

A KÖZEGEK DIELEKTROMOS ÁLLANDÓJÁNAK HATÁSA ADSZORP-
CIÓS KOMPLEXEK SAJÁTSÁGAIRA

Doktori értekezés.

Irta:

Veres Sándor

okl. vegyész

Szeged,

1960.



Diss. B 642



T a r t a l o m j e g y z é k .

BEVEZETÉS.....	1.	old.
Adszorpciós komplexek előállítása szerves kationokkal végrehajtott ioncserével.....	4.	"
KISÉRLETI RÉSZ.....	11.	"
I. Kisérleti anyagok és módszerek.....	11.	"
II. Kisérleti eredmények.....	16.	"
A/ Stabilitás mérések különböző szerves közegekben.....	16.	"
1/ Kvalitatív megfigyelések.....	16.	"
2/ Kvantitatív mérési eredmények.....	19.	"
B/ Stabilitás mérések elegy közegekben.....	22.	"
Benzol- alkohol elegyek.....	22.	"
Benzol- nitrobenzol elegyek.....	34.	"
Benzol- benzoészav elegyek.....	36.	"
KISÉRLETI EREDMÉNYEK TÁRGYALÁSA.....	37.	"
I. A különböző szerves közegekben észlelt jelenségek értelmezése.....	37.	"
II. Az elegy közegekben észlelt jelenségek értelmezése.....	39.	"
a/ Benzol- alkohol- elegyek.....	39.	"
b/ Benzol- nitrobenzol elegyek.....	40.	"
c/ Benzol- benzoészav elegyek.....	41.	"
ÖSSZEFOGLALÁS.....	42.	"
IRODALOMJEGYZÉK.....	44.	"

Dolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem Általános- és Fizikai Kémiai Intézetében Készítettem. Hálás köszönetemet fejezem ki dr. Hires József egyetemi docens Urnak,, aki tárgyválasztásomat jóváhagyta és munkám során meszesemenően támogatott.

Ugyancsak hálás köszönetemet fejezem ki dr. Szántó Ferenc egyetemi adjunktus Urnak, aki munkám sikerét értékes tanácsaival nagymértékben elősegítette.

B E V E Z E T É S .

Adszorpciós komplexeknek nevezzük különböző organikus kationoknak fizikai értelemben definiált felületű részecskéikkel - tehát nem molekulákkal- képezett komplexeit. Ilyen komplexek pl . az agyagásványoknak nikotinnal és más alkaloidokkal, különböző aminovegyületekkel, stb. képezett felületi komplexei is. Jelen dolgozatban ismertetett munkám során a Na- montmorillonit dioktadecil- dimetil- ammónium komplexe szerepelt, mint modell- anyag. A dioktadecil- dimetil- ammónium- bentonit és más hasonló bentonit származékok az ipar számos területén igen nagy jelentőségűek, s ennek is köszönhető, hogy az utóbbi években sokan foglalkoztak ezek előállításával, ill. tulajdonságaik vizsgálatával. Gyakorlati jelentőségükön kívül azonban tudományos jelentőségük is van, és pedig egyrészt szerves molekulák szilikátfelületen történő adszorpciója, másrészt különböző polaritású és kémiai tulajdonságú organikus közegekben képezett szuszpenziók stabilitási viszonyainak vizsgálata szempontjából. Jelen dolgozatban ez utóbbi szempont alapján vizsgáltam a dioktadecil- dimetil - ammónium kation Na- bentonittal képezett adszorpciós komplexét. A s

A szakirodalomban /8/ az ilyen bentonit alapú ad-

szorpciós komplexek "Bentone" néven szerepelnek. Szerves közegű rendszereik tulajdonságainak megértéséhez nélkülözhetetlen előállításmódjuk, valamint a bentonit szerkezetének ismerete. Ezért a következőkben szeretném ismertetni a tudományos irodalom idevonatkozó legfontosabb eredményeit. Célszerűnek látom előbb a bentonit szerkezetével kapcsolatos, majd a bentonit alapú adszorpciós komplexek előállításával kapcsolatos irodalmi eredmények ismertetését.

A különböző származású bentonitok az u. n. "bentonit tulajdonság" -okat /ioncserképeség, adszorpcióképesség, tixotrópia, plaszticitás, stb./ montmorillonit tartalmuknak köszönhetik. A montmorilloniton kívül természetesen tartalmaznak más agyagásványokat is, melyek ugyan nem különböznek a bentonit viselkedése szempontjából, de a bentonit-tulajdonságokat messzemenően a montmorillonit határozza meg.

A montmorillonit szerkezetét - Hofmann, Endell és Wilm /1/ szerint - pirofillit rétegekből épül fel. A hármas rétegkomplexumban két szilíciumtetraéder- réteg fog közre egy alumíniumoktaéder- réteget. A szilíciumtetraéderek az alumíniumoktaéderhez közös oxigén atomon keresztül kapcsolódnak. A hármas rétegek közötti távolság a közöttük elhelyezkedő vízmolekulák számától függően 9,6- tól 20 Å⁰- ig változik.

A montmorillonit mindig tartalmaz vasat, magnéziumot, kalciumot, nátriumot, stb is. Ezeknek a kationoknak egy része benne van a rácsszerkezetben, más része pedig ki-

cserélhető pozícióban van. Ross és Hendriks /2/ feltételezik, hogy a tetraéder-rétegben a Si^{4+} -ot részben Al^{3+} az oktaéder-rétegben pedig az Al^{3+} -ot részben Fe^{3+} és Mg^{2+} helyettesíti. A helyettesítés azonban nem stöchiometrikus, hanem egy Si^{4+} helyébe egy Al^{3+} , ill. egy Al^{3+} helyébe egy Mg^{2+} lép, tehát mind a tetraéder, mind az oktaéder-rétegben negatív töltésfelesleg marad. A negatív töltésfelesleget kompenzáló kationok a cserélhető kationok.

Edelman és Favejee /3/ szerint egy-egy hármass réteg minden második Si-tetraédere kifelé van fordulva és ezeknek a csucsain OH ionok helyezkednek el. Ezzel magyarázhatók a montmorillonit adszorpciós tulajdonságai és báziscserélő képessége is. Ezen elgondolás szerint azonban jóval több OH csoport van kifelé fordulva, mint amennyi a montmorillonit báziscserekapacitásának megfelelne. Utóbb Edelman úgy módosította ezt az elképzelést, hogy a Si-tetraédereknek csak 20%-a van kifelé fordulva.

Csajághi, Emszt és Szepesi /4/ magyarországi és wyomingi /U.S.A./ bentonit mintákkal lefolytatott kémiai elemzéseik szerint a tetraéder-rétegben a Si-t nem helyettesíti Al, az oktaéder-rétegben pedig az Al-nak Fe, Al, Mg-al való helyettesítése stöchiometrikus, azaz nem egy Mg^{2+} helyettesít egy Al^{3+} -ot, hanem 3Mg^{2+} helyettesít 2 Al^{3+} -ot. Szerintük tehát a montmorillonit rács-szerkezete kiegyenlített, benne helyettesítés okozta töltésfelesleg nincs.

Buzágh/5/ szerint az egyes rétegkomplexumok közötti

távolság vízmentes állapotban is $10-12 \text{ \AA}^0$, ami azt jelenti, hogy a montmorillonit kristálynak másodrendű belső felületei vannak, tehát egyetlen kristály is kolloid rendszernek tekintendő. Mind a külső, mind a belső felületek hidrofil természetűek. A víz könnyen behatolhatja a belső felületekhez és anizodimenziós duzzadást idéz elő, úgy, hogy a rétegek közötti távolság $20-22 \text{ \AA}^0$ -re nő meg. A külső és belső felületeken megkötött víz poláros adszorpciót szenved. Így jön létre a H- montmorillonit. A H- ionok más kationokkal cserélhetők ki, így keletkezhetnek az alkáli-, vagy az alkáliföldfém- bentonitok.

A fentiekben ismertetett szerkezeti tulajdonságok lehetővé teszik azt, hogy kationcserével, vagy más módon organikus csoportokat vigyünk a montmorillonit rétegrétegek közé és ilyen módon ún. organofilbentonit származékokat állítsunk elő.

Adszorpció komplexek előállítása szerves kationokkal végzett ioncserével.

C. R. Smith /6/ nikotin és más nagyméretű organikus kationok természetes bentoniton való megkötődését tanulmányozta. Vizsgálatai szerint az organikus bázisokból annál nagyobb mennyiség kötődik meg, minél inkább neutralizált a bázis. Vizsgálatai szerint a bentonit és az organikus bázis közötti kölcsönhatás főként ioncsere folyamat. Megállapította, hogy az ioncsere teljességét a rendszer koagulálása jelzi. A bentonitnak organikus kationokkal való telítődése annál nagyobb mértékű, minél oldhatatlanabb a szilikátkomplex.

S.B. Hendricks /7/ H- bentoniton hajtotta végre a báziscserét, egyrészt organikus bázisokkal, másrészt organikus sók nagy feleslegével. Azt találta, hogy nagy molekulák, mint pl. az alkaloidok, bár erősebb bázisok, mint pl. az anilin, mégis kisebb mennyiségben kötődnek meg a H- bentoniton. Ez annak a következménye, hogy a már megkötött nagy molekulák eltakarják az ioncserére képes helyek egy bizonyos részét, amely így további ioncsere folyamatokban nem tud résztvenni. /"Fedő hatás"/. Kísérletei szerint diamino vegyületek mindkét amino csoportja résztvesz a H^+ kicserélésében. Röntgen diffrakció útján megállapította, hogy a normál alifás szénláncok a szilikátfelülettel párhuzamosan helyezkednek el, "lefekszenek" a szilikátfelületre. A bázistávolság növekedéséből következtetni tudott ismeretlen térbeli elhelyezkedésű szerves molekulák sztereometriai konfigurációjára.

J.W. Jordan/8/ részletesen vizsgálta a bentonit organofilitását befolyásoló tényezők hatását az átalakítás mértékére. Az átalakítást különböző szerves ammóniumszármazékok sóival hajtotta végre. Az organofilitás, ill. a duzzadás mértékéül a kapott termék üledéktérfogatát fogadta el. Normál primer alifás ammónium komplexek esetében a benzolban, nitrobenzolban és izosamilalkoholban kapott üledéktérfogatokat az alkalmazott organikus kation szénatomszámának függvényében vizsgálva, 10 szénatomszámig kismértékű duzzadást, 10-12 szénatomszámnál ugrásszerű növekedést, majd 12-től 18 szénatomszámig ismét csak kismértékű növekedést tapasztalt. Figyelemremél-

tó, hogy dodecylammónium- bentonit üledéktérfogata nitrobenzolban kb. hétszer akkora volt, mint izo-amilalkoholban és benzolban. Hendricks, Nelson és Alexander /9/adatai alapján kiszámította a montmorillonit bázislapok átlagfelületét és ennek, valamint az amin molekula méretének ismeretében kiszámította, hogy a különböző hosszúságu szénlánccal rendelkező normál primer ammónium kationok hány százalékát fedik be ennek a felületnek. Ezekből a számításokból az adódott, hogy 50%-os fedettségénél mutatkoznak jelentős organofil sajátságok, ezt a fedettséget pedig csak legalább 10 szénatomszámú lánc tudja biztosítani. Röntgen- spektrométerrel mérve a montmorillonit bázislapok távolságát az alifás lánc szénatomszámának függvényében, azt tapasztalta, hogy ez a távolság 10 szénatomszámig állandó és pedig $4 \text{ \AA}$, 10-12 szénatomszám között fölugrik $8 \text{ \AA}$ -re, ezután 12-18 szénatomszámig változatlanul $8 \text{ \AA}$ marad. A normál alifás szénlánc vastagsága $4 \text{ \AA}$. 50%-os fedettségig a bázislapokon megkötött láncok egymás mellett helyezkednek el a két felület között. 50%-nál nagyobb mértékű fedettségénél ez az elhelyezkedés szterikus okok folytán nem lehetséges, így a szemben fekvő felületeken megkötött szénláncok egymás fölé kerülnek. Ezért észlelhető a csak 50%-os fedettséget biztosító 10 szénatomos láncnál $4 \text{ \AA}$, nagyobb mértékű fedettség esetében pedig $8 \text{ \AA}$ bázislaptávolság.

Amint már említettem, dodecylammónium- bentonit hétszer akkora üledéktérfogatot mutatott nitrobenzolban, mint benzolban és izo-amilalkoholban. Ezt a jelenséget a szer-

zö ezzel magyarázza, hogy olyan közegekben, tapasztalunk nagymértékű duzzadást és ennek megfelelően nagy üledék-térfogatot, amelyek elég polárosak ahhoz, hogy a bentonit beborítatlan poláros felületein adszorbeálódni tudjanak, de ugyanakkor rendelkeznek apoláros csoporttal is, amely a felületen lévő apoláros láncokat jól szolvatálja. Ilyen közeg pl. a nitrobenzol, amely rendelkezik egy poláros és egy apoláros csoporttal is. Hasonló tulajdonságokkal rendelkező közeget előállíthatunk poláros és apoláros folyadékok elegyítésével is. Erre mutat az a kísérleti tény, toluol- alkohol elegyekben az oktaedecilammónium- bentonit üledéktérfogata maximum görbe szerint változott az elegy alkohol koncentrációjával. A legnagyobb üledéktérfogat 10%- os metanol tartalmu toluol elegyben mutatkozott. Ebben az elegyben vizsgálva az üledéktérfogatot az átalakításnál alkalmazott amin szénatomszámának függvényében, csaknem ugyanazt a képet kepta, mint tiszta nitrobenzolban.

A szerző előállított szekunder ammónium bentonitokat is, s azt tapasztalta, hogy apoláros közegekben nagyobb üledéktérfogatot kapott, mint primer ammónium- bentonitok esetében. A vizsgálatokat a szerző olyan bentonit készítményekkel végezte, amelyek a természetes bentonit báziscsere kapacitásának megfelelő mennyiségű szerves kationokkal voltak telítve.

Ezzel a dolgozattal kapcsolatban szeretném ismét kiemelni azt, hogy az üledéktérfogatot a szerző adduzzadás, tehát az organofilitás mértékéül tekinti, tehát szerinte

az üledéktérfogat és a duzzadás, ill. organofilitás párhuzamosan változnak.

További vizsgálataik során Jordan, Hook és Finlayson /10/ ugyanilyeb organofil bentonitokkal végeztek gélzilárdság méréseket különböző közegekben, precíziós penetrométerrel. A kísérleteknél alkalmazott gélek 20% organofil bentonitot tartalmaztak. A gélzilárdság mérések is arra az eredményre vezettek, hogy jelentős organofil sajátságok 10- es szénatomszámu aminláncnál jelentkeznek, továbbá, hogy toluol- alkohol elegyekben van egy optimális alkohol koncentráció, amelynél maximális gélzilárdság tapasztalható. A szerzők szerint az optimumig az alkohol teljes mennyisége adszorbeálódik a befedetlenül maradt poláros felületrészekben. Az optimumon túl bekövetkező gélzilárdság- csökkenést az alkohol hígító hatásának tulajdonítják. Ez a hatás az alkoholek szénatomszámának növelésével csökken, a legnagyobb gélzilárdságot tehát az optimumnak megfelelő összetételű metanol- toluol elegyek esetében kapták. Ezzel kapcsolatban fel kell hívnom a figyelmet arra, hogy a gélzilárdság méréseknél 2%- os toluol- metanol elegyben volt az optimum, míg az üledéktérfogat, tehát a fentiek szerint a duzzadás szempontjából a 10%- os elegy mutatkozott optimálisnak, holott egyformán dodecylammónium- bentonit volt a kísérleti anyag.

A szerzők vizsgálták a gélzilárdságot az átalakításnál alkalmazott amin mennyiség függvényében is és azt tapasztalták, hogy minden egyes amin- anyag arányánál volt egy optimális alkohol koncentráció, amelynél a gélzilárd-

ság maximális értéket ér el. Ez az optimális alkohol koncentráció az amin mennyiség növekedésével csökkent.

A szerzők előállítottak kvaterner ammónium- bentonitokat is. Ezeknél a komplexeknél van leginkább biztosítva a montmorillonit- felület apoláros gyökökkel való beborítása. Ezeknél az anyagoknál tiszta toluolban nagyobb gél-szilárdságot kaptak, mint toluol- metanol elegyekben.

Egy későbbi cikkben Jordan és Williams /11/ részletesen tárgyalják a különböző amin- bentonit komplexek gyakorlati szempontból fontos tulajdonságait és ezek felhasználását. Ismertetnek olyan anyagokat, amelyek meg tudják akadályozni organofil bentonit- gélek kialakulását, vagy a már kialakult gél-szerkezetet meg tudják szüntetni. Ezek aszimmetrikusan poláros vegyületek, mint pl. a sztearinsav, vagy nátriumsztearát, amelyek az organofil bentonit részecskék felületén adszorbeálódva az organofilítást csökkentik.

E.A. Hauser /12/ a bentonitok adszorpciós komplexeiről írt összefoglaló munkájában több adszorpciós komplex előállítási módszerének az elvét ismerteti. Az eddigieken kívül ismertet még két újabb kationcserés módszert. Az egyiknél /13/ aromás aminokat reagáltatnak bentonittal, amikoris kinoid struktúra alakul ki a szerves molekula nitrogénje és az agyag között, ami színes agyagok előállítását teszi lehetővé. A másik módszernél polimerizációra képes szerves sav kétértékű sójával, pl. ólomakriláttal hajtják végre az ioncserét. Az ólomion az ioncsere után a keletkező elektromos kettősréteg belső fegyverzetét

képezi, a külső fegyverzetben pedig az akrilát ionok foglalnak helyet, amelyeket azután polimerizálnak egymással. Így egy jó elektromos szigetelő anyag keletkezik, amelyben a bentonit nemcsak mechanikailag kapcsolódik a szerves anyaghoz, hanem kémiai természetű erőkkel is./14/.

Hauser /12/ a bentonit adszorpciós komplexek szuszpenziói tixotróp sajátásaival kapcsolatban különös hangsúllyal hívja fel a figyelmet arra, a Freundlich által már régen hangoztatott megállapításra, hogy a tixotrópia jelenségénél azszolvatáció hatását elhanyagolják, noha az legalább olyan fontos, mint az elektrokinetikus potenciál és hogy organikus közegű rendszereknél elsősorban szlíoofil-
litási viszonyok mérvadók a tixotrópia jelensége szempontjából.

Ezeknek a viszonyoknak a tisztázása céljából foglalkoztam a fenti adszorpciós komplex különböző polaritású organikumokban és organofil elegyekben képezett szuszpenzióinak stabilitási kérdéseivel. A szuszpenziók állandóságának vizsgálatából következtetéseket lehet levonni a nedvesedési viszonyokra, a részecskék közötti erőhatásokra, ill. a közegnek ezen erőhatásokra gyakorolt befolyására vonatkozóan. /v.ö. 15,16/. Ezekhez a következtetésekhez további támpontot nyújtanak az üledékszerkezetre és üledéktérfogatra vonatkozó megfigyelések is /v. ö. 17,18/. Ezért munkám során ilyen megfigyeléseket is végeztem különböző polaritású tiszta és elegy- közegekben.

K I S É R L E T I R É S Z .

I. Kísérleti anyagok és módszerek.

Kísérleteimet a "Bentone 34" néven ismeretes amerikai készítménnyel végeztem. Ez a Készítmény az irodalom /19/ szerint dioktadecil- dimetil-ammónium- bentonit. Az anyagot, amely maradék nélkül átmegy a 10.000- es szitán vákuum szárító szekrényben 45 C°- on 30 Hgmm nyomás mellett 24 óra hosszat szárítottam, majd csiszoltdugós porüvegben CaCl_2 - os exszikkátorban tartottam el.

A kísérleteimben használt szerves folyadékok Chinoin p.a. készítmények voltak, melyeknek tisztaságát törésmutatójuk mérésével ellenőriztem. A törésmutatókat csehszlovák gyártmányú Abbé- féle refraktométerrel határoztam meg. Az I. sz. táblázat tartalmazza a mért értékeket és az irodalmi adatokat.

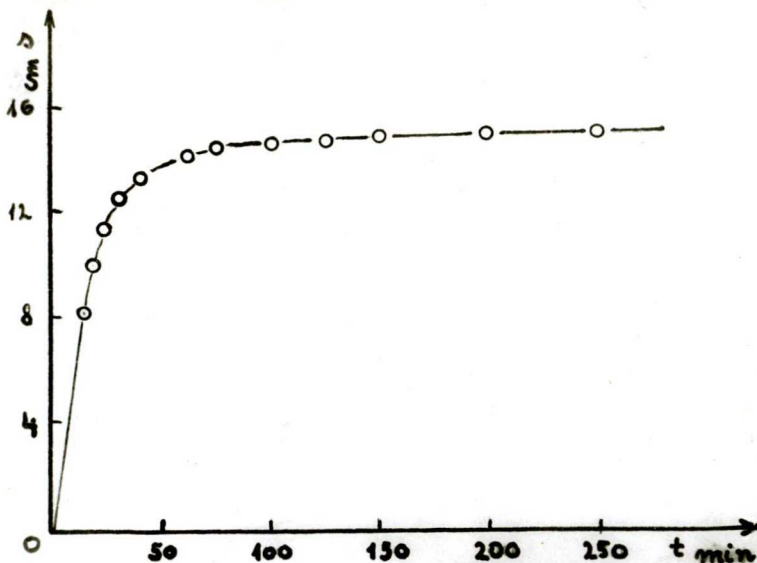
I. táblázat.

Néhány szerves folyadék törésmutatója 25 C°-on.

A folyadék megnevezése	Törésmutató	
	mért	irodalmi
Aceton	1,3560	1,3566
Széntetraklorid	1,4572	1,4576
Benzol	1,4972	1,4981
Nitrobenzol	1,5491	1,5501
Metilalkohol	1,3305	1,3306 /15 C°/
Etilalkohol	1,3591	1,3596
n- Propilalkohol	1,3837	1,3840/23,6C°/
n- Butilalkohol	1,3968	1,3970

A szuszpenziók ülepedési sebességét 20 ml- es azonos belsőátmérőjű csiszolt dugós beosztott kémcsövekben mértem, melyeknek ml beosztásait cm- re is kalibráltam. A kémcsöveket mérés közben egy 25 C°- on tartott Höppler- féle ultratermosztát vizével táplált üvegfallu termosztátban tartottam.

Az ülepedési sebesség méréseket a következők szerint végeztem: A beosztott kémcsöveket kb. félig megtöltöttem a közegként alkalmazott tiszta folyadékkal, vagy eleggyel, több részletben beleszortam a megfelelő mennyiségű - analitikai pontossággal bemért - "Bentone" port. Minden egyes részlet után erős összerázással felszuszpendáltam a bevitt anyagot, majd az utolsó részlet után a 20 ml- es jellegű töltöttem a kémcsövet a közeggel. A szuszpenzió egyenletes eloszlását a kémcső többszörös megforgatásával biztosítottam, majd a kémcsövet a termosztátban lévő vízszintezett kémcsőállványba helyeztem. A szuszpenzió a kémcsőben éles határfelülettel ülepedett. A határfelület által megtett utat /s/ az idő /t/ függvényében ábrázol-

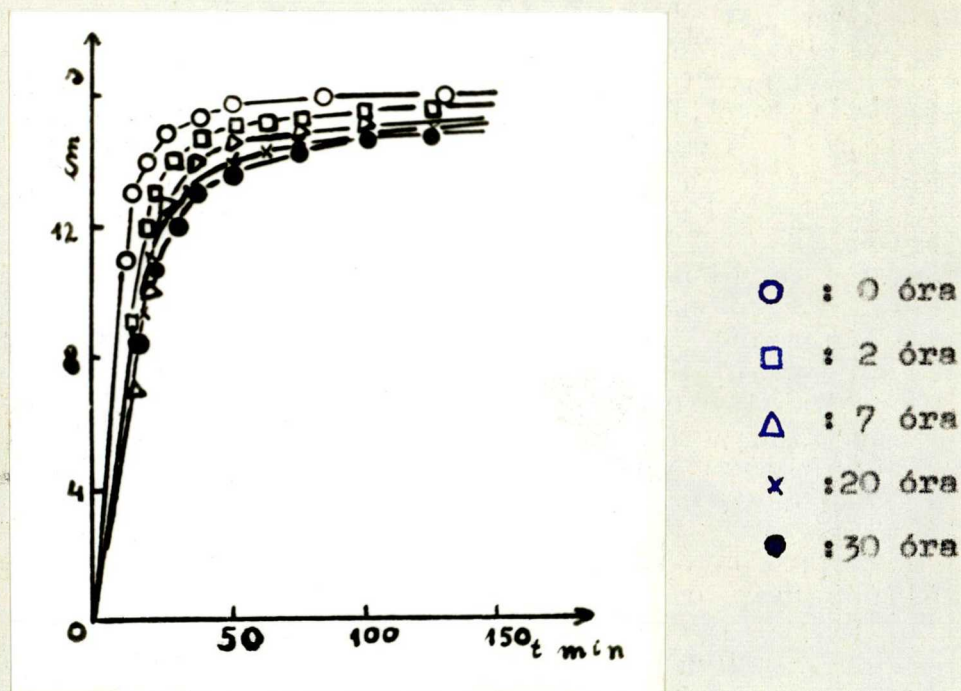


1. ábra.

1%-os benzolos
szuszpenzió üle-
pedési görbéje.

va azt tapasztaltam, hogy ez az összefüggés kezdetben lineáris, majd aszimptotikusan közeledik egy végső értékhez /1. ábra/. A lineáris szakasz a szuszpenzió ülepedésének sebességét v , a második szakasz pedig a kialakult üledékszerkezet zsugorodását jellemzi. A lineáris szakasz iránytangense adja az egyes rendszerek ülepedési sebességét v .

Ha a benzolos közegből kiülepedett szuszpenziót a kémcső többszöri megforgatásával ismét felszuszpendáltam és újból mértem a szuszpenzió szintsüllyedését az előbbieket szerint, azt tapasztaltam, hogy a kapott görbe laposabb lefutású, mint az előbbi. Későbbi szuszpendálások és ülepitések során egyre laposabb lefutású görbákat kaptam, azaz az ülepedési sebesség a szuszpenzió elkészíté-



2. ábra. Az ülepedési sebesség változása a szuszpenzió korával 1%-os benzolos szuszpenzióknál.

sétől számított idővel csökkent. Ilyen görbesorozatot mutat a 2. ábra, amely különböző koru 1%-os benzolos szuszpenziók ülepedési görbéit tartalmazza. Az ülepitést mindaddig megismételtem, amíg eltérés mutatkozott a legutóbb felvett görbéhez képest. Az egyes rendszereket ezen utóbbi ülepités adatai alapján hasonlítom össze. Az utolsó ülepités után kialakult és 48 óráig gyakorlatilag változatlan üledéktérfogatot fogadtam el végső üledéktérfogatként /V/.

Egyes közegekben a szuszpenziók nem éles határfelülettel ülepedtek, hanem diffúz eloszlás alakult ki. Ilyen esetekben az ülepedési sebesség a fenti módszerrel nem volt meghatározható. A diffúzan ülepedő rendszerek jellemzése szempontjából három esetet különböztetünk meg.

- 1/ Az első esetben pl. alkoholokban viszonylag rövid idő múlva kialakult az üledék éles határfelülete. Az ülepedési sebességet^{az} üledékszint kialakulásának időtartamából határoztam meg olyan módon, hogy a szuszpenzió kezdeti nivója és a kialakult üledék határfelülete közötti távolság, valamint a kiülepedési idő hányadosát képeztem.
- 2/ Más esetekben pl. széntetrakloridban és n-butilalkolban a durvább és nagyobb diszperzitású frakciók ülepedési sebessége között olyan nagy volt a különbség, hogy a teljes szuszpenzió ülepedési sebességét az előbbi módszerrel sem lehetett meghatározni.
- 3/ Végül nitrobenzolban, ill. nagy nitrobenzol tartalmú elegyekben a rendkívül nagymértékű peptizáció következ-

tében olyan nagy volt a szuszpenziók stabilitása, hogy az ülepedési sebesség több hetes ülepités alatt sem volt meghatározható.

A közegek dielektromos állandóját egy házi készítésű kapacitás- mérő berendezéssel határoztam meg. Ez lényegében egy nagyfrekvenciás generátorból, egy kapacitások mérésére szolgáló mérőhídból, két koncentrikus fegyverzetből álló mérőedényből, 10 mikrovolt maximális és 500 millivolt minimális érzékenységű indikátorból áll. A készülékkel legalább 1%- os pontossággal lehet meghatározni különböző folyadékok dielektromos állandóját, meglehetősen tág: $D = 2$ -től 80-ig terjedő intervallumban.

II. Kísérleti eredmények.

A/ Stabilitás- mérések különböző szervesközegekben.

1/ Kvalitatív megfigyelések.

Méréseket végeztem széntetrakloridban, benzolban, nitrobenzolban, metil-, etil-, n- propil- és n- butilalkoholban valamint acetonban.

Megfigyeltem, hogy a szuszpenziók a különböző polaritású közegekben különböző jelleggel ülepedtek. A nedvesedési viszonyoktól függően tapasztaltam diffúz és éles határfelülettel való ülepedést. A diffúz határfelülettel való ülepedés egyrészt viszonylag rosszabb nedvesedés, másrészt pedig rendkívül nagymértékű duzzadás, peptizáció esetében volt észlelhető. Az egyes közegekre vonatkozó megfigyeléseket a következőkben foglalom össze:

- a/ Széntetrakloridban a jól nedvesedő, de nem peptizálódott szemcsék koagulálás nélkül ülepsznek. Az ülepedés diffúz jellegű. Az üledéktérfogat kicsi, az üledék könnyen szuszpendálható, a kémcsövet megdöntve azonban folyik.
- b/ Benzolban szuszpendálás közben a szemcsék peptizálódnak. Összerázás után néhány perccel pelyhes koagulumok megjelenése tapasztalható, majd csaknem egyidejűleg észlelhetővé válik az ülepedő szuszpenzió éles határfelülete. Az üledék áttetsző, duzzadt, de laza szerkezetű, könnyen szuszpendálható. Az üledéktérfogat többszöröse a széntetrakloridban mutatottnak.
- c/ Metil-, etil-, n- propil-, n- butilalkoholban már szuszpendálás közben erős koagulálás észlelhető.

Az ülepedés diffúz jellegű. A metil- és etilalkoholban nyert üledék könnyen szuszpendálható, n- propil- és n- butilalkoholban viszont az üledék tömörebb, duzzadtabb, nehezebben szuszpendálható. Az üledék-térfogat valamennyi alkoholban kisebb, mint benzolban.

d/ Acetonban a metanolos rendszerhez hasonló viselkedés tapasztalható, azonban vakamivel kisebb mértékű a koagulálás, amisa kisebb ülepedési sebességben is kifejezésre jut.

e/ Nitrobenzolban a szuszpendálás után részecskék alig észlelhetők, a szuszpenzió csaknem átlátszó, rendkívül stabilis. Az üledék áttetsző, gélszerű, igen nehezen szuszpendálható.

A könnyebb áttekinthetőség végett a kvalitatív megfigyeléseket a II. táblázatban foglaltam össze.

II. táblázat.

A szuszpenziók viselkedése különböző
szerves közegekben.

A szuszpenzió közege	A közeggel való kölcsönhatás	A szuszp. ülepedésének jellege.	Üledék jellege.
Széntetrazoklorid	Jó nedvesedés. Peptizáció nincs Koagulálás nincs.	diffuz	Könnyen szuszpendálható. Polyékony. Az üledéktérf. kicsi.
Benzol	Erős duzz. peptizáció. A peptizált részecskék koagulálnak	éles határfelülettel.	Áttetsző, duzzadt, laza, könnyen szuszpendálható. Az üledéktérf. nagy
Metil-, etil-, n-propil-, n-butilalkohol.	Azonnal koagulál	diffuz	A szuszpendálhatóság a szénatomszám növelésével csökken. Ül. térf. kicsi.
Aceton	Azonnal koagulál	diffuz	Laza, könnyen szuszp. Üledéktérf. kicsi.
Nitrobenzol	Erős duzz., peptizáció. Koagulálás nincs.	diffuz	Tömör, áttetsző, nehezen szuszpendálható. Ül. térf. kicsi.

2/ Kvantitatív mérési eredmények.

A III. sz. táblázat tartalmazza az ülepedési sebességre és üledéktérfogatra vonatkozó adatokat különböző szerves közegekben. A táblázatban feltüntettem a közegek 25 C°-on mért dielektromos állandóját is.

III. táblázat.

14- os szuszpenziók ülepedési sebessége és üledéktérfogata különböző szerves közegekben.

Közeg	A közeg diel. állandója 25 C°- on	Ülepedési sebesség cm/sec	Üledéktérf ml
Széntetraklorid	2,26	diffuz x	1,50
Benzol	2,29	0,0057	4,10
Metilalkohol	33,56	0,1190	0,85
Etilalkohol	25,49	0,0436	1,20
n-Propilalkohol	21,08	0,0163	1,00
n-Butilalkohol	17,85	diffuz	0,70
Aceton	20,83	0,0582	1,30
Nitrobenzol	34,82	diffuz	0,30

x: Lásd metodikai részt /14. old./

Amint a táblázat adataiból látható nincs valamennyi közegre egyaránt érvényes összefüggés a dielektromos állandó és az ülepedési sebesség, ill. az üledéktérfogat között. Azonos szerkezetű közegek esetében azonban találunk párhuzamosságot az ülepedési sebesség és a dielektromos állandó között, nevezetesen az alkoholok homológ sorában a dielektromos állandó csökkenésével - a szénatomszám növekedésével - az ülepedési sebesség csökken, a stabilitás növekszik.

Acetonban a metil- és etilalkoholhoz hasonló viselkedés tapasztalható.

A legnagyobb stabilitást nitrobenzolban kaptam. Ebben a közegben a nagymértékű peptizáció okozta erősen diffúz ülepedés miatt nem tudtam meghatározni az ülepedési sebességet, de kvalitatíve meg lehetett állapítani, hogy az kisebb, mint az összes többi közegben. A kis üledéktérfogat is annak a következménye, hogy több hetes ülepités után is az anyagnak csak egy kis része ülepedett ki.

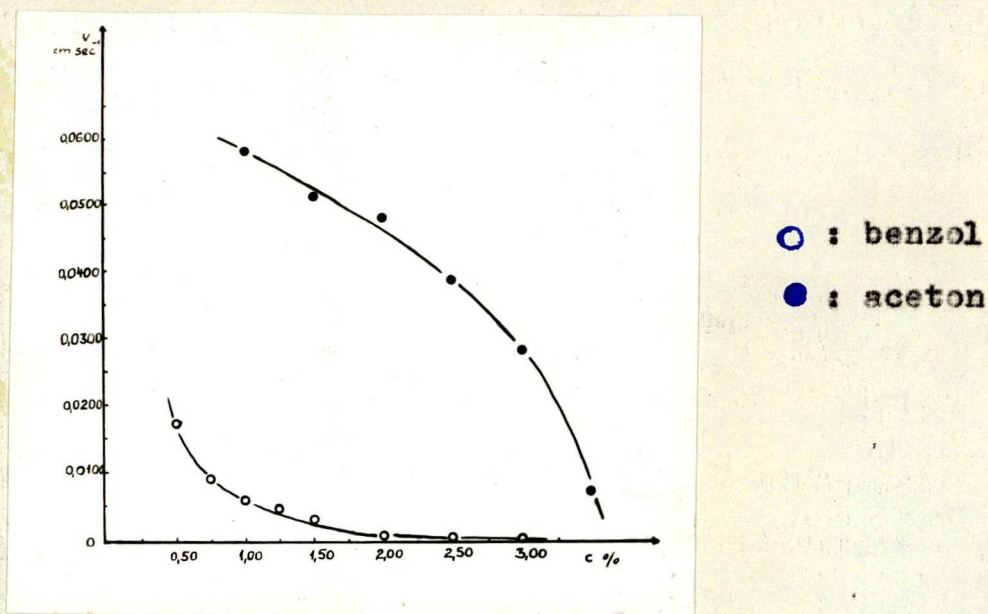
A stabilitás változása asszuszenzió koncentrációval.

Benzol és aceton esetében az ülepedési sebességnek a szuszpenzió koncentrációtól való függését is tanulmányoztam. Ezzel kapcsolatos mérési eredményeimet a IV. táblázat illetve a 3. ábra tartalmazza.

IV. táblázat.

Az ülepedési sebesség változása a szuszpenzió koncentráció függvényében benzolos és acetonos szuszpenziók esetében.

Szuszpenzió koncentráció %	Ülepedési sebesség cm/sec	
	benzolban	acetoban
0,50	0,0172	-
0,75	0,0090	-
1,00	0,0057	0,0580
1,25	0,0045	-
1,50	0,0029	0,0512
2,00	0,0003	0,0487
2,50	0,0003	0,0385
3,00	0,00005	0,0280
4,00	-	0,0070



3. ábra. Az ülepedési sebesség változása a szuszpenzió töménységével benzol és acetone esetében.

A mint a táblázat adataiból, valamint az ábrából látható a különböző polaritású közegekben a szuszpenzió töménysége lényegesen eltérő módon befolyásolja az ülepedési sebességet. Benzol esetében az ülepedési sebesség kis koncentrációknál rohamosan, 1- és 2% között pedig kisebb mértékben csökken a szuszpenzió koncentráció növelésével, 2% fölött pedig a csökkenés nagyon kismértékű. Acetonban viszont az ülepedési sebesség a szuszpenzió koncentráció függvényében az abszcissza felé hajló görbe szerint csökken.

B/ Stabilitás- mérések elegy közegekben

Méréseket végeztem benzolnak metil-, etil-, n- propil- és n- butilalkohollal, nitrobenzollal, valamint benzooesavval képezett elegyeiben.

A különböző összetételű benzol- alkohol elegyekben meghatározott ülepedési sebesség és üledéktérfogat adatokat tartalmaznak az V- VIII. táblázatok. Ezekben a táblázatokban feltüntettem az elegyek alkohol tartalmát térfogat százalékban, mol- koncentrációját és 25 C°- on mért dielektromos állandóját is.

V. táblázat.

Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat változása az alkohol koncentráció függvényében benzol - metilalkohol elegyekben.

Metilalkohol konc.		A közeg dielektromos állandója 25 C°-on	Ülepedési sebesség cm/sec	Üledéktérfogat ml
térf. %	mol/l			
0,00	0,00	2,29	0,0057	4,10
0,25	0,06	2,36	0,0042	5,60
0,50	0,12	2,44	0,0003	7,80
1,00	0,25	2,48	0,0003	8,00
2,50	0,61	2,66	0,0011	7,20
5,00	1,23	3,00	0,0031	3,20
7,50	1,83	3,36	0,0082	2,90
10,00	2,46	3,82	0,00006	9,30
15,00	3,68	5,01	0,00003	10,10
20,00	4,91	6,30	0,00004	7,10
30,00	7,37	9,56	0,0022	4,30
45,00	11,05	14,70	0,0191	2,50
60,00	14,73	20,22	0,0580	1,70
100,00	24,55	33,56	0,1190	0,85

VI. táblázat.

Az ülepedési sebesség és Üledéktérfogat
változása az alkohol koncentráció függ-
vényében benzol- etilalkohol elegyekben.

Étilalkohol koncentráció		A közeg di- el. állan- dója 25 C°- on.	Ülepedési sebesség cm/sec	Üledék- térfogat ml
térf %	Mol/l			
0,00	0,00	2,29	0,0057	4,10
0,50	0,09	2,32	0,0038	5,40
1,00	0,17	2,35	0,0024	5,50
1,75	0,30	2,41	0,0010	7,00
2,50	0,43	2,47	0,0014	6,20
5,00	0,85	2,66	0,0031	5,00
7,50	1,28	2,88	0,0111	3,40
10,00	1,70	3,16	0,0145	2,60
12,50	2,13	3,36	0,0160	2,40
15,00	2,56	3,83	0,0135	2,70
20,00	3,41	4,47	0,0050	4,80
25,00	4,26	5,73	0,0044	5,10
30,00	5,11	6,84	0,0042	4,10
45,00	7,67	10,70	0,0086	2,80
60,00	10,22	14,92	0,0114	2,15
100,00	17,04	25,49	0,0434	1,20

VII. táblázat.

Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat
változása az alkohol koncentráció függvé-
nyében benzol- n- propilalkohol elegyekben.

n- Propilalkohol koncentráció		A közeg diel. állandója 25 C°-on	Ülepedési sebesség cm/sec	Üledék- térfogat ml
térf %	mol/l			
0,00	0,00	2,29	0,0057	4,10
0,50	0,07	2,32	0,0045	4,80
1,00	0,13	2,35	0,0036	5,00
2,50	0,33	2,46	0,0033	5,60
5,00	0,67	2,57	0,0042	4,90
7,50	1,00	2,73	0,0057	4,10
10,00	1,33	2,90	0,0111	3,40
15,00	2,00	3,33	0,0187	2,60
20,00	2,66	3,82	0,0134	3,10
22,00	2,93	4,11	0,0120	3,20
25,00	3,33	4,55	0,0104	3,25
30,00	4,00	5,33	0,0104	3,30
40,00	5,32	7,28	0,0072	4,00
45,00	5,99	8,22	0,0055	4,10
50,00	6,66	9,36	0,0058	3,30
60,00	7,99	12,81	0,0084	2,30
80,00	10,65	16,64	0,0138	1,50
100,00	13,31	21,08	0,0162	1,00

VIII. táblázat.

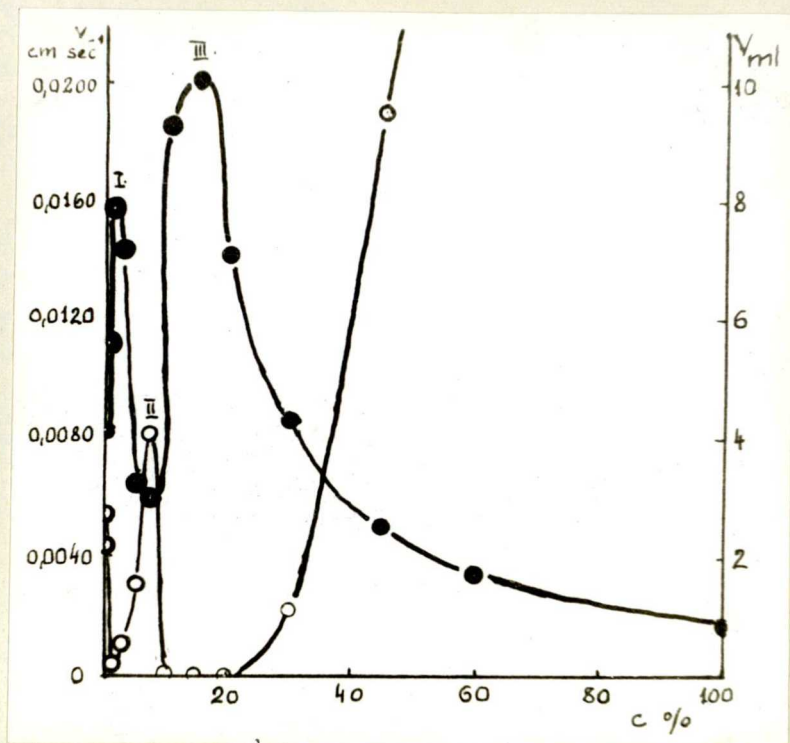
Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat változása az alkohol koncentráció függvényében benzol- n- butilalkohol elegyekben.

n- butilalkohol koncentráció		A közeg diel. állandója 25 C ^o -on	Ülepedési sebesség cm/sec	Üledék- térfogat ml
térf. %	mol/l			
0,00	0,00	2,29	0,0057	4,10
1,00	0,11	2,35	0,0058	4,80
2,00	0,22	2,40	0,0067	4,40
3,00	0,33	2,45	0,0083	3,70
6,00	0,65	2,60	diffuz	3,20
10,00	1,09	2,85	"	2,40
15,00	1,63	3,15	"	2,30
20,00	2,16	3,56	"	2,10
30,00	3,27	4,54	"	2,10
40,00	4,35	5,94	"	2,10
50,00	5,44	7,72	"	1,80
65,00	7,07	10,76	"	1,60
80,00	8,70	14,01	"	1,20
100,00	10,87	17,85	"	0,70

Az ülepedési sebességeket, valamint az üledéktérfogatokat az alkohol térf. %-os koncentráció függvényében a 4- 7. ábrákon, az ülepedési sebességeket az alkohol mol- koncentráció függvényében a 8. ábrán tüntettem fel.

4. ábra.

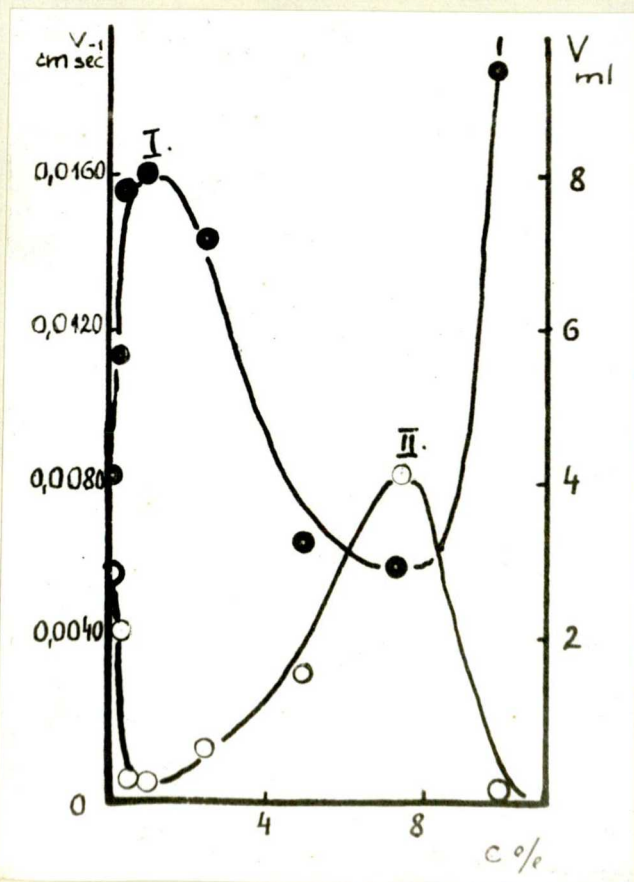
Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat változása az alkohol koncentrációval benzol- metilalkohol elegyekben.



a/ teljes függvény

○ : ülepedési
sebesség

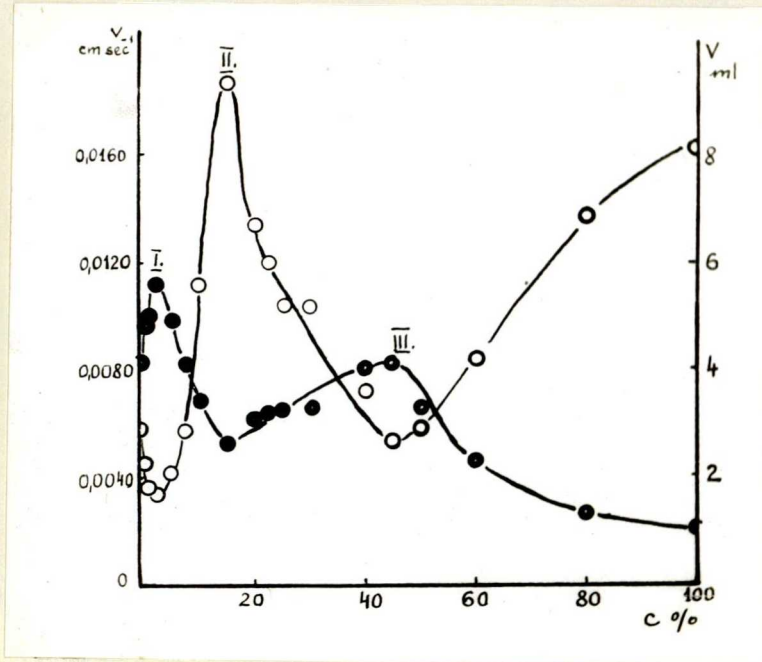
● : üledéktér-
fogat



b/ kezdeti szakasz

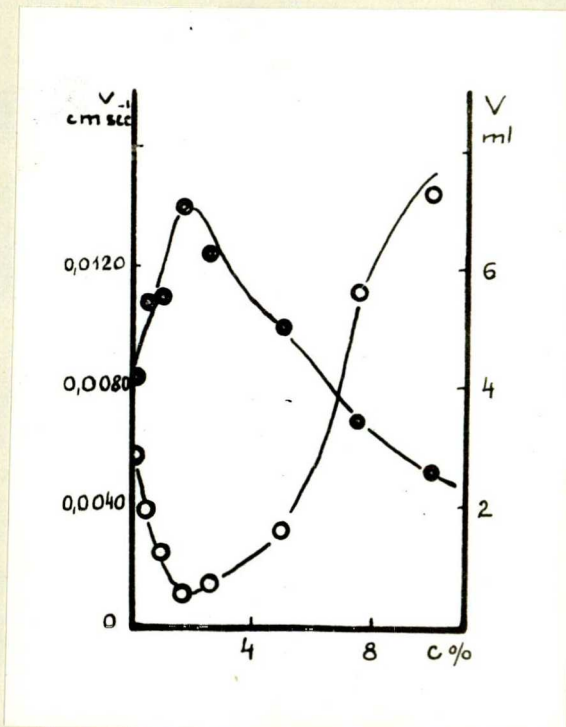
5. ábra

Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat változása az alkohol koncentrációval benzol- etilalkohol elegyekben.



a/ teljes függvény.

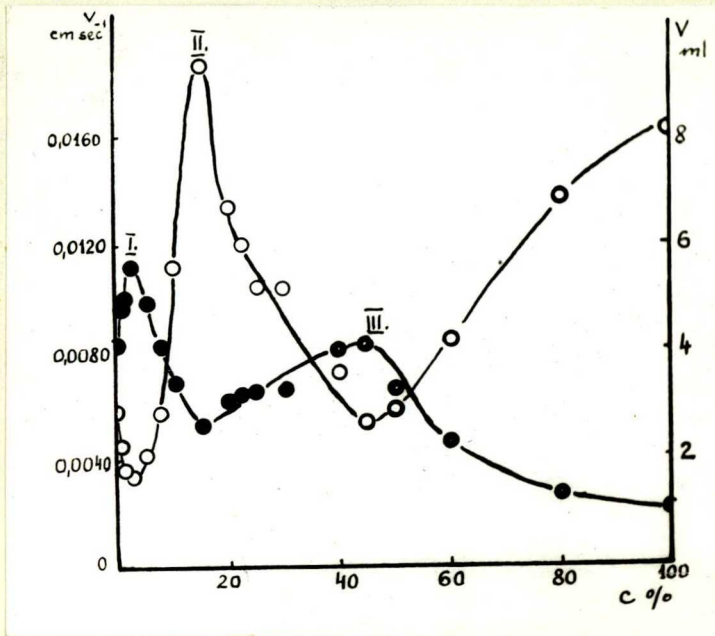
- : ülepedési sebesség
- : üledéktérfogat



b/ kezdeti szakasz

6. ábra.

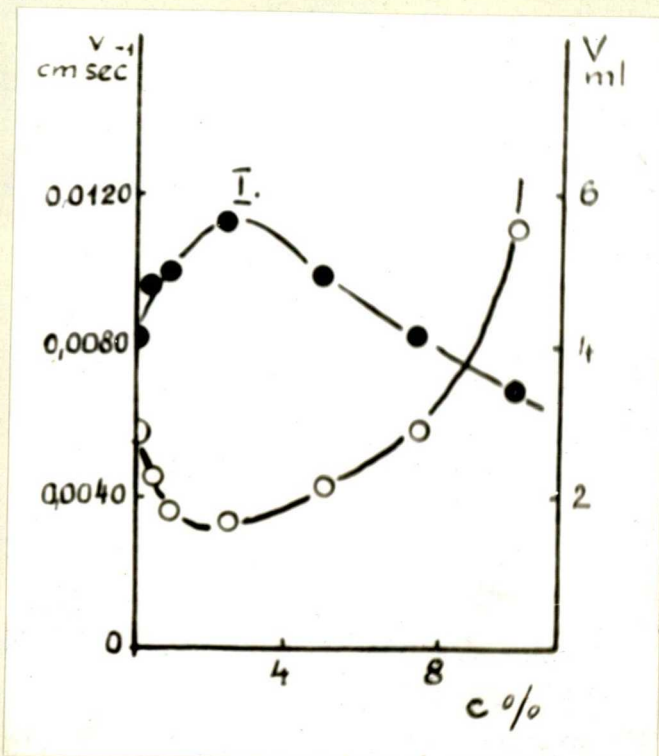
Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat változása az alkohol koncentrációval benzol- n-propilalkohol elegyek esetében.



a/ teljes függvény

○ : ülepedési sebesség

● : üledéktérfogat

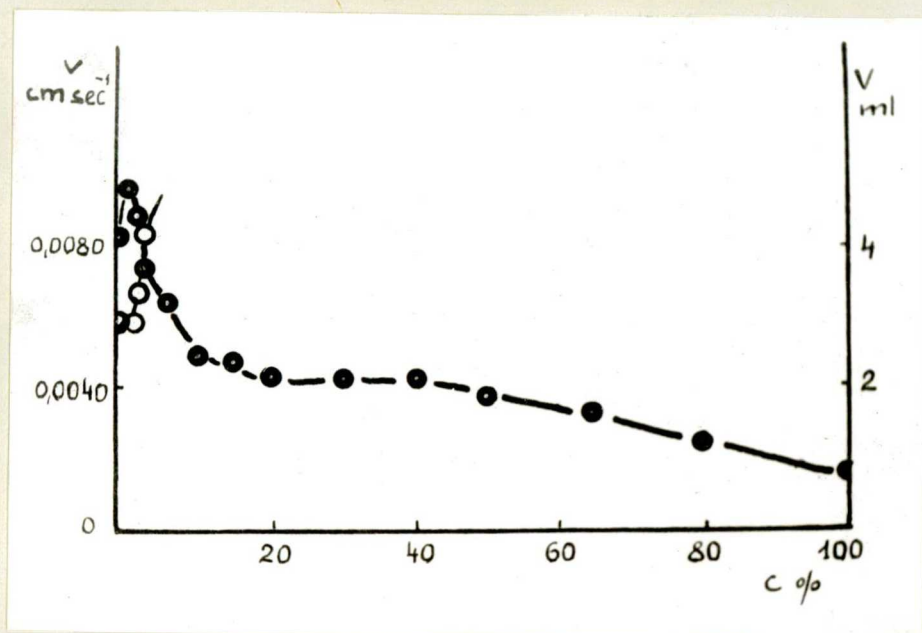


b/ kezdeti szakasz

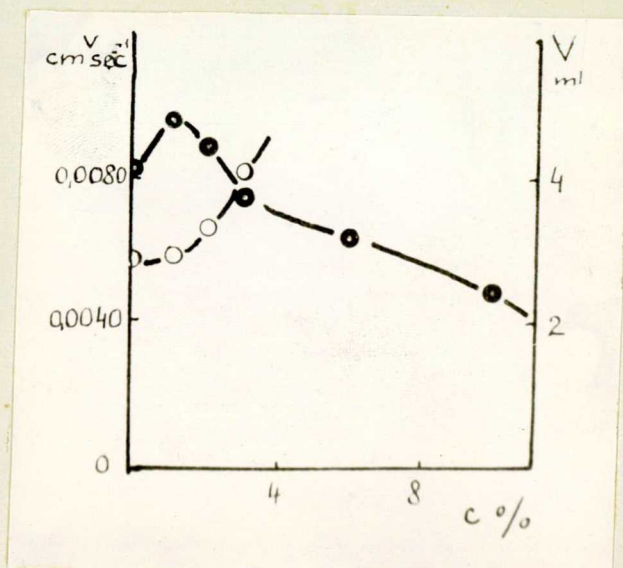
7. ábra.

Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat változása az alkohol koncentrációval benzol- n-butilalkohol elegyek esetében.

a/ teljes függvény

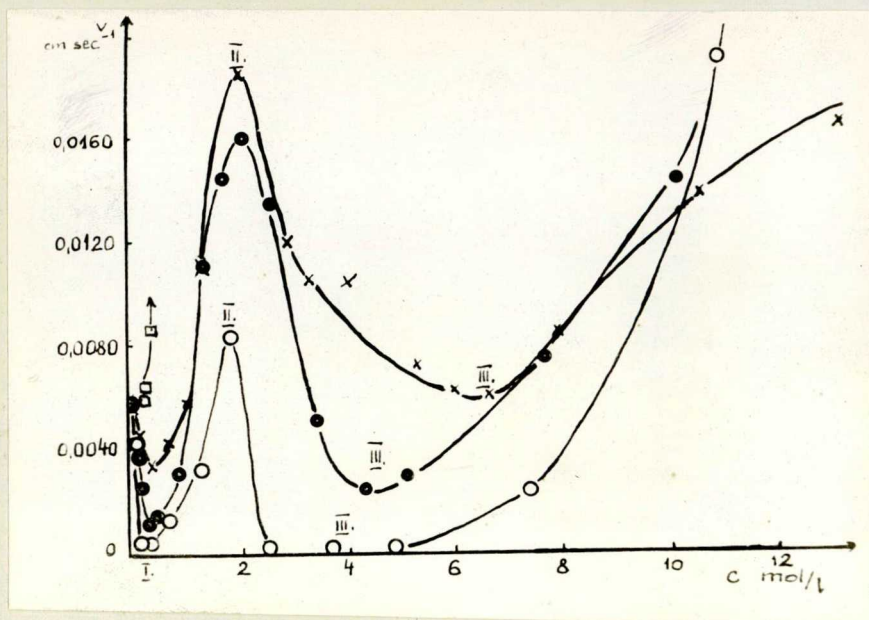


b/ kezdeti szakasz

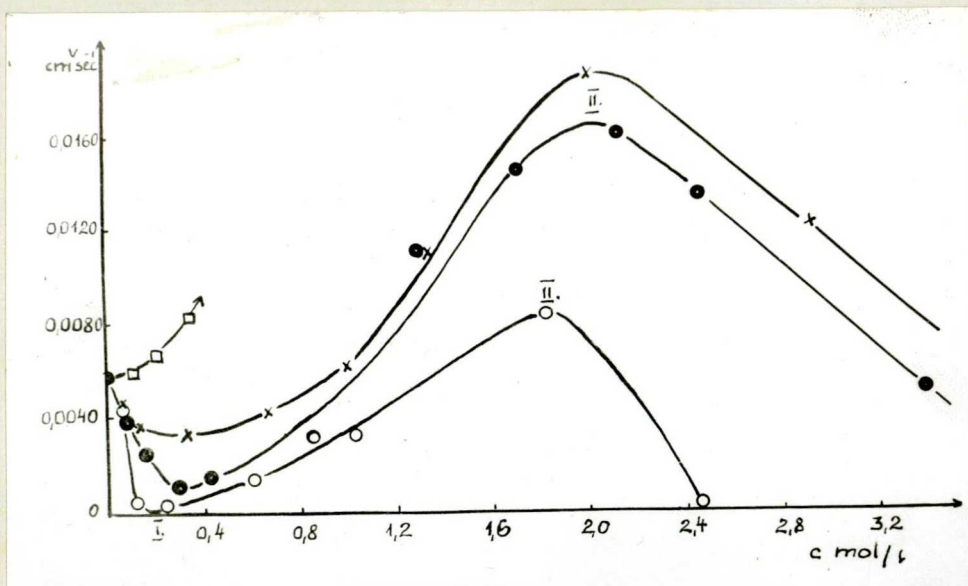


8. ábra.

Az ülepedési sebesség változása az alkohol mol-
koncentráció függvényében különböző benzol- al-
kohol elegyek esetében.
 a/ teljes függvény



b/ kezdeti szakasz



○ : metil-, ● : etil-, x : n-propil-, □ : n-butilalkohol

A táblázatokadataiból, valamint az ábrákból látható, hogy a benzol metil-, etil-, és n-propilalkohollal képezett elegyeiben mind az ülepedési sebességnek, mind pedig az üledéktérfogatnak az alkohol koncentráció függvényében észlelhető változása három extrém pontot mutat. Az ülepedési sebesség- alkoholkoncentráció görbék és az üledéktérfogat- alkoholkoncentráció görbék antiparallel változnak.

Az első /I/ és a harmadik /III/ kritikus pontban a rendszer csaknem tixotróp, az ülepedési sebesség minimumot, az üledéktérfogat pedig maximumot mutat, az ülepedés éles határfelülettel történik. E két kritikus koncentráció értéke közötti elegyekben a szuszpenziók elég nagy mértékben peptizálódnak és így diffúz ülepedés észlelhető. Ezek a rendszerek nem tixotróp jellegűek, s ennek következtében a látszólagos stabilitás csökken. Ennek megfelelően ezekben a rendszerekben az üledék tömör, kis térfogatu. A harmadik kritikus koncentrációnál /III/ nagyobb alkohol tartalmu rendszerekben már szuszpendáláskor durva aggregátumok észlelhetők, az ülepedés diffúz, az ülepedési sebesség rohamosan növekszik, az üledéktérfogat pedig csökken.

A különböző szénatomszámu alkoholok ülepedési sebesség görbéinek összehasonlításából kitűnik, hogy az I. és III. kritikus koncentrációnak megfelelő rendszerek tixotróp jellegét az alkohol szénatomszáma nagymértékben befolyásolja. A két kritikus koncentráció közötti elegyekben jól megfigyelhető, hogy a peptizáció mértéke az alkohol szénatomszámával nő.

Benzol- n- butilalkohol elegyekben 3% butilalkohol tartalomig az ülepedés éles határfelülettel történik, ennél nagyobb koncentrációknál a viszonylag nagy szénatomszámu butilalkohol nagymértékű peptizáló hatása következtében az ülepedés diffúz jelleggel történik. Az ülepedési sebesség kvantitativan nem mérhető, de megállapítható, hogy nagy butilalkohol tartalmaknál /kb. 80% felett/ ebben az esetben is az alkohol koaguláltató hatása érvényesül, bár kisebb mértékben, mint a kisebb szénatomszámu alkoholoknál. A peptizált, diffúzan ülepedő rendszerek üledéke tömör, kis térfogatú.

A benzol metil-, etil- és n- propilalkoholos elegyeinek esetében az ülepedési sebességeket a közegek dielektromos állandójának függvényében is ábrázoltam /9. ábra/. Figyelemre méltó, hogy a görbék első /I/ és második /II/ kritikus pontja mindhárom alkohol esetében azonos dielektromos állandónál mutatkozik. A harmadik kritikus pont /III/ a metil-, etil-, n- propilalkohol sorrendben növekvő diel. állandó értékeknél van. /IX. táblázat/.

IX. táblázat.

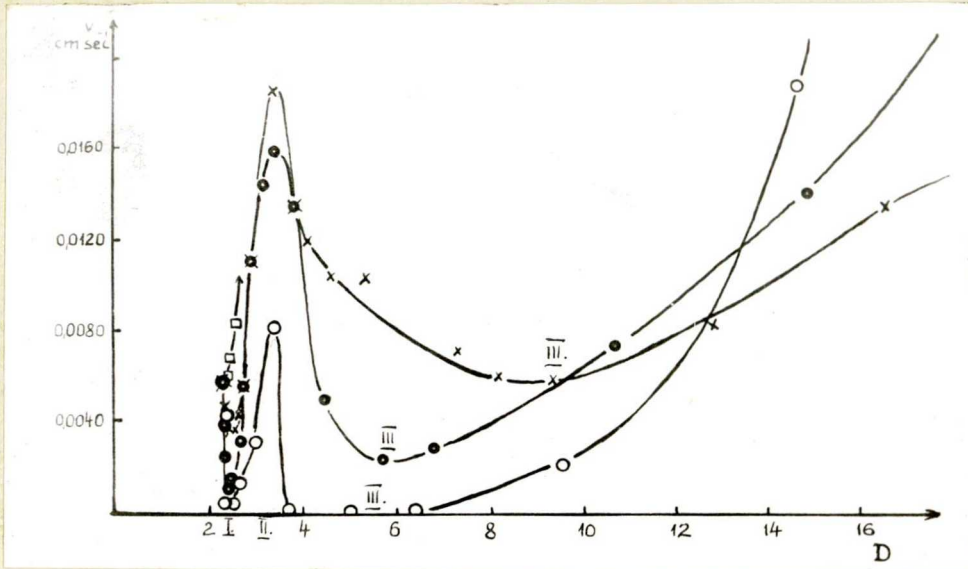
A benzol- alkohol elegyek dielektromos állandója a kritikus koncentrációknak megfelelő elegyek esetében.

A benzollal elegyített alkohol	I	II	III
Metilalkohol	2,48	3,36	5,01
Etilalkohol	2,41	3,36	5,73
n-Propilalkohol	2,46	3,33	8,22

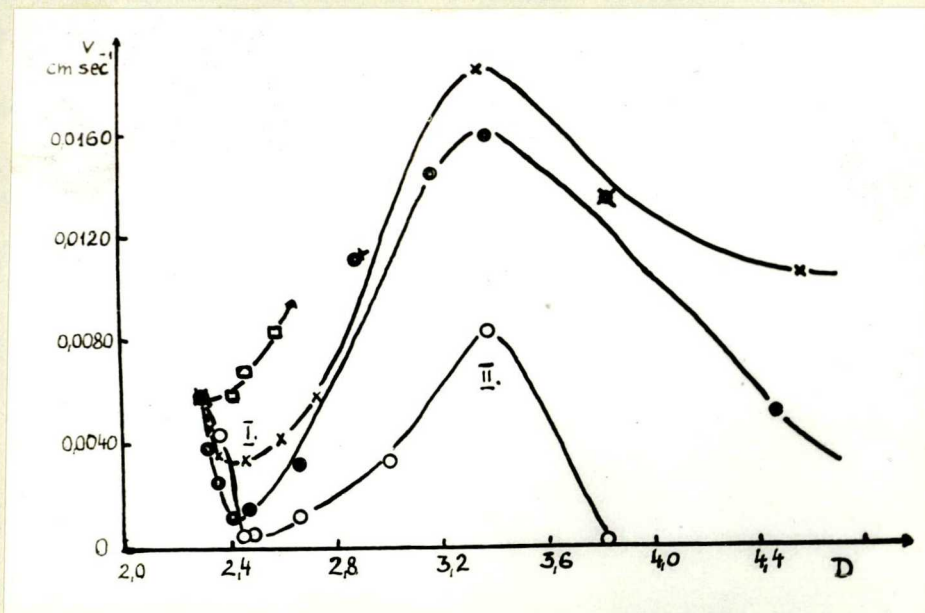
9. ábra.

Az ülepedési sebesség változása a közegek dielek-
tromos állandója függvényében különböző benzol-
alkohol elegyek esetében.

a/ teljes függvény



b/ kezdeti szakasz



○ : metil-, ● : etil-, × : n-propil-, □ : n-butylalk.

Benzol- nitrobenzol elegyekben csak 30% nitrobenzol tartalomig volt mérhető az ülepedési sebesség. Ennél nagyobb nitrobenzol koncentrációk esetében igen stabil és olyan diffuzan ülepedő szölok jönnek létre, amelyeknél az ülepedési sebesség kvantitativ nem mérhető. A mért ülepedési sebesség és üledéktérfogat adatokat mutatja a X. táblázat és a 10. ábra.

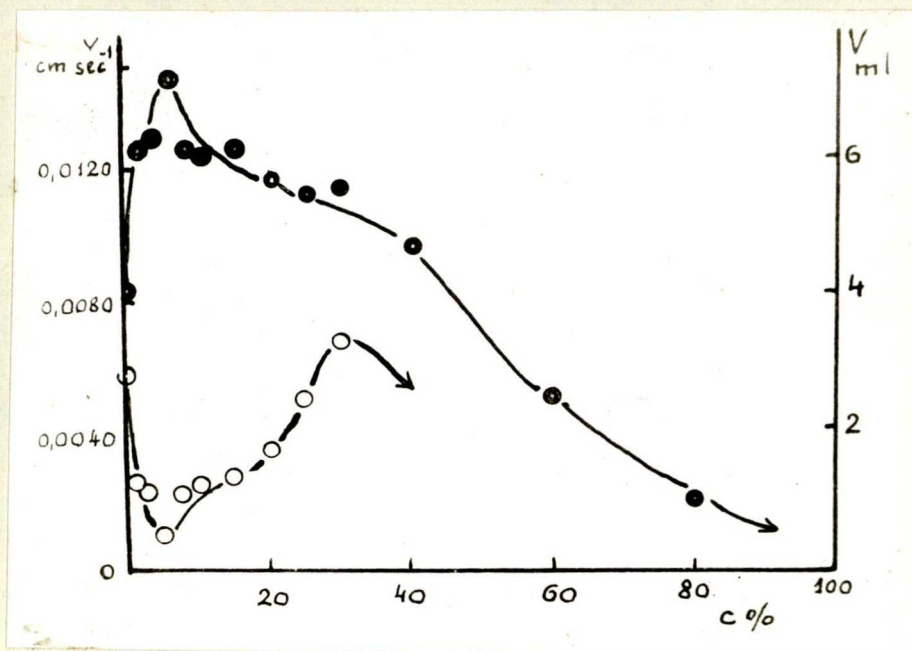
X. táblázat.

Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat változása a nitrobenzol koncentráció függvényében benzol- nitrobenzol elegyek esetében.

Nitrobenzol koncentráció térf. %	Dielektro- mos áll. 25 C°-on	Ülepedési sebesség cm/sec	Üledék- térfogat ml
0,00	2,29	0,0057	4,10
0,25	2,46	0,0033	5,60
0,50	2,47	0,0029	5,70
1,00	2,77	0,0026	6,20
2,50	2,94	0,0022	6,30
5,00	3,53	0,0010	7,60
7,50	3,93	0,0022	6,20
10,00	4,48	0,0024	6,10
15,00	5,70	0,0027	6,20
20,00	6,93	0,0035	5,70
25,00	8,17	0,0051	5,50
30,00	9,54	0,0067	5,60
40,00	12,29	diffuz	4,70
60,00	15,97	"	2,50
80,00	25,67	"	1,00
100,00	34,82	"	0,30

10. ábra.

Az ülepedési sebesség és üledektérfogat változása
a nitrobenzol koncentráció függvényében benzol-
nitrobenzol elegyek esetében.



○ : ülepedési sebesség, ● : üledektérfogat

A poláros adalék mennyiségének növelésével bizonyos koncentráció határig /I. krit. pont, 5% / benzol- nitrobenzol elegyekben is csaknem tixotróp jellegű rendszer alakul ki. Ennek megfelelően az ülepedés éles határfelülettel történik, ülepedési sebesség csökken, az üledektérfogat növekszik. Ezen koncentráción túl a tixotróp jellegű struktúra felbomlik, a szuszpenzióknak mind nagyobb része peptizálódik, az üledektérfogat ennek megfelelően csökken.

A benzol- benzoessav elegyekben végzett mérések azt mutatták, hogy kevés benzoessav hatására csökken az ülepedési sebesség. A benzoessav koncentrációt az amikroszkópos oldódás határáig /kb 1% / növelve az ülepedési sebesség nem változik./XI. táblázat/. Valamennyi benzoessavas rendszerben ülepedés közben koagulálás tapasztalható, a kialakult üledék könnyen szuszpendálható.

XI. táblázat.

Az ülepedési sebességváltozása a benzoessav koncentráció függvényében benzol- benzoessav elegyek esetében.

Benzoessav koncentr. %	Ülepedési sebesség cm/sec
0,00	0,0057
0,20	0,0030
1,00	0,0030
2,00	0,0030
5,00	0,0026

K I S É R L T I E R E D M É N Y E K

T Á R G Y A L Á S A.

A bevezető részben hivatkozam a nedvesedési viszonyok, adhézió, szuszpenzió- stabilitás és üledéktérfogat közötti összefüggésekre. Ha egybevetjük ebből a szempontból a tanulmányozott rendszereknél meghatározott ülepedési sebesség és üledéktérfogat- adatokat, valamint a kvalitatív jellegű megfigyelések eredményeit, láthatjuk, hogy ezek az összefüggések rendkívül bonyolultak ; értelmezésükhöz a részecske és a közeg közötti mindennemű kölcsönhatás lehetőségét gondosan mérlegelnünk kell.

I. A különböző szerves közegekben észlelt
jelenségek értelmezése.

A széntetraklorid és a benzol dielektromos állandója közel azonos, mégis, míg a benzol jól duzzasztja és peptizálja az organofil bentonit részecskéket, a széntetraklorid csak viszonylag jól nedvesíti azokat. A két - polaritási szempontból azonos jellegű - folyadék különböző viselkedése feltehetően molekulaszervezeti okokra vezethető vissza. Benzolban nagymértékű peptizáció következtében az organofil bentonit örlemény részecskéi lamellákra esnek szét. A még fedetlen poláros felületrészeket azonban a benzol nem szolvatálja és így viszonylag nagy adhéziós erők léphetnek fel ezek között a felületrészek között. Így a montmorillonit lamellákból tipikus Hofmann- féle /21/ kártyaváz- struktúra alakul ki, akárcsak a vizes montmorillonit szuszpenziók eseté-

ben. Ennek a strukturának köszönhető az igen lassu, éles határfelülettel való ülepedés és a viszonylag nagy üledéktérfogat.

Széntetrakloridban az örlemény részecskéi jól nedvesednek, de gyakorlatilag nem peptizálódnak, ennek megfelelően a kártyaváz- struktura nem alakulhat ki, az ülepedési sebesség jóval nagyobb, az üledék a liofil tömör részecskéjü rendszerekkel analóg sajátságokat mutat.

A legstabilabb szuszpenzió nitrobenzolban alakult ki a rendszer nagymértékü duzzadása, peptizációja következtében. A nagymértékü duzzadás és peptizáció Jordan /8/ szerint annak a következménye, hogy a nitrobenzol molekulák poláros csoportjaikkal a montmorillonit lamellák még befedetlen poláros felületrészein irányítottan adszorbeálódnak, ugyanakkor azonban az organofilizáló anyag alifás szénláncait is jól szolvatálják.

A vizsgált alifás alkoholokban annak ellenére, hogy ezek dielektromos állandója kisebb, mint a nitrobenzol dielektromos állandója és ugyanakkor irányított adszorpcióra is képesek, nem készíthetünk stabil szuszpenziót, sőt ezek a folyadékok koaguláltatják az organofil bentonit részecskéket. A stabilitás az alkoholok szénatomszámának növelésével - tehát a dielektromos állandó csökkenésével - nő, de optimális esetben sem hasonlítható össze a nitrobenzolban mutatott stabilitással.

A nitrobenzol különlegesen nagy stabilizáló hatása ezek szerint nem pusztán az aszimmetrikus polarításban, hanem egyéb molekulaszervezeti sajátságokban keresendő.

Csak így magyarázható az a meglepő tény, hogy az alkalmazott apoláros felületű organofil bentonit készítmény, amely alkoholokban koagulál, a nagyobb dielektromos állandóju nitrobenzolban viszont stabilis szolt képez.

Az acetone az alkoholokkal teljesen analóg módon befolyásolja a rendszer stabilitását.

Az ülepedési sebesség - szuszpenzió koncentráció görbék menetében benzolos és acetonos rendszerek között jellegzetes különbség mutatkozik. Eza a különbség a két rendszerben mutatkozó különböző nedvesedési viszonyokra és az ebből származó szerkezeti különbségekre vezethető vissza.

II. Az elegyközegekben észlelt jelenségek értelmezése

a/ Benzol- alkohol elegyek.

Kis alkoholmennyiségek hatására az alkohol molekulák irányított adszorpciója következtében /lásd Jordan /8// az organofil montmorillonit részecskéik mindinkább peptizálódnak, kártyaváz- struktúra alakul ki, a tixotróp jelleg egyre kifejezettebbé válik, ami ülepedési sebesség csökkenést és üledéktérfogot növekedést von maga után. Az I. kritikus pont utáni szakaszban a lamellák nedvesedése tovább növekszik, az adhézió csökken, a kártyaváz struktúra felbomlik. Az ülepedési sebesség maximumig /II. krit. pont/ a kártyaváz struktúra felbomlása következtében diffúz jellegű az ülepedés, nagy az ülepedési sebesség, kis térfogatu, tömör szerkezetű üledék alakul ki.

További alkohol mennyiségek hatására a közeg poláros jellege válik uralkodóvá, nő a részecskék közötti adhézió s így ismét kártyaváz- struktúra alakul ki. Ennek következ-

ménye ismét a tixotróp jelleg és az üledéktérfogot növe-
dése. Ez a helyzet a második ülepedéssísebesség minimumig
/III. krit. pont/. További alkohol mennyiségek hatására
annyira polárossá válik a közeg, hogy a szekunder ré-
szecskék nem peptizálódnak, sőt koagulálnak. Ezért nő az
ülepedési sebesség és csökken az üledéktérfogat.

A különböző benzol- alkohol elegyekben felvett ülepe-
dési sebesség - dielektromos állandó görbéknél azonos
dielektromos állandóknál van az első két kritikus pont,
míg a harmadik kritikus pontnak megfelelő dielektromos
állandó az alkoholok szénatomszámaival nő. Ebből követke-
zik, hogy az első és második kritikus pont helyzetét a
szolvatálódó anyag felületének polaritási viszonyai szab-
ják meg. Az alkohol koaguláltató hatása viszont, amely a
harmadik kritikus pont helyzetét meghatározza annál na-
gyobb dielektromos állandó értéknél következik be, minél
nagyobb az alkohol szénatomszáma.

A különböző szénatomszámú alkoholokat tartalmazó ele-
gyekben a tixotrópia szempontjából mutatkozó különbségek
/I. és III. krit. konc./ azzal magyarázhatók, hogy a szén
atomszám növekedésével a kontinuitás növekszik, az adhé-
zió csökken és így a nagyobb szénatomszámú alkoholok e-
setében kevésbé tixotróp kártyaváz struktúrák alakulnak
ki.

b/ Benzol- nitrobenzol elegyek.

A benzol- nitrobenzol elegyekben a részecskék szolva-
tácója a nitrobenzol tartalom növelésével mindvégig nő,
a részecskék közötti adhézió csökken. 5% nitrobenzol

tartalomig a peptizáció folytán kártyaváz struktúra alakul ki, az üledéktérfogat és a tixotróp jelleg ennek megfelelően növekszik. 5% nitrobenzol tartalom felett a kártyaváz struktúra az adhéziós erők további csökkenése folytán felbomlik, az üledéktérfogat csökken, a peptizáció növekszik. 30% nitrobenzol tartalom fölkött igen stabilis szoljón létre.

c/ Benzol- benzooesav elegyek.

Az erősen poláros $-COOH$ gyököt tartalmazó benzooesav hatására kis koncentrációknál kártyaváz struktúra alakul ki, amely az elegyedés határán belül nem változik.

Mindezek alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a Hofmann-féle kártyaváz elmélet /21/ adszorpciós komplexekre is alkalmazható. A nedvesedési és peptizációs viszonyok változtatásával ugyanszok a rendszer típusok valósíthatók meg, mint hidrofíll agyagásványoknál a töltésviszonyok változtatásával. Az üledéktérfogatot és a stabilitást, ill. a tixotróp jellegét a peptizáció és a részecskék közötti adhézió viszonya határozza meg. Ebből következik egyébként, hogy nem teljesen helytálló Jordan /8/ azon megállapítása, hogy a bentonit alapu adszorpciós komplexeknél az üledéktérfogat tekinthető a duzzadás mértékéül. Ez csak abban az esetben érvényes, ha az összehasonlítandó folyadékok nagyságrendileg különböző mértékben peptizálják az anyagot. Azonos peptizációs viszonyok esetén azonban az adhézió szabja meg az üledéktérfogat nagyságát.

ÖSSZEFOGLALÁS.

- 1/ Vizsgáltam a dioktadecil- dimetil- ammónium bentonit stabilitási viszonyait különböző polaritású tiszta és elegy közegekben, és pedig széntetrakloridban, benzolban, metil-, etil-, n- propil-, n- butilalkoholban, acetonban és nitrobenzolban, valamint benzolnak metil-, etil-, n- propil- és n butilalkohollal, ill. nitrobenzollal és benzooesavval képezett elegyeiben.
- 2/ Az ülepedés nitrobenzolban, széntetrakloridban, acetonban és az alkoholokban diffúz jellegű, benzolban pedig éles határfelülettel történik. Ebben az esetben az organofil montmorillonit részecskékből tipikus Hofmann- féle kártyaváz szerkezet alakul ki.
- 3/ a/ Benzol-alkohol elegyekben az ülepedési sebesség minimum- maximum- minimum görbe szerint változott az alkohol koncentrációval. Az ülepedési sebesség minimumnak megfelelő helyeken nagy az üledéktérfogat, csaknem tixotróp a rendszer, kártyaváz szerkezetű az üledék. Az ülepedési sebesség-maximumban legnagyobb mértékű a duzzadás, de nem tixotróp jellegűek a rendszerek.

A tixotróp jelleg ill. az üledéktérfogat az alkoholok szénatomszámának növelésével csökken.

A különböző alkoholok esetében az ülepedési sebesség görbék első és második kritikus pontja gyakorlatilag azonos dielektromos állandónál van, a harmadik kritikus pontnak megfelelő dielektromos állandó a szénatomszám függvénye.

- b/ Benzol- nitrobenzol elegyekben szintén van egy bizonyos koncentráció, amelynél csaknem tixotrópa rendszer. Nagyobb nitrobenzol koncentrációknál a kártyaváz struktúra felbomlik, majd teljes peptizáció következik ben és stabil szol keletkezik.
- c/ Az erősen poláros benzoesav már igen kis koncentrációkban előidézi a kártyaváz struktúra kialakulását.
- 4/ A dolgozatban ismertetett vizsgálatokból Jordan/8/ véleményével szemben megállapítható, hogy az üledéktérfogatpt nemcsak a duzzadás, hanem az adhézió is befolyásolja.
- 5/ Vizsgálataim alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a Hofmann- féle kártyaváz- elmélet az adszorpciós komplexek szuszpenzióira is alkalmazható. Az ilyen rendszerek sajátosságai ugyanis a liofilítási viszonyok, a közeg dielektromes állandója, kémiai összetétele - ill. az ezektől függő adszorbeáló képessége - módosításával ugyanugy befolyásolhatók, mint a természetes bentonit szuszpenziók sajátosságai az elektrokinetikai potenciál változtatásával.

I R X O D A L O M.

- 1/ Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D. : Z. Krist. 86. 1933.
- 2/ Ross, C.S., Hendrick, S.B. : Minerals of the montmorillonit group. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205. 1943- 44.
- 3/ Edelmann, C.H., Favejee, J. Ch. L.: Z. Krist. 102. 1940.
- 4/ Csajághi, G., Emszt, M., Szepesi, K.: Földtani Közlemény 87. 274. 1957.
- 5/ Buzágh, A.: Magyar Kémiai Folyóirat 56. 7. 1950.
- 6/ Smith, C.R. : J. Am. Chem. Soc. 56. 1561. 1934.
- 7/ Hendricks, S.B. : J. Phys. Chem. 45. 65. 1941.
- 8/ Jordan, J.W.: Phys. Chem. 53. 294. 1949.
- 9/ Hendricks, S. B. , Nelson, R.A., Alexander, L.T. :
10 J. Am. Chem. Soc. 62. 1457. 1940.
- 10/ Jordan, J.W., Hook, B.J. , Finlayson, C.M. :
J. Phys. Coll. Chem. 54. 1196. 1950.
- 11/ Jordan, J.W., Williams, F. J. : Kolloid Z. 137. 40. 1950
- 12/ Hauser E.A.: Organofilic Clays, in Alexander's
Colloid Chemistry VII. New York, 1950. 431
- 13/ Hauser, E.A. , Legett, M.B. : J. Am. Chem Soc. 62. 1811
1940.
- 14/ Hauser, E.A., Dannenberg, E.M. : U.S. Patent 2.401 348.
1946.
- 15/ Buzágh, A. : Kolloidika II/2 32. Budapest 1952.
- 16/ Buzágh, A.: Acta Chim. Hungarica 1. 182. 1950.
- 17/ Ostwald, Wo., Haller, W. : Kolloid Beihefte 29. 354. 1929
- 18/ Buzágh, A.: Kolloid Beihefte 32. 114. 1930.
Wolf, K.L., Kuhn, D.: Angewandte Chemie 63. 12. 277.
1951.
- Wolff, R.: Kolloid Z. 150. 71. 1957.
- 19/ Iler, R.K. : The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Cornell University Press. Ithaca.
New York 1955. 226.
- 20/ Timmermanns, J. : Physico- Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier Publishing
Co. Inc. Brussels, 1950.
- 21/ Magdefrau, E., Hofmann, U. : Z. Krist. 98. 299. 1937.
Hofmann, U., Hausdorf, A. : Kolloid Z. 110 1. 1945- 48.
- Hofmann, U., Fehn, R., Weiss, A.: Kolloid Z. 151. 97
1957.

