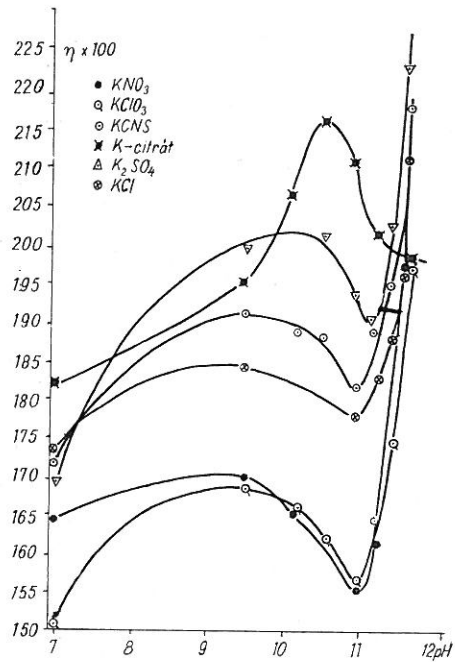
A 2. sorozatban a pH-viszkozitás összefüggésének vizsgálatát a bentoniton kívül más agyagásványra és agyagásvány keverékekre is kiterjesztettük. Az egy éjszakai állás után (mely idő elegendő, hogy a részecskék hidratálódása és diszpergálódása végbemenjen) a szuszpenzió-elektrolit keverékben mért viszkozitás-pH értékek görbét tekintve jól látható, hogy a 3 különböző agyagásvány, nevezetesen a montmorillonit, illit és kaolinit görbéinek sajátságai



2. ábra

pH-viszkozitás görbe 15 perccel az elektrolit adagolása után

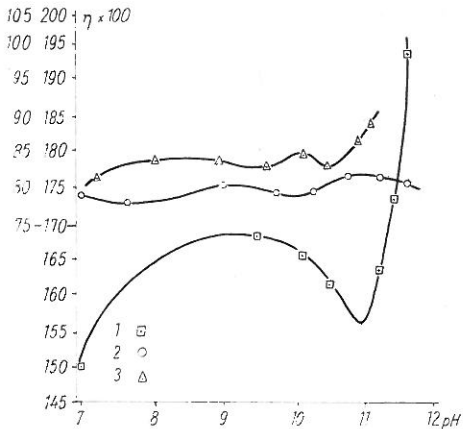
(az elektrolit koncentrációja: 1,0 mg e.é./liter bentonit szől; a bentonit szől koncentrációja: 1,20%). Vízszintes tengely A szől pH értéke; Függőleges tengely: A szől viszkozitás · 100.



3. ábra

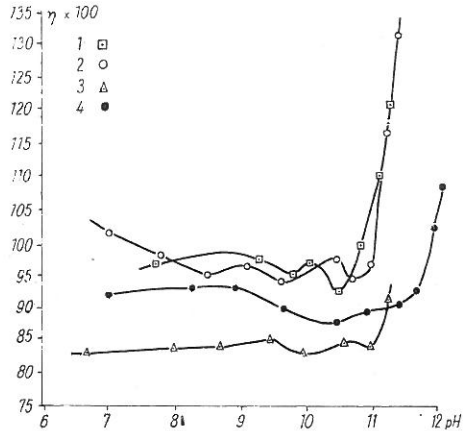
pH-viszkozitás görbe az elektrolit adagolását követő éjszaka eltelte után

teljesen elütnek egymástól. A montmorillonitnál jól meghatározott maximumot (pH 8,5-nél) és minimumot (11 pH-nál) találunk, majd a minimum után a viszkozitás értéke a pH növekedésével erősen megnő (4. ábra, 1. sz. görbe). Nem ilyen változást mutat a kaolinit, melynek görbéje lapos, anélkül, hogy maximum vagy minimum formájában a viszkozitásban éles változás lenne. Az illit viselkedése bár mindkét előző agyagásványétól különbözik, azonban a görbe jellegét tekintve, a kettő között foglal helyet. Érzékelhető a görbe tendenciája egy minimum kialakítására (10,5 pH körül), s egy meghatározott viszkozitásemelkedés



4. ábra

A viszkozitás változása a pH-érték emelkedésével KCl jelenlétében tiszta agyagásványok esetében. 1. Montmorillonit; 2. Kaolinit; 3. Illit.

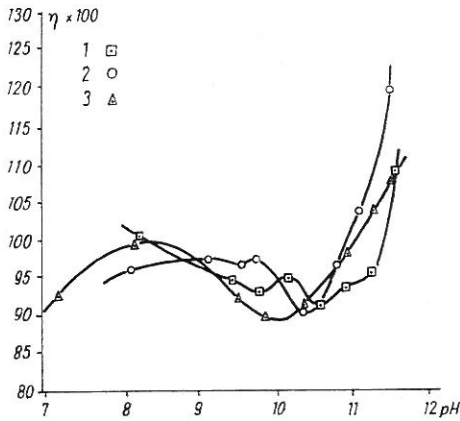


5. ábra

A viszkozitás változása a pH-érték emelkedésével KCl jelenlétében agyagásvány keverékek esetén. 1. Illit + Kaolinit; 2. Kaolinit + Montmorillonit; 3. Montmorillonit + Illit; 4. Illit + Montmorillonit + Kaolinit.

erősen lúgos közegben (4. ábra, 3. sz. görbe). A montmorillonit és a kaolinit 1 : 1 arányú keverékénél a maximum a pH-viszkozitás görbén az utóbbi agyagásványtól elfojtva azonban elég széles tartományban jelenik meg. Ennek ellenére van egy jól definiált minimum, majd ezt követi az erősen lúgos tartományban a viszkozitásérték erős növekedése (5. ábra, 1. sz. görbe). A viszkozitás-hatás illit és montmorillonit 1 : 1 arányú keverése esetén láthatóan additív kell, hogy legyen. A viszkozitás erős növekedése 11 pH körül, mely a montmorillonitra jellemző, itt is megjelenik. Az ezt megelőző szakaszokat tekintve a görbe többnyire az illit görbéjéhez hasonlít (5. ábra, 2. sz. görbe). Hasonló megfontolások érvényesek az illit és kaolinit, valamint a montmorillonit, kaolinit és illit keverékekre, amelyeknél a görbe egy-egy szakasza ténylegesen jelzi a keverékben résztvevő egyik agyagásvány tulajdonságait (5. ábra, 3. és 4. sz. görbék).

A fentiekből jól látható, hogy a talajminta agyagfrakciójának minőségét kvalitatíve meg lehet állapítani a pH-viszkozitás görbe alapján elektrolit jelenlétében. Így pl. az Alighar-Usari talajminta olyan görbét ad, amely kezdetben az illit és kaolinit keverékéhez hasonló. A viszkozitás erős emelkedése 11 pH körül azonban mutatja azt a tényt, hogy az alighari talaj túlnyomóan illitet tartalmaz kevés montmorillonittal és kaolinnal. Ez a megállapítás megegyezik azokkal az



6. ábra

A viszkozitás változása a pH-érték emelkedésével KCl jelenlétében néhány talaj és bentonit esetén. 1. Ata farm talaj; 2. Gadhi-ka-Gram bentonit; 3. Aligarh Úsar talaj.

elektrometriás vizsgálatokkal, melyeket alighari talajokkal nem vizes közegben végeztek [21]. Az Ata Farm-i talaj viszkozitásgörbéje nagyon hasonló a montmorillonit + kaolinit keverék görbéjéhez (6. ábra, 2. sz. görbe). Ezen viselkedésén keresztül levonható az a következtetés, hogy az Ata Farm-i talajban a montmorillonit van túlsúlyban és ez alátámasztható még e talaj nagy duzzadóképeségével is. A nagy hasonlóság a Gadhi-Ka Grani bentonit és a montmorillonit görbéje között azt jelzi, hogy a montmorillonit ezen bentonit főalkatrésze. A görbe jellege, nevezetesen emelkedésének megtörése 10,5 pH-nál (6. ábra, 3. sz. görbe) utal más szennyező agyagásványok jelenlétére is. Ezt a tényt megerősíti az is, hogy ez a bentonit más montmorillonitot tartalmazó mintákkal összehasonlítva viszonylag kevésbé diszpergálható.

Összefoglalás

1. Vizsgáltuk az „Akli” bentonit szuszpenzió viszkozitás változását különböző mennyiségű elektrolit jelenlétében meghatározott pH-értéken (pH = 7,16) és különböző pH értéken meghatározott mennyiségű elektrolit jelenlétében. Az eredmények azt mutatják, hogy a Hoffmeister-sor a szőlők stabilizálásában uralkodó szerepet játszik. A hidrogénionok tehát a viszkozitás értékét csak jóval kisebb mértékben befolyásolják. A pH-viszkozitás görbét egy maximum (9,5 pH-nál) és egy minimum (11,0 pH-nál) jellemzi.

2. Az „Akli” bentonittal a pH és viszkozitás értékek közötti összefüggésre előzetesen végzett kísérleteket kiterjesztettük különböző agyagásványokra, nevezetesen montmorillonitra, kaolinitra, illitre, ezek keverékére és néhány indiai talajra. Az alkalmazott elektrolit káliumklorid és káliumszulfocianid voltak. A kapott eredmények azt mutatták, hogy a pH-viszkozitás görbe az agyagásványok jellemzésére használható. Mindezen agyagásványok görbéjének meghatározott jellege van és ez keverék esetében is megfigyelhető volt. Talajmintákban ezen agyagásványok jelenlétében e jellemzők elmosódottabban érvényesültek.

Érkezett: 1962. november 2.

Irodalom

- [1] ADHIKARI, M.: J. Indian Soc. Soil Sci. **5**. 199. 1957.
- [2] BAVER, L. D.: Missouri Agr. Exp. Sta. Research Bull. 129. 1929.
- [3] BAVER, L. D. & WINTERKORN, H. F.: Soil Sci. **40**. 403. 1935.
- [4] BRADFIELD, R.: Soil Sci. **17**. 411. 1924.
- [5] CHAKRAVARTI, S. K.: J. Indian Soc. Soil Sci. **6**. 239. 1958.
- [6] HENRY, E. C. & TAYLOR, N. W.: J. Amer. Ceram. Soc. **21**. 165. 1938.
- [7] JENNY, H. & REITEMEIER, B. F.: J. Phys. Chem. **39**. 593. 1935.

- [8] KELLEY, W. P.: Cation Exchange in Soils. Reinhold. New York. 1948.
 [9] KRUYT, H. R.: Colloids. Wiley. New York. 1927.
 [10] LOEB, J.: Proteins and the Theory of Colloidal Behaviour. McGraw-Hill. New York. 1922.
 [11] MALIK, W. U. & BHATACHARYA, A. K.: J. Ind. Chem. Soc. **22**. 44. 1945.
 [12] MALIK, W. U. & ANWAR, A.: Kolloid Z. **170**. 35. 1960.
 [13] MALIK, W. U., KAPHLEY, G. P. S. & ULLAH, W.: Proc. Nat. Acad. Sci. India. **32**. 129. 1962.
 [14] MARSHALL, C. E.: J. Soc. Chem. Ind. **50**. 457. 1931.
 [15] MARSHALL, C. E. & KRINBILL, C. A.: J. Phys. Chem. **46**. 1077. 1942.
 [16] MATTON, S.: Soil Sci. **28**. 179. 1929.
 [17] MUKHERJEE, J. N. GUPTA, N. C. S. & INDRA, M. K.: J. Phys. Chem. **47**. 553. 1943.
 [18] MUKHERJEE, J. N., MITRA, R. P. & BAGCHI, S. N.: Bull. Indian Soc. Soil Sci. **6**. 1. 1951.
 [19] PAULI, W.: Colloid Chemistry of the Proteins. Churchill Ltd. London. 1922.
 [20] SCARPA: Gazzety **40**. 271. 1910.
 [21] SINGHAL, J. P. & MALIK, W. U.: Indian J. Appl. Chem. (in press).
 [22] WIEGNER, G.: Proc. 4th Intern. Soc. Soil. Sci. 2nd Comm. 390—424. 1924.

Изучение вязкости суспензий глинистых минералов и возможности применения метода опеределения вязкости для характеристики глинистых минералов

И. Р. ЩИНГХОЛ и В. У. МАЛИК

Химический факультет Университета Маслим, г. Алигарх (Индия)

Резюме

Авторы исследовали вязкость суспензии «Алки»-бентонита при различных количествах электролитов и постоянной рН и при одинаковом количестве электролитов и различной рН и при одинаковом количестве электролитов и различных значениях рН. Результаты показали, что ряд Гофмейстера играет главенствующую роль в стабилизации золей. Значит ионы водорода обуславливают величину вязкости в меньшей степени. На кривой видно, что вязкость имеет максимум при рН 9,5 и минимум при рН — 11,0.

После предварительных опытов по выявлению связи между рН и величинами вязкости у бентонита «Алки», проводились опыты с различными глинистыми минералами, как-то монтмориллонитом, каолинитом, иллитом и их смесями, а так же с некоторыми индийскими почвами. Применялись электролиты — хлорид калия и сульфационид калия. Полученные результаты показали, что кривая рН вязкости пригодна для характеристики глинистых минералов. На кривых отдельных глинистых минералов наблюдаются характерные признаки, которые прослеживаются и в смесях. Для глинистых минералов почвенных образцов эти характеристики выражены в меньшей степени.

Табл. 1/а. Концентрация электролита при определении величины $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ на основе рисунка 1. (1) наименование электролита. (2) Концентрация электролита в мг. экв./л. золя. (3) Ряд анионов.

Табл. 1/б. Величина $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ при постоянной концентрации электролитов на основе рис. 1. (1)—(3) см. табл. 1.

Табл. 2. Минимум величины вязкости на кривой рН — η , определение спустя 15 минут. (1) Наименование электролита. (2) Наименьшая вязкость в центипоазе. (4) Ряд анионов.

Рис. 1. Изменение величины $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ в зависимости от концентрации электролитов. (рН бентонита 7,16, концентрация золя 1,338%). На абсциссе-концентрация электролита в мг. экв./л. золя бентонита.

Рис. 2. Кривая рН вязкости, 15 минут после добавления электролита (концентрация электролита 1,0 мг. экв./л. бентонит-золя, концентрация золя бентонита — 1,20%). На абсциссе рН золя. На ординате — вязкость золя $\eta \times 100$.

Рис. 3. Кривая рН-вязкость определена спустя одну ночь после добавления электролита (Концентрация электролита — 1 мг. экв./л. золя бентонита, концентрация золя бентонита — 1,20%). На абсциссе рН золя, на ординате-вязкость золя $\eta \times 100$.

Рис. 4. Изменение вязкости с увеличением рН, в присутствии KCl при наличии глинистых минералов. На абсциссе-величина рН золя. На р ординате вязкость золя $\eta \times 100$. 1. Монтмориллонит, 2. Каолинит. 3. Иллит.

Рис. 5. Изменение вязкости с увеличением рН в присутствии КСl в случаях смеси глинистым минералов. На абсциссе — рН золя, на ординате — вязкость золя $\eta \times 100$. 1. Иллит + каолинит, 2. Каолинит + монтмориллонит. 3. Монтмориллонит + иллит. 4. Иллит + монтмориллонит + каолинит.

Рис. 6. Изменение вязкости с увеличением рН в присутствии КСl в почвах и бентонитах. На абсциссе рН золя. На ординате вязкость золя $\eta \times 100$. 1. Почва из Ата Фарм. 2. Бентонит Гадхи-ка-Грам. 3. Почва из Алигарх Ушар.

Viscometric and pH Metric Studies on Akli Bentonite Suspensions and Viscometry in Different pH Media as a Means for the Characterisation of Clay Minerals

J. P. SINGHAL and WAHID U. MALIK

Department of Chemistry, Muslim University, Aligarh (India)

Summary

The viscosity variations in Akli bentonite suspensions have been examined in presence of (1) varying amount of electrolyte at a fixed pH (7.16) and (2) fixed amount of electrolyte (1.0 me/litre) at different pHs. The results reveal that the Hofmeister series plays a dominant role in the stabilisation of the sol. The H^+ ions also influence the viscosity results but to a much lesser extent. pH- η curves are characteristic with maxima (pH = 9.5) and minima (pH = 11.0).

The results on the influence of electrolytes on the viscosity values of Akli bentonite have been extended to different clay minerals, like montmorillonite, kaolinite, illite, their mixtures and some Indian soils. The results reveal that pH- η curves can be used as a means of characterising them. Curves for each of these minerals have definite characteristics and this effect can be realised even in the case of mixtures. In soil samples, the characteristics for each of the clay mineral present is roughly maintained.

Fig. 1. Variation in $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ with increasing conc. of electrolyte (pH of bentonite 7.16, conc. of the sol 1.338 %). Abscisse: m.e. of electrolyte/litre of bentonite sol.

Fig. 2. pH- η curves in case of measurements made after 15 minutes (conc. of electrolyte added 1.0 m.e./litre bentonite sol, conc. of bentonite sol 1.20%).

Fig. 3. pH- η curves in case of measurements made after overnight (conc. of anions, 1.0 m.e./litre of bentonite sol, conc. of bentonite sol 1.20%).

Fig. 4. Variations in viscosity with increasing pH in presence of KCl for pure clay minerals.

Fig. 5. Variation in viscosity with increasing pH in presence of KCl for mixtures of clay minerals.

Fig. 6. Variations in viscosity with increasing pH in presence of KCl for some soils and bentonite.

Table 1/A. Values of concentration of electrolytes at a fixed value of $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ as found from Fig. 1. (1) Electrolyte. (2) Concentration of the electrolyte me/litre of sol. (3) Order of anions.

Table 1/B. Values $\eta_s - \eta_m / \eta_m$ at a fixed concentration of the electrolyte as found from Fig. 1. (1) Electrolyte. (2) Concentration of the electrolyte, me/litre of sol. (3) Order of anions.

Table 2. Viscosity values at the minima of pH- η curves in the case of measurements made after 15 minutes. (1) Electrolyte. (2) Viscosity at minima in centipoises. (3) Order of anions.

Table 3. Viscosity values at the maxima and minima of pH- η curves in the case of measurements made on keeping overnight. (1) Electrolyte. (2) Viscosity at maxima in centipoises. (3) Viscosity at minima in centipoises. (4) Order of anions.