

A MONTMORILLONITOK ÜLEDÉKTÉRFOGATA SZERVES FOLYADÉKOKBAN

Doktori értekezés

**Írta és a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Karához
benyújtotta**

**Várkonyi Bernát
okl. vegyész**

Szeged, 1961.



Diss. B 628



Dolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Laboratóriumában készítettem. Hálás köszönetemet fejezem ki dr. Hires József docens úrnak, aki tárgyválasztásomat jóvá hagyta és munkám során messzemenően támogatott.

Ugyancsak hálás köszönetemet fejezem ki dr. Szántó Ferenc egyetemi adjunktus úrnak értékes tanácsaiért.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	1
I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	
1. Tömör szerkezetű részecskékből	
álló üledékek	3
2. Duzzadó és peptizálódó részecskékből	
álló üledékek	10
II. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS KISÉRLETI MÓDSZEREK	18
III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK	
1. A montmorillonitok üledéktérfogata	
alkohol-víz elegyekben	24
2. A montmorillonitok üledéktérfogata	
szerves folyadékokban	37
IV. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	
1. A montmorillonitok üledéktérfogata	
alkohol-víz elegyekben	57
2. A montmorillonitok üledéktérfogata	
szerves folyadékokban	62
ÖSSZEFOGLALÁS	83
IRODALOMJEGYZÉK	86

BEVEZETÉS

A múlt század utolsó évtizedei, de különösen Wo. Ostwald és Haller, valamint Buzágh huszas években végzett alapvető vizsgálatai óta sok kutatót foglalkoztatott az a kérdés, hogy milyen tényezők befolyásolják a szuszpenziókból létrejövő üledékek szerkezetét és térfogatát. Érthető a nagy érdeklődés, hiszen ez a probléma mind elméleti, mind pedig gyakorlati szempontból nagy jelentőségű.

Elméleti szempontból elsősorban azért érdekes ez a kérdés, mert az üledéktérfogat-mérés viszonylag egyszerű módszerével megbízhatóan tanulmányozhatjuk a szuszpenziókban uralkodó lioszorpciós és adhéziós viszonyokat. Márpedig ismeretes, hogy a részecskék méretén és alakján kívül ezek a tényezők szabják meg a szuszpenziók stabilitását és ennél fogva valamennyi fontos tulajdonságát.

Az üledéktérfogat-méréssel nyert kísérleti eredmények nemcsak a diszperz rendszerek, hanem az átmeneti és kettős rendszerek tulajdonságainak alaposabb megismerése szempontjából is igen értékesek lehetnek. Az üledékek szerkezetével kapcsolatosak ugyanis olyan gyakorlatilag is jelentős kérdések, mint pl. az üledékek szuszpendálhatósága és folyadékáteresztő-képessége, vagy a porodin halmazok folyadékfel szívóképessége ill. folyadékfelvétele. Szoros összefüggés van továbbá a szuszpenziókból létrejövő üledékek térfogata, valamint az átmeneti és kettős rendszerek reológiai sajátosságai között. Így a legkülönbözőbb anyagi tulajdonságú gélek, iszapok, pépek és gyurmák /kerámiai és építőanyagok,

lakk-, olaj- és nyomdafestékek/ plasticitása, dilatanciája és tixotrópiája szempontjából is igen fontos adatokhoz juthatunk.

I. Irodalmi áttekintés

Ismeretes, hogy a durva szuszpenziók viszonylag kis stabilitású rendszerek. A nehézségi erő hatására a diszperz rész gyorsan kiülepszik a diszperziós közegből és ilyen módon különböző szerkezetű, kisebb-nagyobb térfogatú üledék keletkezik. Az üledék a diszperz rész mellett jelentékeny mennyiségű folyadékot is tartalmaz, amely kitölti a részecskék közötti térfogatelemeket. Az üledék-térfogat tehát a leülepedett diszperz rész térfogatából és a részecskék között difformált állapotban levő folyadék térfogatából áll.

Az így kialakuló üledék szerkezete, tömörsége és térfogata - mint azt több szerző megállapította - elsősorban a részecskék morfológiai /alaki-szerkezeti/ és felületi sajátságaitól, másfelől pedig a közeg minőségétől ill. összetételétől függ.

Mivel az irodalom és saját vizsgálataim szerint is alapvető különbség van a tömör, nem duzzadó részecskéjű rendszerek és a duzzadásra, valamint peptizációra képes üledékek viselkedése között, ezért mind az elméleti, mind a kísérleti részt ebben a beosztásban tárgyalom.

1. Tömör szerkezetű részecskékből álló üledékek.

Ilyen rendszerekkel már a múlt században is végeztek vizsgálatokat. Barus és Schneider /1/, valamint Loos /2/

megállapították, hogy a szuszpenziók üledéktérfogata első sorban a diszperziós közeg minőségétől függ.

Spring /3/ a közeg sűrűségével és belső súrlódásával, végső soron tehát az ülepedési sebességgel igyekezett kapcsolatba hozni az üledéktérfogat nagyságát.

Barus és Schneider /1/ később pedig Ostwald és Haller /4/ azonban kimutatták, hogy nincs semmiféle összefüggés a diszperziós közeg említett fizikai tulajdonságai és az üledéktérfogat nagysága között.

Határozott összefüggés mutatkozott ezzel szemben a szuszpenziók üledéktérfogata és a diszperziós közeg dielektromos sajátosságai között. Ostwald és Haller /4/ számos örléménnyel végeztek üledéktérfogat-vizsgálatot és azt találták, hogy legnagyobb az üledéktérfogat széntetrakloridban és benzolban, legkisebb pedig alkoholban és vízben; annál nagyobb tehát az üledéktérfogat, minél kisebb a közeg dielektromos állandója. Ezt azsal magyarázták, hogy a részecskék körül különböző vastagságú folyadékrétegek épülnek ki a különböző folyadékokban; legvastagabbak a lioszférák széntetrakloridban és benzolban, a legvékonyabbak pedig alkoholban és vízben. Megállapították azt is, hogy a részecskék koagulálnak azokban a folyadékokban, amelyekben nagy az üledéktérfogat.

Blom /5/ összefüggést mutatott ki a nedvesedési hő és az üledéktérfogat nagysága között. Vizsgálatai szerint a nedvesedési hő növekedésével csökken az üledéktérfogat.

Buzágh /6/ kvarcszuszpenziókkal végzett vizsgálatok során kimutatta, hogy az üledéktérfogat nagyságát illetően elsősorban a részecskék közötti tapadó erőnek, tehát az adhéziónak /7/ van mérvadó szerepe. Szoros összefüggést talált ugyanis az adhézió és az üledéktérfogat változása között /8/, éspedig olyan értelemben, hogy annál nagyobb az üledéktérfogat, minél nagyobb az adhézió.

Buzágh ezen megállapításával jól értelmezhető az a - már korábban is ismert - kísérleti tény, hogy a vizes közegű szuszpenziók nagyobb üledéktérfogatot adnak koaguláltató elektrolitok jelenlétében, mint tiszta vízben /9-12/. Ezt a jelenséget, amellyel már Ehrenberg /13/ is részletesen foglalkozik könyvében, Buzágh a következőképpen magyarázza: tiszta vizes kvarcszuszpenzió esetében tömör szerkezetű, kis térfogatú üledék jön létre, mivel kicsi az adhézió és a részecskék el tudnak csúszni egymáson. Ha azonban koaguláltató elektrolitot adunk a rendszerhez, akkor növekszik az adhézió, a részecskék csúcsaikkal és élükkel egymáshoz tapadnak, s mivel így nem tudnak egymáson legördülni, laza szerkezetű, nagy térfogatú üledéket alkotnak.

Buzágh kísérleti eredményei azt bizonyítják, hogy ezek a megállapítások nemcsak elektrolittartalmú vizes szuszpenziókra érvényesek, hanem azokra is, amelyeknek közege szerves folyadék. Míg azonban vizes elektrolitoldatok esetében az elektromos kettősréteg két jellegzetes tulajdonsága, a töltés és a rétegvastagság játszik döntő szerepet az adhézió és az üledéktérfogat szempontjából,

addig vizes nemelektrolit-oldatokban és tiszta szerves folyadékokban elsősorban a lioszférák vastagsága és szerkezete mérvadó.

Igy a hidrofil őrlmények üledéktérfogata meglehetősen nagy apoláros folyadékokban, pl. széntetrakloridban és benzolban annak megfelelően, hogy vékonyak a lioszférák és nagy az adhézió. Ezzel szemben poláros folyadékokban, pl. alkoholban és vízben, amelyekben vastagok a lioszférák és kicsi az adhézió, az üledéktérfogat is kicsi /14/.

Mack /15/ összefüggést talált a hidrofil szilárd testek szerves folyadékában mért nedvesedési feszültsége és a víznek az illető folyadék felszínén mért adhéziós feszültsége között. Megállapította azt is, hogy a hidrofil őrlmények esetében annál nagyobb az üledéktérfogat, minél kisebb az organikus közeg kiterjedési feszültsége víz felszínén, vagyis minél nagyobb az organikus közeg és víz közötti határfelületi feszültség.

Már Ostwald és Haller /4/ kimutatták, hogy apoláros folyadékokban poláros vegyület hatására csökken az üledéktérfogat. Rehbinder /16/, Talmond /17/, Mack /15/, és mások /14/ szerint ez a jelenség a poláros molekulák irányított adszorpciójával magyarázható. Az aszimmetrikus felépítésű molekulák az apoláros folyadékban szuszpendált részecskék felületén úgy helyezkednek el, hogy hidrofil gyökükkel a poláros felület, hidrofób csoportjukkal pedig az apoláros folyadékfázis felé fordulnak. Az adszorpció rétegben tehát a molekulák orientált állapotban vannak

és ilyenformán folytonos átmenetet alkotnak a két fázis között. Ennek eredményeképpen csökken a diszperz rész és a diszperziós közeg közötti határfelületi feszültség, csökken az adhézió és ezzel együtt az üledéktérfogat.

Az üledéktérfogatnak az aszimmetrikusan poláros komponens koncentrációjával való változására K.L. Wolf és Kuhn /18/ a következő kvantitatív összefüggést találták:

$$K = n \frac{S - S_{\min}}{S_{\min}}$$

ahol S az üledéktérfogat /ml/,

$S_{\min}$ a poláros anyag hatására elérhető legkisebb üledéktérfogat /ml/,

n a poláros komponens koncentrációja az apoláros folyadéokban,

K pedig állandó.

Begészen különleges szerepe van a víznek az üledéktérfogat szempontjából, különösen apoláros szerves folyadékokban. Talmud /17/ fentebb idézett cikkében kimutatta, hogy a benzolban oldott állapotban levő kis mennyiségű víz hatására koagulál a CaCO_3 szuszpenzió és az üledéktérfogat nagymértékben megnövekszik. Buzágh /6/ is megfigyelte, hogy a közegben nem oldódó víz hatására megnövekszik a kvarcreszecskek tapadóképesége. Bloomquist és Shutt /19/ kimutatták, hogy nemcsak a közegben oldott,

hanem a részecskék felületén adszorbeált vizgőz is nagymértékben megnöveli az üledéktérfogatot apoláros szerves folyadékokban.

Ugyanezeket a hatásokat észlelték más poláros felületű örlemények esetében Gallay és Puddington /20/, valamint Kruyt és Selma /21/ is.

A poláros részecskék felületén adszorbeált víz tehát nagymértékben megnöveli az adhéziót, nagyfokú aggregációt idéz elő, ami az üledéktérfogat ugrásszerű megnövekedésével jár. Talmud /17/, valamint Buzágh és Szántó /22/ szerint ezt a hatást a felületen irányítottan adszorbeálódó vegyületek - pl. zsírsavak, alkoholok - jelentősen csökkentik.

Buzágh /6/, Bloomquist és Shutt /19/, valamint K.L.Wolf és Kurtz /23/ idevonatkozó munkáiból ismeretes, hogy az üledéktérfogat - adott anyagi minőségű diszperz rész és diszperziós közeg esetében - a diszperzitásfoknak is függvénye, éspedig a diszperzitásfok növekedésével nő az üledéktérfogat.

Az üledéktérfogat a hőmérséklettel is változik. Erre vonatkozóan először Ostwald és Haller /4/, valamint Buzágh /6/ végeztek vizsgálatokat. Nevezett szerzők megállapították, hogy szerves folyadékokban szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten általában csökken az üledéktérfogat. K.L.Wolf és R. Wolf /24/, valamint Buzágh és Szántó /22/. újabb vizsgálatai szerint az üledéktérfogat hőmérséklettel való változása különösen apoláros szerves folyadékokban nagymértékű. Említésre méltó, hogy az üledéktérfogat

nem feltétlenül monoton változik a hőmérséklettel /24/;
bizonyos esetben maximum, más esetben pedig minimum
görbének megfelelő is lehet a változás.

Apóláros folyadékokban víz hatására Bizágh és Szántó
/22/ szerint sajátos hiszterézis-jelenség lép fel, amely
abban nyilvánul meg, hogy hőmérsékletemelés után az ala-
csonyabb hőmérsékletre visszatérve kisebb lesz az üledék-
térfogat, mint korábban volt ugyanezen a hőmérsékleten.

2. Duzzadó és peptizálható részecskékből álló üledékek.

Az eddig elmondottakból kitűnik, hogy abban az esetben, amikor a diszperz rész tömör, nem peptizálható részecskékből áll, párhuzamosság van az adhézió és az üledéktérfogat nagysága között.

Egészen más a helyzet a szubmikroszkópos szerkezetű, nagymértékben duzzadó és peptizálható részecskék esetében. Az ilyen rendszereknél eleve várható, hogy az adhézió mellett a duzzadás mértéke és a peptizáció is mérvadás lehet az üledéktérfogat szempontjából. Vizsgáljuk meg pl. a nátriummontmorillonit-víz rendszert. A nátriummontmorillonit tiszta vízben stabilis kolloid oldatot vagy gélét képez a diszperz rész koncentrációjától függően. Sem az állandó szol, sem pedig a tixotróp gél nem ülepedik mérhető sebességgel, ilyenformán nem beszélhetünk üledéktérfogatról sem. Ha mármint ezekhez a rendszerekhez megfelelő mennyiségű koaguláltató elektrolitot adunk, akkor mind a szolból, mind a tixotróp gélből ülepedő szuszpenziót kapunk. Növelve a koaguláltató elektrolit mennyiségét, egyre kisebb és kisebb lesz az üledéktérfogat mindaddig, amíg el nem érünk egy konstans határértéket /25/. Látjuk, hogy éppen fordított a helyzet, mint a tömör, nem peptizálható részecskék esetében; ott ugyanis nő az üledéktérfogat koaguláltató elektrolitok hatására.

Nyilvánvaló tehát, hogy a nátriummontmorillonit-víz rendszer esetében mások a viszonyok, mint a tömör részecskéjű szuszpenziók esetében. Ezeknek a viszonyoknak az átte-

kintéséhez mindenekelőtt meg kell ismerkednünk a bentonit és a montmorillonit szerkezetével, valamint kolloidkémiai tulajdonságaival.

A montmorillonit szerkezete.

Ismeretes, hogy a montmorillonit lemezalakú részecskékből álló, rétegrácsos szerkezetű alumíniumszilikát /26,27/. Az egyes rétegek is síkhálós szerkezetűek; két SiO_4 tetraéder háló között helyezkedik el egy Al és OH csoportokból álló oktaéderezes síkháló. A Si-tetraéderek és az Al-oktaéderek közös oxigén atomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz.

Feltételezik, hogy a tetraéder rétegben a Si-et részben Al, az oktaéder rétegben pedig az Al-et részben Fe és Mg helyettesíti. A hármas rétegkomplexusban így mindig negatív töltésfelesleg uralkodik, melynek kiegyenlítésére a rétegkomplexusok közötti térben megfelelő számú kation helyezkedik el. Ezek a kationok kicserélhetők más kationokkal, pl. alkáli, alkáliföldfém, vagy hidrogén ionokkal. Így jön létre a nátrium-, kalcium- és hidrogénmontmorillonit.

A montmorillonit vízgőzsorpciója.

A montmorillonit tetraéder és oktaéder rétegekből felépülő hármas rétegei másodlagos kötéserőkkel kapcsolódnak egymáshoz. A köztük levő távolság mintegy $10 \text{ \AA}$, tehát a montmorillonit kristálynak szubmikroszkópos belső felületei vannak. Mind a külső, mind pedig a belső felületek

hidrofil természetűek és a vizgőzt jól adszorbeálják.

Hofmann és munkatársai /25, 28, 29/, Hendricks, Nelson és Alexander /30/, valamint Gyani /31/ vizsgálatai szerint az adszorbeált vizgőz mennyisége elsősorban a relatív vizgőztenzió függvénye; ennek növekedésével S-alakú görbe szerint növekszik.

Hofmann és munkatársai /29/, valamint Hendricks, Nelson és Alexander /30/ megállapították, hogy az adszorbeált vizgőz mennyisége a kicserélhető kationok minőségétől is függ. Meghatározott diszperzitásfokú és báziscserekapacitású montmorillonit esetében annál nagyobb a vizgőz-adszorpció, minél kisebb a kicserélhető kation mérete és minél nagyobb a vegyértéke /27/. Ez a kísérleti tény Kühn /32/, Janert /33/ és Vageler /34/ szerint a kationok különböző mértékű hidratációjával, Baver és Horner /35/ szerint pedig az ionok különböző helyszükségletével magyarázható.

A montmorillonitok viselkedése vízben.

A montmorillonit természetesen nemcsak a gőzhalmazállapotú, hanem a folyékony halmazállapotú vizet is adszorbeálja. A megkötött víz anizodimenziós duzzadást idéz elő; ennek következtében a hármas rétegek közötti távolság Hofmann és munkatársai /25, 36, 37/ szerint 10 Å-ról 20-30 Å-re növekszik attól függően, hogy alkáli-, alkáliföldfém-, vagy hidrogénmontmorillonitról van szó. Legnagyobb a vízfelvétel és duzzadás - s ezzel együtt természetesen a rétegek közötti távolság is - a nátriummontmorillonit esetében, legkisebb pedig a hidrogénmontmorillonitnál; a kalciummont-

morillonit a közbúlsó helyet foglalja el.

A nátrium-, kalcium- és hidrogénmontmorillonit duzzadásában megmutatkozó különbségek okát a kicserélhető kationok különbözőségében kell keresnünk. Hauser /38/, valamint Johnson és Norton /39/ szerint ugyanis a kicserélhető kationok minőségétől függ a felületi disszociáció, mely megszabja az ásványrészecskék elektromos töltését /40/ és liofilitását, valamint a közöttük uralkodó adhéziós erőket. Márpedig ismeretes, hogy ezek a tényezők határozzák meg a montmorillonitok vízben való duzzadását, peptizációját, valamint szuszpenzióik állandóságát és tixotrópiáját.

Nézzük meg röviden, hogy milyen disszociációs viszonyokkal találkozunk a különböző montmorillonitoknál.

A nátriummontmorillonit kristálykák első és másodrendű felületén elhelyezkedő nátrium ionok jól disszociálnak vizes közegben; megnő a részecskék töltése és vastagabbak lesznek a lioszférák. Ennek következtében nagymértékű duzzadás és szélső esetben teljes peptizáció lép fel.

A kalcium és hidrogénmontmorillonitnál mások a viszonyok. Ennek az az oka, hogy nagyon kicsiny a kalcium és hidrogén ionok disszociabilitása. Így azután - bár a kristályfelület hidrofil természetű - nem alakulhatnak ki olyan vastagságú lioszférák sem, mint a nátriummontmorillonit esetében. Ezzel magyarázható a kalcium- és hidrogénmontmorillonit viszonylag kismértékű duzzadása és az az ismert kísérleti tény, hogy ezek az ásványok gyakorlatilag nem peptizálódnak tiszta vízben.

A különböző montmorillonitok között lényeges különbsé-

gek észlelhetők szuszpenziók tixotróp sajátosságai szempontjából is /41,42/. A nátriummontmorillonit vizes szuszpenziója már 5-6 %-os töménységben tixotrópiát mutat, a kalcium- és hidrogénmontmorillonit szuszpenziók ezzel szemben tiszta vízben nem mutatják a tixotrópia jelenségét /25,36,42/.

A montmorillonitok viselkedése szerves folyadékokban.

A fentiekben röviden vázolt tulajdonságok ismeretében felvetődhet a kérdés, hogy a különböző montmorillonitoknál vizes közegben megfigyelhető különbségek hogyan nyilvánulnak meg szerves folyadékokban, valamint ezek vizes oldataiban. Erre vonatkozóan viszonylag kevés irodalmi adat áll rendelkezésünkre. Mindenesetre - különösen Barshad /43/, Winkler /44/, valamint Hofmann és munkatársai /45/ vizsgálatai alapján ismeretes néhány fontos megállapítás.

Említsre méltó mindenekelőtt, hogy szerves folyadékokban lényegesen kisebb a montmorillonitok duzzadása, mint vízben /45,46,47/. A folyadékfelvétel mértékét egyébként ebben az esetben is elsősorban a kicserélhető kationok minősége szabja meg. Barshad /43/ szerint glicerinben, etilalkoholban, propilalkoholban és acetonban a következő sorrendben csökken a montmorillonitok duzzadóképesége:



Ismeretes, hogy ugyanebben a sorrendben csökken az ionok szolvatáló képessége is; a fenti ionsor tehát azonos az ionok un. liotróp sorával.

Nemcsak a kicserélhető kationok minősége, hanem a duzzasztó folyadék természete is mérvadó a duzzadás szempontjából.

Bradley /46/, Hofmann és munkatársai /45/, valamint Greene-Kelly /47/ megállapították, hogy poláros folyadékokban nagyobb a montmorillonitok duzzadása, mint apolárosokban. A poláros molekulák hatása Barshad /43/ szerint apoláros és poláros folyadékok elegyeiben is megmutatkozik. A poláros komponens koncentrációjának - tehát a közeg dielektromos állandójának - növekedésével növekszik a montmorillonit hármass rétegei közötti távolság.

Ezek a törvényszerűségek jutnak kifejezésre a montmorillonitok alifás alkoholokban megmutatkozó különböző méretű duzzadásában is. Mac Ewan /65/, valamint Hofmann és munkatársai /45/ szerint annál nagyobb a montmorillonitok hármass rétegei közötti távolság, egyrészt minél kisebb méretű és minél nagyobb töltésű a kation, másrészt minél kisebb az alkohol szénatomszáma. Ennek megfelelően nagy szénatomszámú alkoholokban a montmorillonitok csak egészen kicsi mértékű duzzadást mutatnak. Hofmann és munkatársai /45/ szerint ennek az az oka, hogy a hosszú apoláros gyököket tartalmazó alkoholmolekulák nem tudnak behatolni a montmorillonitok hármass rétegei közé.

Winkler /44/, valamint Hofmann és munkatársai /45/ vizsgálták a montmorillonit szuszpenziók tixotróp viselkedését is szerves folyadékokban.

Hofmann és munkatársai /45/ szerint a montmorillonit szuszpenziók tixotróp sajátosságait - éppenúgy, mint duzzadásképeségét - a kicserélhető kationok minősége és a disz-

perziós közeg természete szabja meg. Kísérleti eredményeik azt mutatják, hogy apoláros folyadékokban kicsiny, poláros folyadékokban pedig nagy a montmorillonitok ún. "tixotróp térfogata" ¹. Különösen nagy a "tixotróp térfogat" vízben: kalciummontmorillonit esetében mintegy háromszor, nátriummontmorillonit esetében pedig kb. tízszer akkora, mint széntetrakloridban. A "tixotróp térfogat" megnövekedését vízben nyilvánvalóan a nagymértékű duzzadás okozza. Szerves folyadékokban is összefüggés áll fenn a duzzadás mértéke és a "tixotróp térfogat" nagysága között; adott montmorillonit esetében a hármas rétegek közötti távolság növekedésével általában nő, csökkenésével pedig általában csökken a "tixotróp térfogat".

Winkler /44/ vizsgálatai szerint vizes metilalkohol elegyekben S-alakú görbe szerint változik a nátriummontmorillonit ún. "tixotróp határértéke" ². Tiszta metilalkoholban viszonylag kicsiny a "tixotróp határérték"; víz hozzáadásakor azután előbb lassan, majd hirtelen meredek görbe szerint növekszik, s végül tiszta vízben eléri maximális értékét.

¹ A "tixotróp térfogat" annak a meghatározott szárazanyag-tartalmú tixotróp gélnek a folyadéktartalma ml-ben kifejezve, amely meghatározott átmérőjű kémcsőben 6 sec alatt megdermed.

² A "tixotróp határérték" az a határhígítás, amely mellett a szuszpenzió meghatározott átmérőjű kémcsőben 1 perc alatt megdermed. Számszerűen jellemezhető a diszperziós közeg és a diszperz rész térfogatának hányadosával.

Látjuk tehát, hogy a montmorillonitok szerves folyadékokban való viselkedésével kapcsolatban ismeretes néhány fontos megállapítás és különösen a duzzadásra vonatkozóan számos kísérleti adat áll rendelkezésünkre. Hasonlóképpen értékesek azok a kísérleti eredmények is, amelyek a montmorillonitok szerves folyadékokban mutatott tixotropiájára vonatkoznak.

Kitűnik azonban az irodalmi áttekintésből, hogy szerves közegű montmorillonit-szuszpenziókkal eddig egyáltalán nem végeztek üledéktérfogat-vizsgálatokat. Ezek a vizsgálatok pedig több fontos elvi kérdésre adhatnak választ. A közeg minőségének ill. összetételének módszeres változtatásával ugyanis igen széles határokon belül változtathatjuk a lioszorpciós és adhéziós viszonyokat, s ezáltal a duzzadás és peptizáció mértékét. Egy-ugyanazon modellanyaggal megvalósíthatók tehát mind a tömör részecskéjű, mind pedig a duzzadó és peptizálódó rendszerek és így megvizsgálhatjuk, hogy az üledéktérfogat változása milyen tényezőkkel mutat párhuzamosságot. Ezen kívül a különböző montmorillonitok szerkezetének és tulajdonságainak megismerése szempontjából is értékesek lehetnek az ilyen természetű vizsgálatok.

Kísérleti munkám során ezért megvizsgáltam a nátrium-, kalcium- és hidrogénmontmorillonit üledéktérfogatát különböző összetételű folyadékokban, és pedig egyrészt különböző szénatomszámu alkoholok és víz elegyeiben, másrészt apoláros és poláros szerves folyadékokban, valamint ezek elegyeiben.

II. Kísérleti anyagok és kísérleti módszerek

A kísérletekhez szükséges nátrium-, hidrogén- és kalciummontmorillonitot komlóskai származású természetes bentonitból /48, 49, 50/ állítottam elő. Ez a kőzet alkáliföldfém-bentonit; montmorilloniton kívül illitet és más kísérőásványokat /kvarcot, földpátot/ is tartalmaz /48/.

A természetes bentonitból először nátriumbentonitot állítottam elő, melyből azután nyugvó ülepitéssel és centrifugálással nátriummontmorillonitot, majd megfelelő kezeléssel hidrogén- és kalciummontmorillonitot készítettem.

A nátriumbentonit előállítása

A természetes bentonitnak nátriumbentonittá való átalakítását a Buzágh és Szepesi-féle módszerrel /51/ nátriumkarbonátos kezeléssel végeztem.

Mindenekelőtt megállapítottam az átalakításhoz szükséges optimális nátriumkarbonát-mennyiséget. A következőképpen jártam el: Darafinomságúra őrölt és 110^o-on szárított 5-5 g természetes bentonitot porcelántálban kevés vízzel péppé kevertem, majd növekvő mennyiségű - szárazanyag-tartalomra számolt 3, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 7 % - nátriumkarbonáttal vízfürdőn bepároltam. /A nátriumkarbonátot 10 %-os vizes oldat formájában adtam a bentonit pépéhez./ A szárazra párolt mintákból két napig tartó duzzadás után 2 %-os szuszpenziókat készítettem, majd 2000 percen-

kénti fordulatszám mellett 10 percig tartó centrifugálással elkülönítettem a durva ásványokat. Az ülepedő részecskék forgástengelytől való legnagyobb távolsága 18 cm volt. Ezután Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel meghatároztam a szuszpenziók belső surlódását. Az átalakításhoz szükséges optimális nátriumkarbonát-mennyiséget az az elektrolit mennyiség adta meg, amellyel a legnagyobb viszkozitású szuszpenziót kaptam. Meghatároztam a centrifugált szuszpenziók szárazanyag-tartalmát is. Azt találtam, hogy az optimális mennyiségű szódával /5 %/ kezelt minta szárazanyag-tartalma a legnagyobb.

Ezután a komlóskai bentonitot optimális mennyiségű nátriumkarbonáttal nátriumbentonittá alakítottam át. A bányállapotú nedves bentonitot megszárítottam, darafinomságúra őröltem, majd kb. 50 %-os töménységű vizes szuszpenziót készítettem belőle. Ehhez a tömény szuszpenzióhoz adagoltam 10 %-os vizes oldat formájában a megfelelő mennyiségű nátriumkarbonátot. Rövid ideig tartó gyúrással tixotróp gélt kaptam, melyet 105°-on megszárítottam, végül pedig megőröltem.

A nátriummontmorillonit előállítása

A szódás kezeléssel nyert nátriumbentonitból 1 %-os vizes szuszpenziót készítettem, 25 cm ülepedési magasság mellett 12 óráig tartó nyugvó ülepitéssel elválasztottam a durva kísérőásványokat. Ezután laboratóriumi centrifu-

gával 2000 percenkénti fordulatszám mellett 10 percig centrifugáltam a szuszpenziót. /Az ülepedő részecskék forgástengelytől való legnagyobb távolsága 18 cm volt./ Ilyen módon 0,34 %-os nagy diszperzitásfokú nátriummontmorillonit szolt nyertem, melyet vízfürdőn bepároltam. A száraz montmorillonitot folyósmalomban DIN 100-as szita finomságúra $r=30\ \mu$ / őröltem.

A hidrogénmontmorillonit előállítása

A hidrogénmontmorillonitot nátriumbentonitből állítottam elő úgy, hogy a nátriummontmorillonit-szolhoz 0° körüli hőmérsékleten kis részletekben 1 n. sósavoldatot adtam mindaddig, amíg a rendszer pH-ja 7,3-ról 1,5-re csökkent. A szuszpenziót $1-5^{\circ}$ közötti hőmérsékleten egy hónapig állni hagytam, hogy az ioncsere lehetőleg teljes legyen, majd a kloridreakció megszűnéséig dializáltam. A dializált szuszpenzióból a nátriummontmorillonitnál leírt módon készítettem megfelelő finomságú őrleményt.

A kalciummontmorillonit előállítása

A kalciummontmorillonitot hidrogénmontmorillonitból állítottam elő. Az ioncserét 2 n. kalciumklorid-oldattal végeztem úgy, hogy a hidrogénmontmorillonitot tízszeres mennyiségű kalciumklorid-oldatban szuszpendáltam és 48 órán át rázógéppel rázattam. Dekantálás után újabb 2 n. kalciumklorid-oldattal kezeltem az ülepedő szuszpenziót, hogy az ioncserét teljessé tegyem. A fölös kalciumkloridot

többszörös vizes mosással és dekantálással távolítottam el. A szuszpenzióból a nátriummontmorillonitnál leírt módon készítettem megfelelő finomságú őrleményt.

Az ásványőrlemények előkészítése üledéktérfogató-méréshez

Az ásványőrleményeket két napig 200° -os szárítószekrényben szárítottam, majd különböző relatív vízgőztartalmú exsikkátorokba helyeztem. /Az exsikkátorok légterének relatív nedvességtartalom-értékeit az I. táblázat mutatja./ Mivel a vízgőzadszorpció egyensúly - különösen a nagyobb relatív páratartalmú terekben - rendkívül lassan áll be, az egyes mintákat két hónapig állni hagytam az exikkátorokban. Az egyensúlyi állapot elérése után az adszorbeált víz mennyiségét súlyméréssel határoztam meg.

Az alkalmazott szerves folyadékok minősége

A kísérletek során alkalmazott szerves folyadékok Chinoín "pro analysi" minőségű készítmények voltak. Tisztaságukat törésmutatójuk és dielektromos állandójuk méréseivel ellenőriztem. A törésmutatót Abbé-féle refraktométerrel mértem, a dielektromos állandót pedig házikészítésű berendezéssel határoztam meg. E készülék nagyfrekvenciás generátorból /frekvencia: 3 Mc/, kapacitások mérésére szolgáló mérőhídból, két koncentrikus fegyverzetből álló mérőedényből és nagy érzékenységu indikátorból áll. A mérések hibája maximálisan $\pm 1\%$ volt.

I. táblázat.

A vizgőz parciális nyomása és a relatív vizgőztenzió
különböző elektrolit-oldatok felett 20°-on /52/.

Az exsikkátorban levő oldat	P_{H_2O} Hg mm	$\frac{p}{p_0}$
57,7 %-os kénsav	3,68	0,21
tel. kalciumklorid	5,66	0,323
tel. káliumkarbonát	7,89	0,45
tel. ammóniumnitrát	11,39	0,65
tel. nátriumklorid	13,15	0,75
tel. káliumklorid	15,08	0,86
tel. nátriumkarbonát	16,13	0,92
10 %-os kénsav	16,76	0,956
víz	17,53	1,00

Az üledéktérfogat mérése

Az üledéktérfogat-méréseket azonos keresztmetszetű, 11 mm átmérőjű, 0,1 ml-es beosztású, kalibrált kémcsövekben végeztem. A kémcsöveket minden egyes mérés előtt gondosan kiszáritottam és a még forró edénybe mértem be a diszperziós közegként alkalmazott folyadékot, majd a megfelelően előkészített őrleményt. Miután a diszperz részt ismételt rázással szuszpendáltam a diszperziós közegben, a kémcsöveket pontosan függőleges állásban 25°-os hőmérsékletű termosztátba helyeztem. Egy-két óra eltelte után ismét felráztam az ülepedő szuszpenziókat és meghatározott idő múlva - amikor az üledékek szerkezete és térfogata már nem változott - észleltem az üledéktérfogat-értékeket.

III. Kísérleti eredmények

1. A montmorillonitok üledéktérfogata alkohol-víz elegyekben

Vizsgálataim során először alkohol-víz elegyekben végeztem üledéktérfogat-méréseket nátrium-, kalcium- és hidrogénmontmorillonittal. Az elegyek összetételét és fizikai állandóit, valamint az üledéktérfogat-értékeket a II., III. és IV. táblázatban foglaltam össze.

A táblázatokban használt jelölések:

C alkoholkoncentráció, mól/l;

ϵ a közeg dielektromos állandója 20 °C-on;

P_M a közeg mólpolarizációja,

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{s}$$

ahol N_1 és N_2 a komponensek móltörtje,

M_1 és M_2 a komponensek molekulasúlya,

s pedig a diszperziós közeg sűrűsége;

P_f a közeg fajlagos polarizációja,

$$P_f = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{s}$$

A dielektromos állandó értékeket Akerlöf /53/ adatai, a mólpolarizáció és a fajlagos polarizáció értékeket pedig Akerlöf /53/, valamint az International Critical Tables /54/ adatai alapján számoltam ki.

II. táblázat.

A különböző montmorillonitok üledéktérfogata
metilalkohol-víz elegyekben

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

A diszperziós közeg				Üledéktérfogat /ml/		
C	ϵ	P_M	P_F	Na- montm.	Ca- montm.	H- montm.
0	80,37	17,4	0,965	10	7,3	6,6
2,48	76,91	18,3	0,977	10	-	-
4,96	72,68	18,9	0,988	8,9	6,25	4,5
7,44	68,33	20,6	0,999	6,5	-	-
9,92	63,82	21,8	1,011	5,2	5,5	3,8
12,40	59,24	23,5	1,027	4,5	-	-
14,88	54,36	25,3	1,044	4,0	4,5	3,15
17,36	49,03	27,4	1,066	3,6	-	-
19,84	43,44	30,0	1,091	3,05	3,5	2,5
22,32	37,86	32,8	1,120	2,45	-	-
24,80	32,35	36,9	1,153	1,8	2,85	2,0

III. táblázat

A különböző montmorillonitok üledéktérfogata
etilalkohol-víz elegyekben

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

A diszperziós közeg				Üledéktérfogat /ml/		
C	ε	P_M	P_f	Na- montm.	Ca- montm.	H- montm.
0	80,37	17,4	0,965	10	7,3	6,6
1,71	75,72	18,4	0,976	10	-	-
3,42	70,74	19,4	0,985	8,9	6,35	4,8
5,13	65,46	20,7	0,995	7,0	-	-
6,84	59,85	22,2	1,007	5,5	5,55	3,85
8,55	53,90	24,0	1,022	4,8	-	-
10,26	47,96	26,0	1,040	4,3	4,6	3,25
11,97	42,00	29,8	1,059	3,8	-	-
13,68	36,00	34,5	1,080	3,25	3,75	2,85
15,40	30,17	41,2	1,100	2,5	-	-
17,1	25,00	51,9	1,126	1,55	2,75	1,9

IV. táblázat.

A különböző montmorillonitok Üledéktérfogata
propilalkohol-víz elegyekben

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

A diszperziós közeg				Üledéktérfogat /ml/		
C	ϵ	P_M	P_f	Na- montm.	Ca- montm.	H- montm.
0	80,37	17,4	0,965	10	7,3	6,6
1,34	74,75	18,7	0,974	10	-	-
2,68	68,80	20,4	0,983	8,8	6,4	5,0
4,02	62,40	22,4	0,994	7,0	-	-
5,36	55,50	24,6	1,008	5,6	5,7	3,9
6,70	48,26	27,3	1,022	4,9	-	-
8,04	41,09	30,9	1,035	4,4	4,7	3,45
9,38	34,37	35,5	1,046	3,8	-	-
10,72	28,56	41,8	1,055	3,5	3,8	2,95
12,06	24,10	49,6	1,065	2,9	-	-
13,40	20,81	64,9	1,081	1,5	2,5	1,8

A nátriummontmorillonitnál szembetűnő állapotváltozást figyelhetünk meg már szabad szemmel is. Tiszta vízben és kis koncentrációjú alkohol-víz elegyekben tixotróp rendszert képez, melynek "üledéktérfogata" 10 ml. Meghatározott alkoholkoncentrációnál a gél elveszti tixotróp sajátosságát és éles határfelülettel ülepedő szuszpenzió jön létre. Az alkoholkoncentráció további növelésével a koagulált szuszpenzió üledéktérfogata egyre csökken mindaddig, amíg tiszta alkoholokban eléri legkisebb értékét.

Emlitésre méltó, hogy az üledékek térfogata nagyobb lesz, ha a szuszpendálást és az ülepitést többször megismételjük. Az üledéktérfogat értéke tehát időben a kisebb alkoholkoncentrációjú elegyeknek megfelelő nagyobb értékek felé tolódik el. Az üledéktérfogat időbeli változása különösen kis alkoholkoncentrációk esetében figyelhető meg.

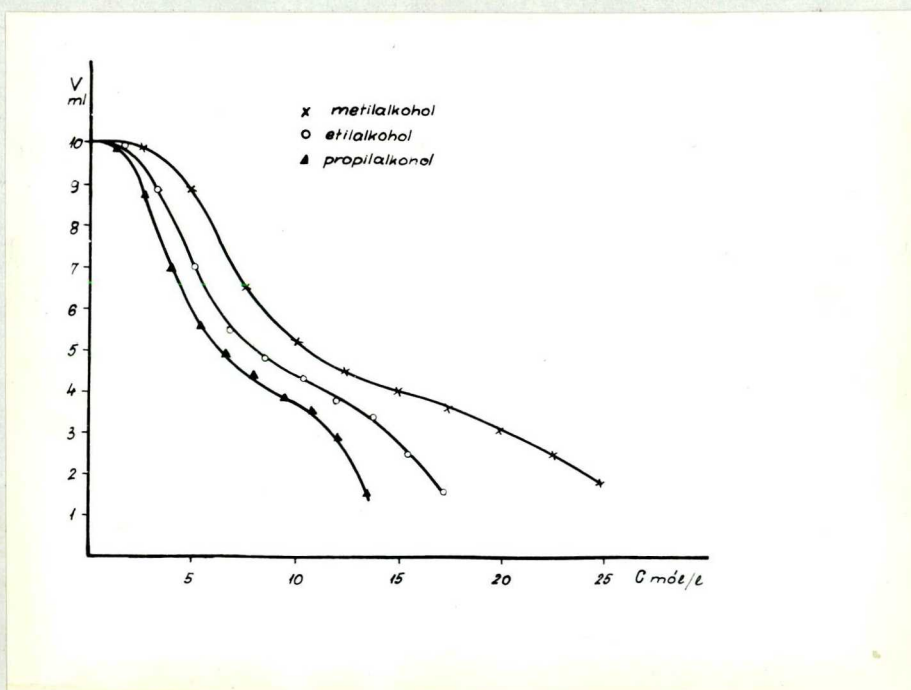
A kalcium- és hidrogénmontmorillonit szuszpenzióknál nem figyelhetők meg a nátriummontmorillonitra jellemző állapotváltozások. Ezek a szuszpenziók nem mutatják a tixotrópia jelenségét és már tiszta vízben is jól definiált térfogatú üledéket alkotnak. Az üledéktérfogat nagysága - éppen úgy, mint a nátriummontmorillonitnál - csökken az alkoholkoncentráció növekedésével, de időbeli változást nem mutat.

Az 1., 2., 3. és 4. ábrán a nátriummontmorillonit szuszpenziók üledéktérfogatát ábrázoltam a diszperziós közeg mólkoncentrációja, dielektromos állandója, mólpolarizációja és fajlagos polarizációja függvényében.

Az 1. ábrából kitűnik, hogy a nátriummontmorillonit szuszpenziók üledéktérfogata teljesen hasonló koncentrációfüggést mutat a metil-, etil- és propilalkohol vizes oldatában. Tiszta vízben és kis alkoholkoncentrációjú elegyekben tixotróp a rendszer, a szuszpenzió csak meghatározott alkoholkoncentráció értéknél kezd ülepedni. Az alkoholkoncentráció további növelésével mindhárom alkohol oldatában fordított S-alakú görbe szerint csökken az üledéktérfogat. Jellemzőes különbség észlelhető a homológ sor tagjainak hatásában: a különböző alkohokok azonos koncentrációjú oldatában a szénatomszám növekedésével csökken az üledéktérfogat. Ez a szabályszerűség tiszta alkoholokban is megmutatkozik.

1. ábra.

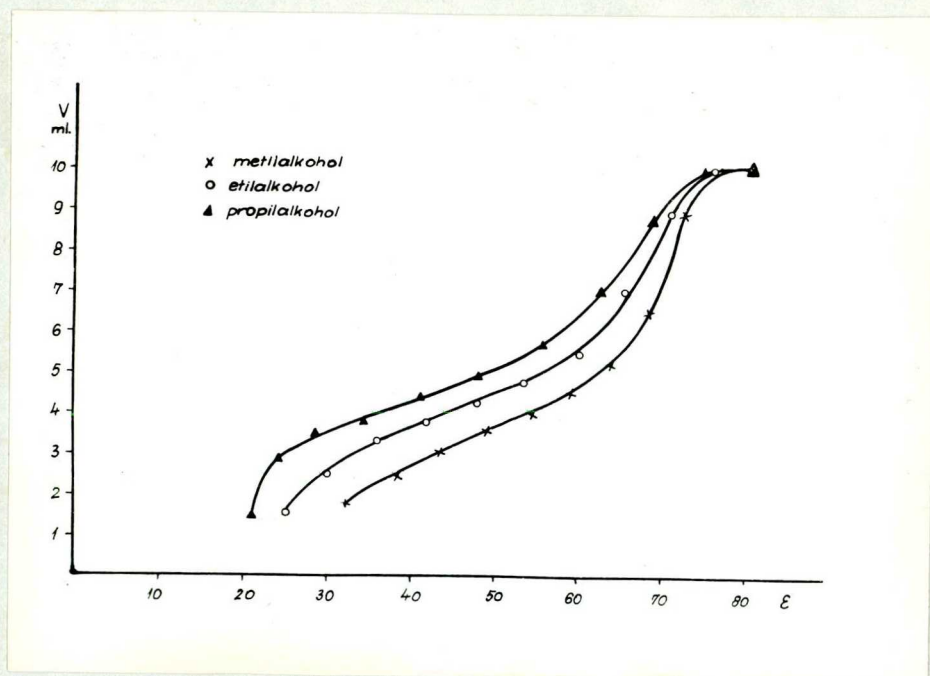
A nátriummontmorillonit szuszpenziók üledéktérfogatának változása a diszperziós közeg alkoholkoncentrációjának függvényében.



A 2. és 3. ábrából kitűnik, hogy a nátriummontmorillonit üledéktérfogata minden egyes alkohol esetében teljesen hasonló dielektromos állandó és mólpolarizáció függést mutat. A közeg dielektromos állandójának növekedésével nő, a mólpolarizáció növekedésével viszont csökken az üledéktérfogat. Említésre méltó, hogy a különböző szénatomszámú alkoholok azonos dielektromos állandójú ill. mólpolarizációjú oldatában annál nagyobb az üledéktérfogat, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma.

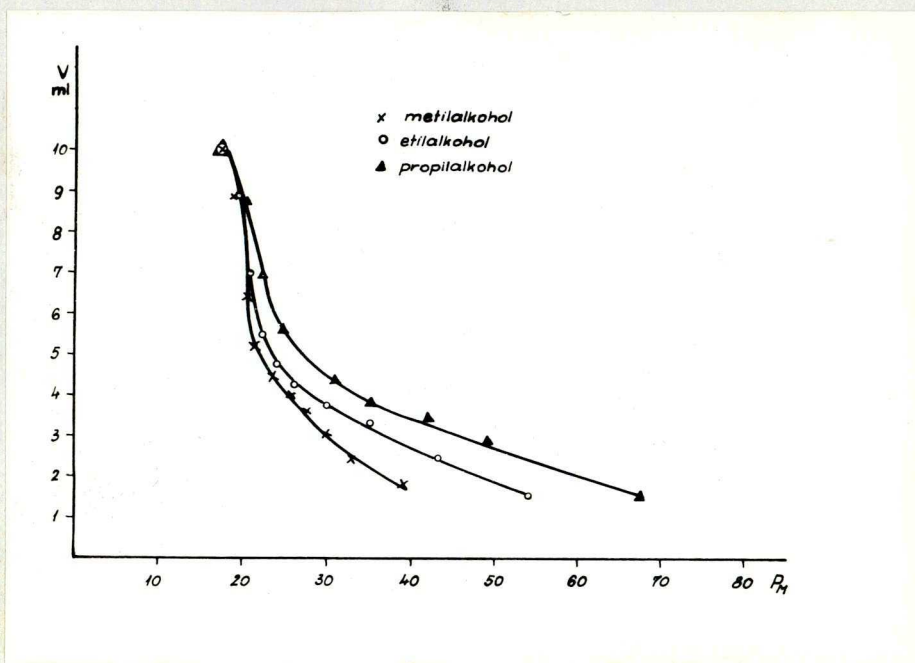
2. ábra.

A nátriummontmorillonit üledéktérfogatának változása a diszperziós közeg dielektromos állandójának függvényében.



3. ábra

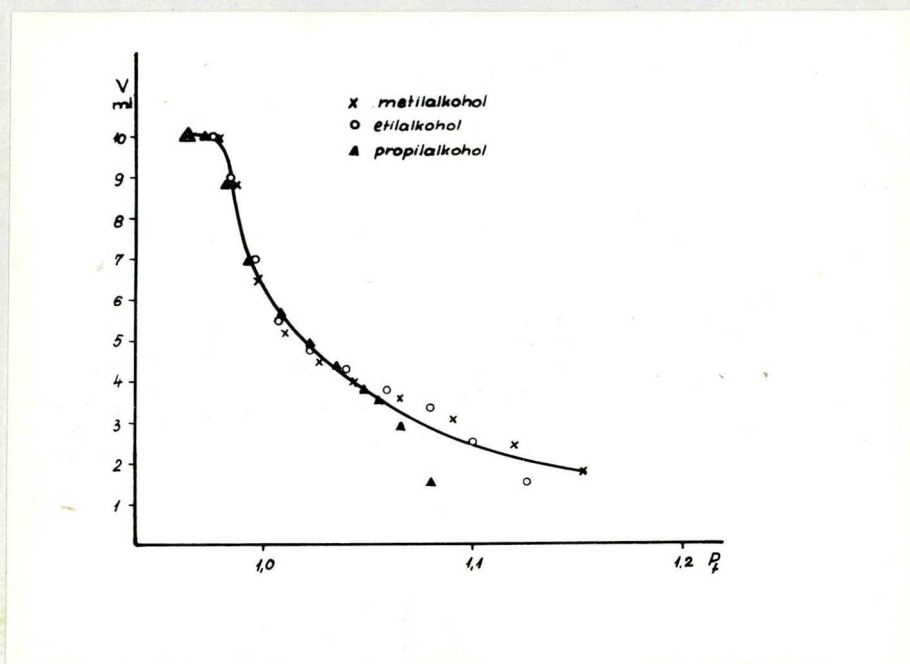
A nátriummontmorillonit üledéktérfogatának változása a diszperziós közeg mólupolarizációjának függvényében.



Egészen másképp tárul eléink, ha a nátriummontmorillonit üledéktérfogatát a közeg fajlagos polarizációjának függvényeként vizsgáljuk. A 4. ábrán látható, hogy a metil-, etil- és propilalkohol azonos fajlagos polarizációjú vizes oldatában közel azonos a nátriummontmorillonit üledéktérfogata. Csupán a tiszta alkoholok - és különösen a propilalkohol - esetében mutatkozik kismértékű eltérés a szabályszerűségtől. Látható az ábrán az is, hogy az üledéktérfogat csökken a közeg fajlagos polarizációjának növekedésével.

4. ábra

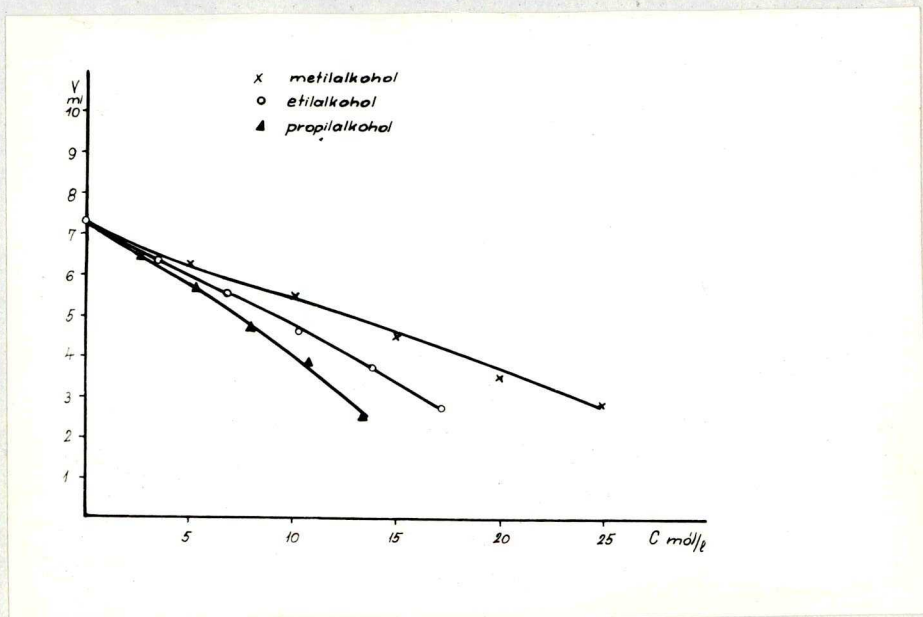
A nátriummontmorillonit üledéktérfogatának változása a diszperziós közeg fajlagos polarizációjának függvényében.



Az 5. és 6. ábrán a kalcium-, valamint a hidrogénmontmorillonit szuszpenziók üledéktérfogatát ábrázoltam a közeg mólkonzentrációja függvényeként. Látható, hogy az alkoholkonzentráció növekedésével mind a két montmorillonitnál csökken az üledéktérfogat, és pedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma. Tiszta alkoholokban - éppen úgy, mint a nátriummontmorillonitnál - a metilalkohol etilalkohol propilalkohol sorrendben csökken az üledéktérfogat.

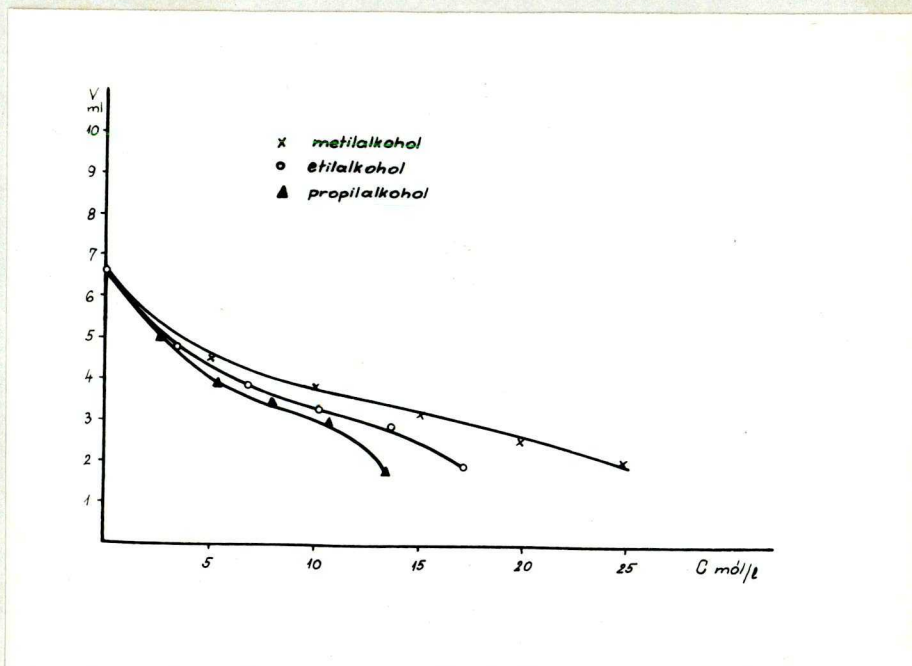
5. ábra

A kalciummontmorillonit üledéktérfogatának változása a disperziós közeg alkoholkoncentrációjának függvényében.



6. ábra

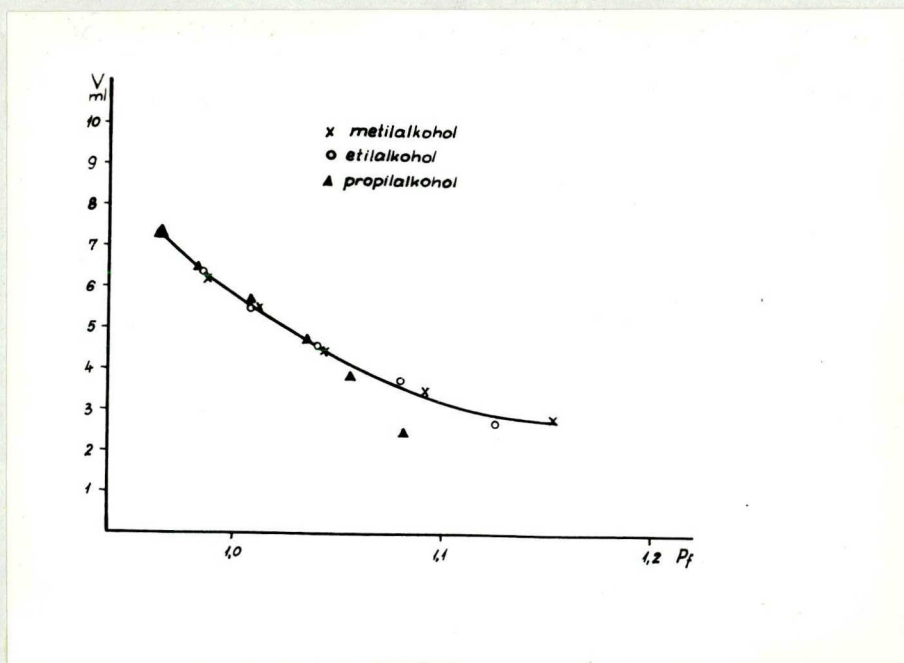
A hidrogénmontmorillonit üledéktérfogatának változása a disperziós közeg alkoholkoncentrációjának függvényében.



A 7. ábrán a kalciummontmorillonit, a 8. ábrán pedig a hidrogénmontmorillonit szuszpenziók üledéktérfogatának változását ábrázoltam a közeg fajlagos polarizációjának függvényében. Látható, hogy a fajlagos polarizáció növekedésével ezeknél a rendszereknél is csökken az üledéktérfogat és az üledéktérfogat-értékek mindhárom alkohol esetében egy görbén helyezkednek el. Tiszta propilalkoholban azonban - a nátriummontmorillonithoz hasonlóan - e rendszerek esetében is eltérés tapasztalható.

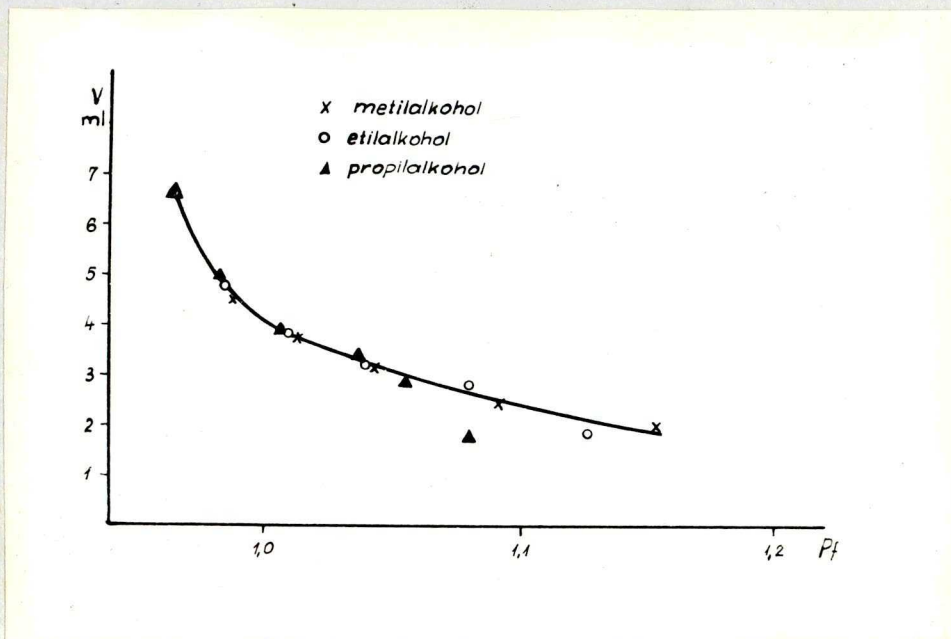
7. ábra

A kalciummontmorillonit üledéktérfogatának változása a diszperziós közeg fajlagos polarizációjának függvényében.



8. ábra

A hidrogénmontmorillonit üledéktérfogatának változása a diszperziós közeg fajlagos polarizációjának függvényében.

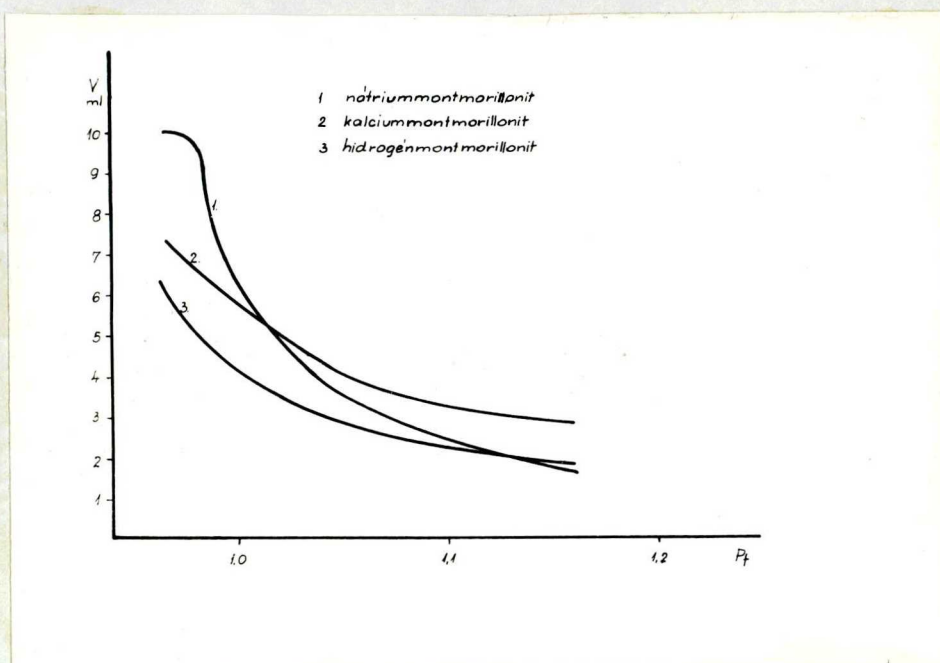


A 9. ábrán a nátrium-, kalcium- és hidrogénmontmorillonit üledéktérfogatát ábrázoltam a közeg fajlagos polarizációjának függvényeként. Ez az ábra alkalmas arra, hogy a különböző montmorillonitok között jellegzetes különbségeket állapítsunk meg.

Kitűnik az ábrából, hogy tiszta vízben a nátriummontmorillonit tixotróp rendszert képez, /az "üledéktérfogat" 10 ml/, ezzel szemben a kalcium- és hidrogénmontmorillonit szuszpenziója ülepedik. Kis fajlagos polarizáció értékeknél jóval nagyobb a nátriummontmorillonit üledéktérfogata, mint a kalcium- és hidrogénmontmorillonité. Növelve az alkoholok koncentrációját - a nagyobb fajlagos polarizáció-értékek felé haladva - a nátriummontmorillonit üledéktérfogata nagymértékben csökken, s közepes fajlagos polarizáció-értékeknél

9. ábra

A montmorillonitok üledéktérfogatának változása a diszperziós közeg fajlagos polarizációjának függvényében.



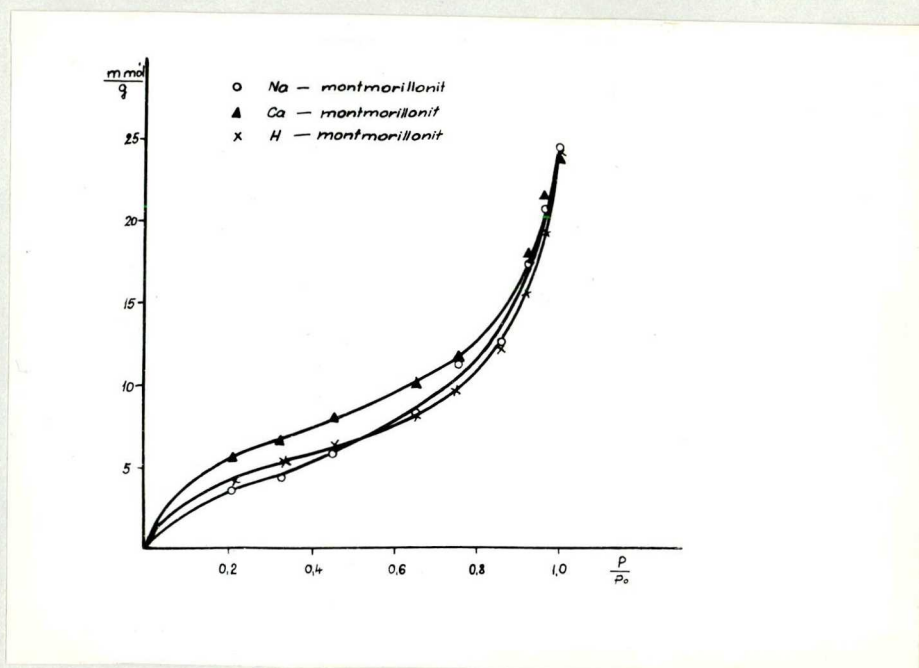
kisebb lesz, mint a kalciummontmorillonité. A kalciummontmorillonit üledéktérfogata minden fajlagos polarizáció-értéknél nagyobb, mint a hidrogénmontmorillonité és a két görbe majdnem teljesen párhuzamosan fut. Tiszta alkoholokban megváltozik a sorrend; legnagyobb a kalciummontmorillonit üledéktérfogata, a közbűlső helyet foglalja el a hidrogénmontmorillonit, s ennél valamivel kisebb a nátriummontmorillonit üledéktérfogata.

2. A montmorillonitok üledéktérfogata szerves folyadékokban

Az irodalmi áttekintésben láttuk, hogy az őrlmények üledéktérfogatát - különösen apoláros folyadékokban - nagymértékben befolyásolja az adszorbeált víztartalom. Ezért idevágó vizsgálataim során mindenekelőtt meghatároztam a nátrium-, kalcium- és hidrogénmontmorillonit vízgőzadszorpcióját különböző relatív vízgőztenziók mellett. A mérési eredményeket az V. táblázatban foglaltam össze és a 10. ábrán ábrázoltam.

10. ábra

A montmorillonitok vízgőzadszorpciója a relatív vízgőztenzió függvényében



V. táblázat.

A különböző montmorillonitok vízgőzadszorpciója 20 C°-on.

relativ vízgőz- tenzió $\frac{p}{p_0}$	1 g montmorillonit által adszorbeált vígőzmennyiség /mmól/		
	Na- montm.	Ca- montm.	H- montm.
0,21	3,61	5,49	4,16
0,323	4,38	6,38	5,16
0,45	5,88	8,10	6,16
0,65	8,22	9,88	7,99
0,75	11,16	11,55	9,44
0,86	12,65	13,38	12,32
0,92	17,60	18,04	15,65
0,956	20,70	21,48	19,54
1,00	24,65	23,75	24,43

Az V. táblázat adataiból és a 10. ábrából kitűnik, hogy az adszorbeált vízgőz mennyisége mindhárom montmorillonitnál teljesen hasonlóan változik a relatív vízgőztenzióval. Az inflexiós ponton áthaladó, kapillárkondenzációra jellemző görbék csaknem egy pontban futnak össze és az egyes ásványok között csupán a görbék meredekségében mutatkozik jellegzetes különbség.

Az adszorpciós izotermákon három szakasz különböztethető meg. Az első szakasz - mely mintegy 0,40 relatív vízgőztenzió értékig tart - parabolászerű görbeág; a második szakasz - kb. 0,40-0,80 relatív vízgőztenzió intervallumban - majdnem lineáris; a harmadik szakasz pedig - mintegy 0,80 relatív vízgőztenzió érték felett - igen meredeken emelkedik. Az adszorpciós izotermák első szakaszában kalciummontmorillonit>hidrogénmontmorillonit>nátriummontmorillonit a vízgőzadszorpció sorrendje; a második szakaszban a nátriummontmorillonit görbéje elhagyja a hidrogénmontmorillonit görbáját; végül a harmadik szakaszban a nátriummontmorillonit vízgőzadszorpciója utoléri a kalciummontmorillonit vízgőzadszorpcióját is, sőt kis mértékben felülmúlja.

A továbbiak során megvizsgáltam, hogy a montmorillonitok üledéktérfogata miképpen változik az adszorbeált vízgőzmennyiséggel különböző szerves folyadékokban. A kísérleti eredményeket a VI.-VIII. táblázatban és a 11.-15. ábrán foglaltam össze.

VI. táblázat

A nátriummontmorillonit üledéktérfogatának változása az
adszorbeált vízgőzmennyiséggel szerves folyadékokban

Relatív fajlagos adszorbeált mennyiség, mmól	Üledéktérfogat /ml/			
	széntetra- klorid	benzol	oktil- alkohol	benzil- alkohol
0	1,8	1,6	1,1	1,55
3,61	3,1	-	1,5	-
4,38	-	2,55	-	1,85
8,22	4,2	3,1	1,6	2,00
11,16	-	3,45	-	-
12,65	5,75	-	1,8	-
17,60	-	4,8	-	-
20,70	7,7	5,2	2,4	-
24,65	9,6	5,8	2,4	2,2

VII. táblázat.

A kalciummontmorillonit üledéktérfogatának változása az
adszorbeált vízgőzmennyiséggel szerves folyadékokban

Relatív fajlagos adszorbeált mennyiség, mmól	Üledéktérfogat /ml/			
	széntetra- klorid	benzol	oktil- alkohol	benzil- alkohol
0	2,0	1,7	1,4	2,0
5,49	3,55	2,9	1,6	2,4
8,10	4,3	-	-	-
9,88	4,65	3,3	-	2,45
11,55	5,1	-	1,95	-
13,38	6,1	3,8	-	2,45
18,04	6,94	4,75	2,25	2,45
21,48	7,75	-	-	-
23,75	8,35	5,8	2,6	2,5

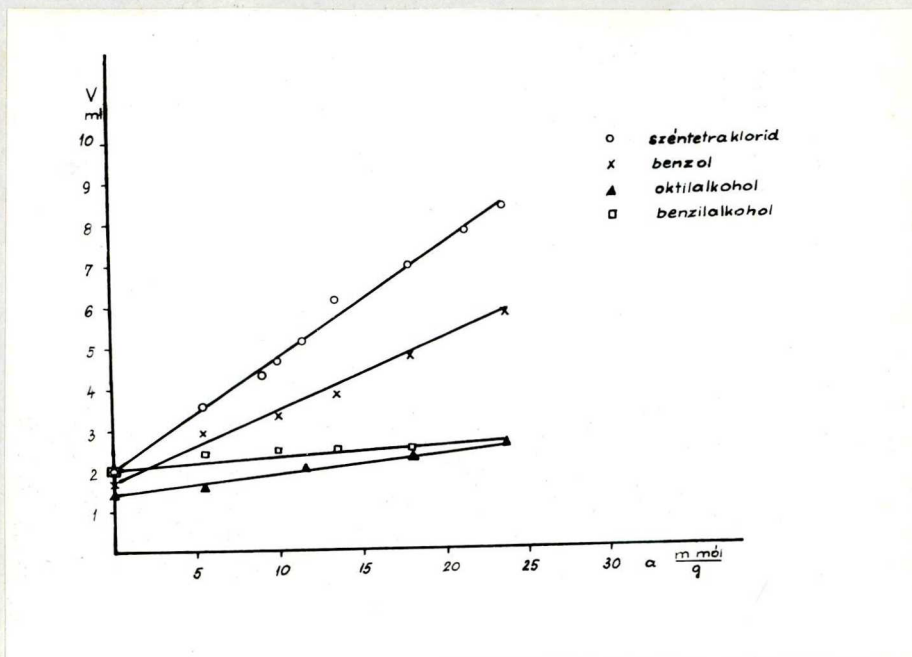
VIII. táblázat.

A hidrogénmontmorillonit üledéktérfogatának változása az
adszorbeált vízzőzmennyiséggel szerves folyadékokban

Relativ fajlagos adszorbeált mennyiség, mmól	Üledéktérfogat /ml/			
	széntetra- klorid	benzol	oktil- alkohol	benzil- alkohol
0	2,3	1,8	1,6	2,1
4,16	2,9	2,4	2,15	2,65
7,99	3,7	2,7	1,95	2,6
12,32	4,6	3,2	1,9	2,5
15,65	5,6	3,6	2,0	2,5
24,43	9,1	5,6	2,45	2,6

11. ábra

A kalciummontmorillonit üledéktérfogatának változása az adszorbeált vízgőzmennyiséggel szerves folyadékokban.

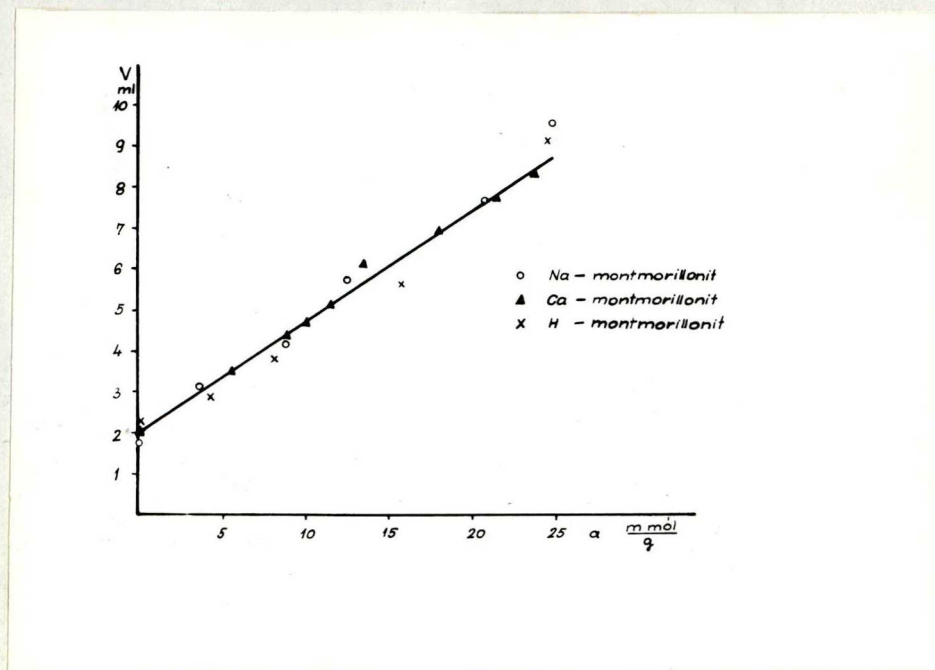


A 11. ábrából kitűnik, hogy a kalciummontmorillonit üledéktérfogata valamennyi vizsgált folyadékban a víztartalom függvénye. Szembetűnő, hogy míg széntetrakloridban és benzolban nagymértékben nő az üledéktérfogat a víztartalommal, addig oktilalkohol és különösen benzilalkohol esetében alig változik.

Említésre méltó továbbá, hogy ugyanazon folyadékban nincs lényeges különbség a különböző montmorillonitek között és - amint ez a 12.-15. ábrákból kitűnik - az üledéktérfogat mindhárom montmorillonitnál közel lineáris függvénye a víztartalomnak.

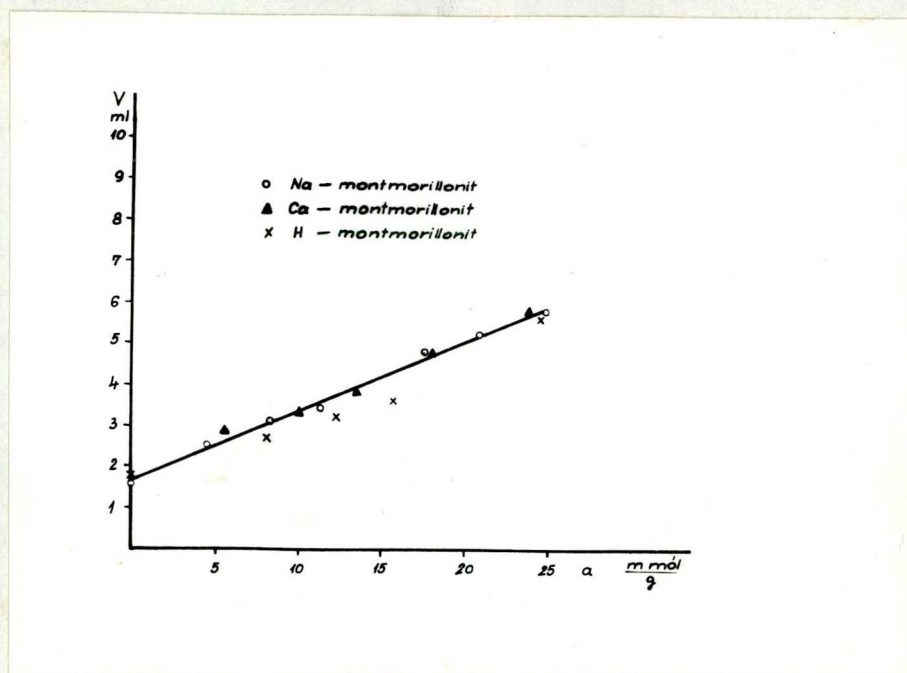
12. ábra

A montmorillonitok üledéktérfogatának változása az adszorbeált vízgőzmennyiséggel széntetrakloridban.



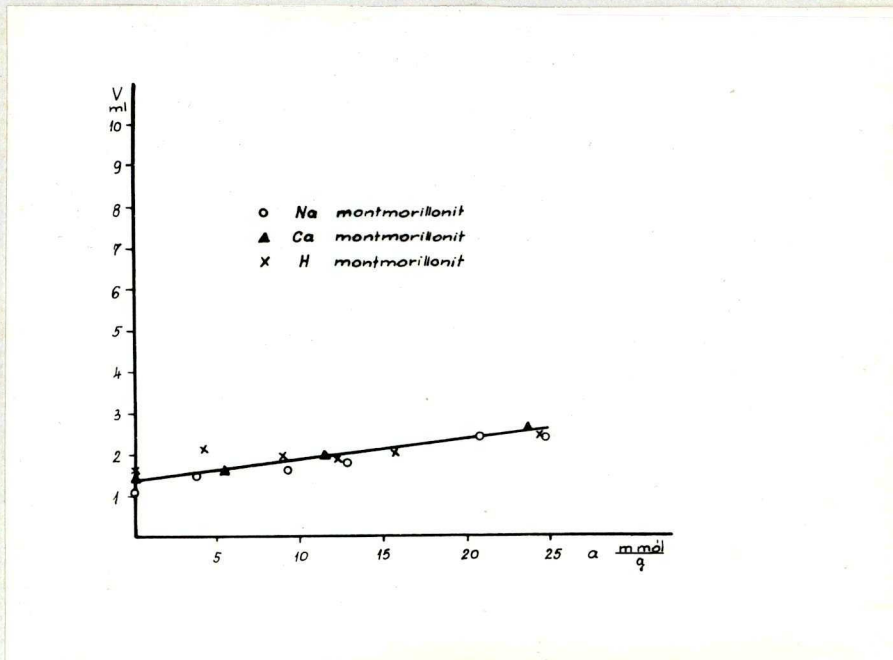
13. ábra

A montmorillonitok üledéktérfogatának változása az adszorbeált vízgőzmennyiséggel benzolban.



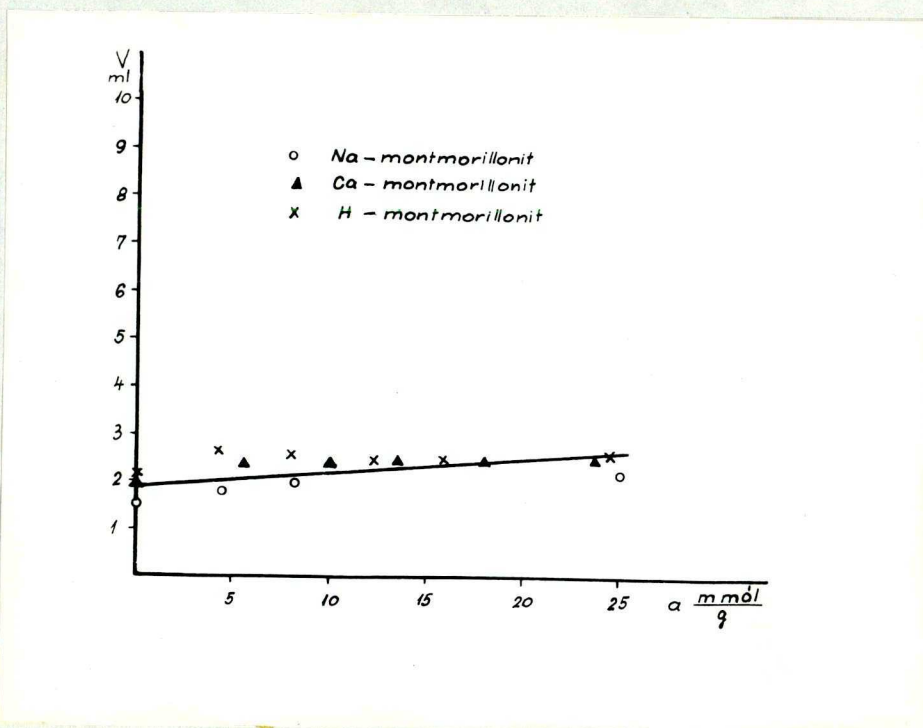
14. ábra

A montmorillonitok üledéktérfogatának változása az adszorbeált vizsgásmennyiséggel oktillalkoholban.



15. ábra

A montmorillonitok üledéktérfogatának változása az adszorbeált vizsgásmennyiséggel benzilalkoholban.

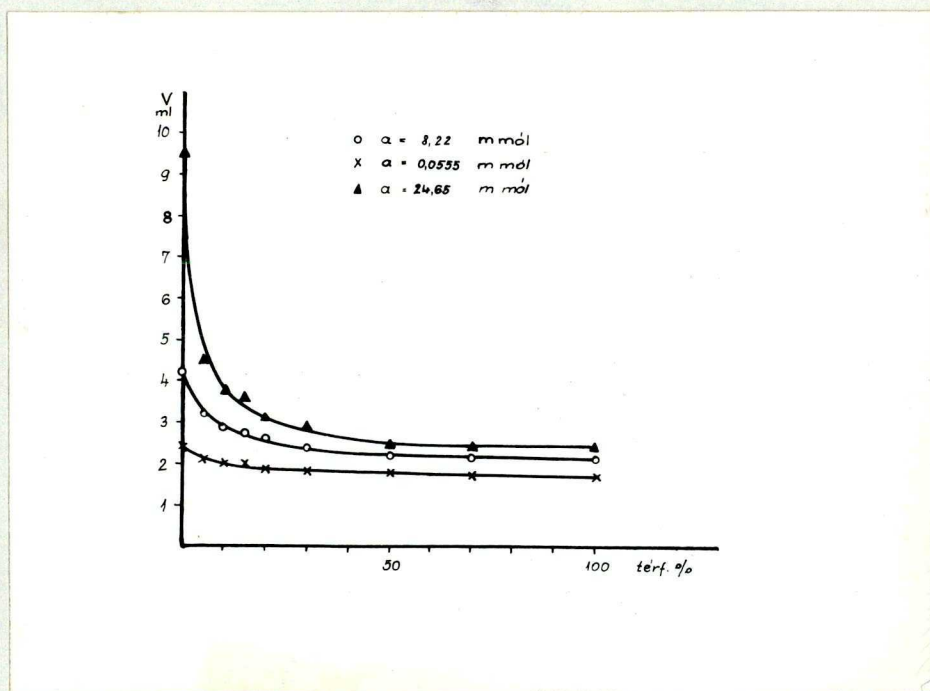


Nemcsak tiszta folyadékokban, hanem apoláros és poláros folyadékok elegyeiben is tanulmányoztam a montmorillonit-szuszpenziók üledéktérfogatának változását.

A IX. táblázat és a 16. ábra a nátriummontmorillonit üledéktérfogatának változását mutatja különböző koncentrációjú széntetraklorid-etilalkohol elegyekben. Látható, hogy az etilalkohol koncentrációjának növelésével nagymértékben csökken az üledéktérfogat. Ebben az esetben is feltűnő a víz üledéktérfogatot növelő hatása. Tiszta széntetrakloridban pl. a 8,22 mmól/g vizet tartalmazó minta üledéktérfogata közel kétszerese a 24,65 mmól/g vizet

16. ábra

A különböző vízgőztartalmú nátriummontmorillonitok üledéktérfogata széntetraklorid-etilalkohol elegyekben.



IX. táblázat

A nátriummontmorillonit üledéktérfogatának változása az
adszorbeált vízösszmennyiséggel azéntetraklorid-etilalkohol
elegyekben. Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban

Etilalkohol konc. térf. %	Üledéktérfogat /ml/		
	a=0,0555 mmól	a=8,22 mmól	a=24,65 mmól
0	2,4	4,2	9,6
5	2,1	3,2	4,5
10	2,0	2,9	3,75
15	2,0	2,75	3,6
20	1,9	2,6	3,1
30	1,8	2,4	2,9
50	1,8	2,2	2,4
70	1,7	2,1	2,4
100	1,7	2,1	2,4

tartalmazó mintásé pedig pontosan négyszerese a 110° -on szárított és $0,0555 \text{ mmól/g}$ vizet tartalmazó minta üledék-térfogatának. Kitűnik az ábrából az is, hogy az alkohol már kis koncentrációban is igen nagy mértékben csökkenti a víz hatását.

Az etilalkoholhoz hasonló hatást fejtenek ki széntetrakloridos oldatban az alifás alkoholok homológ sorába tartozó nagyobb szénatomszámú tagok is. Idevonatkozó vizsgálataim eredményeit a X.-XV. táblázatban foglaltam össze. A 17.-18. ábrán az üledéktérfogat értékeket ábrázoltam a közeg összetétele és dielektromos állandója függvényében.

A 17. ábrából kitűnik, hogy a víztartalmú nátriummontmorillonit üledéktérfogata teljesen hasonló koncentráció-függést mutat a vizsgált alkoholok széntetrakloridos oldatában: tiszta széntetrakloridban igen nagy az üledéktérfogat, majd az alkoholkoncentráció növelésével nagymértékben csökken, végül pedig állandó határértéket ér el. Jellegzetes különbség észlelhető azonban a homológ sor egyes tagjainak hatásában. A 17. ábrán jól látható, hogy a széntetraklorid etil- és propilalkoholos oldatában nagyobb mértékben csökken az üledéktérfogat, mint azonos koncentrációjú butil-, izoamil- és oktilalkoholos oldatokban. Jól látható az is, hogy a metilalkohol hatása egészen sajátos. Ha kis mennyiségben kelegyítjük a széntetrakloridhoz, akkor növeli a víztartalmú nátriummontmorillonit üledéktérfogatát; 5-10 mólos oldatban Pickering-féle emulzió jön létre, amelyből azután kb. 12 mólos oldatban viszonylag kis térfogatú üledék keletkezik.

X. táblázat.

A nátriummontmorillonit üledéktérfogata széntetraklorid-
metilalkohol elegyekben

Adszorbeált vizgőzmennyiség: 24,65 mmól/g.

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

metilalkohol konc. térf. %	metilalkohol konc. mól/l	dielektromos állandó	üledéktérfogat /ml/
0	0	2,24	9,6
5	1,24	2,72	10,0
10	2,48	3,55	10,0
15	3,72	4,8	10,0
20	4,96	6,3	10,0
30	7,44	10,0	-
50	12,4	17,1	2,45
70	17,36	24,0	2,45
100	24,8	33,4	2,4



XI. táblázat.

A nátriummontmorillonit üledéktérfogata széntetraklorid-
etilalkohol elegyekben

Adszorbeált vizgőzmennyiség: 24,65 mmól/g.

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

etilalkohol koncentráció		dielektromos állandó	üledéktérfogat /ml/
térf. %	mól/l		
0	0	2,24	9,6
5	0,86	2,65	4,5
10	1,71	3,1	3,75
15	2,57	3,8	3,6
20	3,42	4,8	3,1
30	5,13	7,2	2,9
50	8,56	12,0	2,4
70	11,97	17,5	2,4
100	17,12	25,0	2,4

XII. táblázat.

A nátriummontmorillonit üledéktérfogata széntetraklorid-
propilalkohol elegyekben

Adszorbeált vízgőzmennyiség: 24,65 mmól/g.

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

propilalkohol koncentráció		dielektromos állandó	üledéktérfogat /ml/
térf. %	mól/l		
0	0	2,24	9,6
5	0,67	2,48	5,0
10	1,34	2,78	4,0
15	2,01	3,14	3,75
20	2,68	3,68	3,5
30	4,02	5,35	3,2
50	6,7	9,4	2,7
70	9,38	14,2	2,5
100	13,4	21,2	2,4

XIII. táblázat.

A nátriummontmorillonit üledéktérfogata széntetraklorid-
butilalkohol elegvekben

Adszorbeált vizgőzmennyiség: 24,65 mmól/g.

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

butilalkohol koncentráció		dielektromos állandó	üledéktérfogat /ml/
térf. %	mól/l		
0	0	2,24	9,6
5	0,55	2,38	7,4
10	1,09	2,55	6,4
15	1,64	2,78	5,4
20	2,19	3,1	5,0
30	3,28	4,07	4,0
50	5,47	7,8	2,8
70	7,65	11,9	2,5
100	10,93	17,8	2,4

. XIV. táblázat.

A nátriummontmorillonit üledéktérfogata széntetraklorid-
izoamilalkohol elegvekben

Adszorbeált vizgőzmennyiség: 24,65 mmól/g.

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

izoamilalkohol koncentráció		dielektromos	üledéktérfogat
térf. %	mól/l	állandó	/ml/
0	0	2,24	9,6
5	0,46	2,41	8,7
10	0,92	2,54	7,8
15	1,38	2,74	6,6
20	1,85	2,91	5,8
30	2,77	3,48	4,8
50	4,62	5,55	3,4
70	6,46	9,2	2,7
100	9,23	14,9	2,4

XV. táblázat.

A nátriummontmorillonit üledéktérfogata eséntetraklorid-
oktilalkohol elegvekben

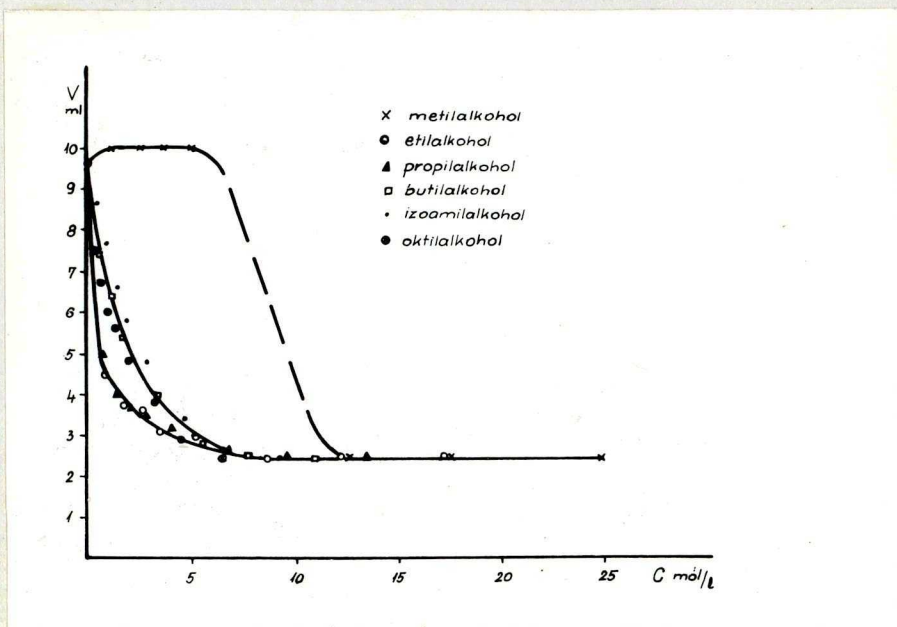
Adszorbeált vizgősmennyiség: 24,65 mmól/g.

Bemérés: 1 g montmorillonit 10 ml folyadékban.

oktilalkohol koncentráció		dielektromos állandó	üledéktérfogat /ml/
térf. %	mól/l		
0	0	2,24	9,6
5	0,32	2,34	7,5
10	0,63	2,39	6,7
15	0,95	2,48	6,0
20	1,27	2,58	5,6
30	1,90	2,80	4,8
50	3,17	3,94	3,8
70	4,44	5,95	2,9
100	6,34	10,40	2,4

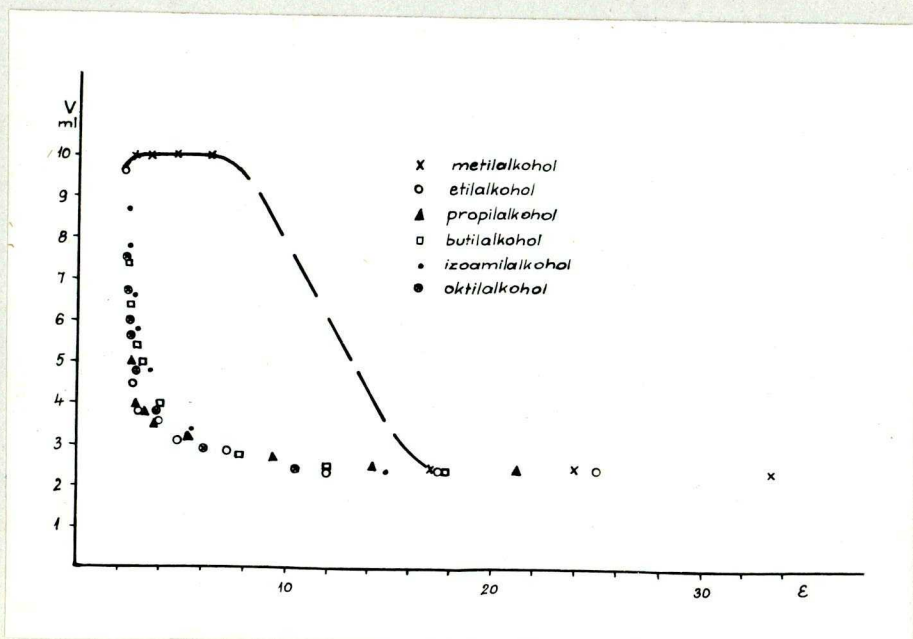
17. ábra

A 24,65 mmól/g vizet tartalmazó nátriummontmorillonit
üledéktérfogata a különböző szénatomszámú alkoholok
széntetrakloridos elegyeiben



18. ábra

A 24,65 mmól/g vizet tartalmazó nátriummontmorillonit
üledéktérfogata a különböző szénatomszámú alkoholok
széntetrakloridos elegyeiben a dielektromos állandó
függvényében



Egészen más kép tárul elénk, ha az üledéktérfogat értékeket a közeg dielektromos állandójának függvényeként ábrázoljuk.

A 18. ábrából kitűnik, hogy a különböző szénatom-számi alkoholok azonos dielektromos állandójú széntetrakloridos oldatában közel azonos a viztartalmú nátriummontmorillonit üledéktérfogata, az üledéktérfogat-értékek egy görbén helyezkednek el. Tiszta széntetrakloridban és igen kis koncentrációjú alkoholos oldatokban - tehát kis dielektromos állandó értékeknél - viszonylag nagy az üledéktérfogat, a dielektromos állandó értékét növelve meredek görbe szerint csökken, majd állandó határértéket ér el. Ebben az esetben is kivételt képez a metilalkohol, mely csak nagy dielektromos állandó értékeknél illik bele az alkoholok homológ sorába.

IV. A kísérleti eredmények értékelése

1. A montmorillonitok üledéktérfogata alkohol-víz elegyekben

Az irodalmi áttekintésben rámutattam arra, hogy a nátrium-, kalcium- és hidrogénmontmorillonit jellegzetes tulajdonságaiban megmutatkozó különbségek okát elsősorban a kicserélhető kationok elektrokémiai viselkedésének különbözőségében kell keresnünk. A kicserélhető kationok elektrokémiai sajátosságaitól függ ugyanis a vizes közegben lejátszódó felületi disszociáció, mely megszabja az ásványrészecskék elektromos töltését és liofililitását, végső soron tehát a lioszorpciót és adhéziót. Ezek a tényezők határozzák meg azután a montmorillonitok vízben való duzzadását, peptizációját, valamint szuszpenzióik állandóságát és tixotrópiáját, úgyszintén az ülepedő szuszpenziókból létrejövő üledékek szerkezetét és térfogatát.

Kísérleti eredményeim azt mutatják, hogy a fenti tényezők nemcsak tiszta vizes szuszpenziók esetében játszanak fontos szerepet, hanem olyan szuszpenziókban is, amelyeknek diszperziós közege alkohol-víz elegy.

Tekintsük mindenekelőtt a nátriummontmorillonitot, mely tiszta vízben rendkívül hidrofil, ennek következtében nagymértékben duzzad és peptizálódik. Szuszpenziója tixotrópiát mutat az adott töménységben /1 g montmorillonit 10 ml folyadékban/ és az "üledéktérfogat" ennek megfelelően 10 ml /lásd 1. ábra/. Ha a vízhez kis mennyiségű alkoholt elegyítünk,

akkor nem történik szemmel látható változás. Meghatározott alkoholkoncentrációnál azonban a rendszer elveszti tixotróp sajátosságát és éles határfelülettel ülepedő szuszpenzió jön létre.

Ez a szembetűnő stabilitás-csökkenés nyilvánvalóan a duzzadás és peptizáció csökkenésével kapcsolatos és az alkohol dehidratáló hatásával magyarázható /64/. Emellett szól egyfelől, hogy tiszta vízben és kis alkoholkoncentrációjú elegyekben időben növekszik az üledéktérfogat; másfelől, hogy az a kritikus alkoholkoncentráció, amelynél éles határfelülettel ülepedő szuszpenzió jön létre, az alkohol szénatomszámának függvénye és annál kisebb, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma.

A közeg alkoholkoncentrációját növelve csökken a duzzadás és a peptizáció, s ezzel együtt az üledéktérfogat is.

Tiszta alkoholokban egészen kimértékű a duzzadás, és peptizáció nem tapasztalható. Ennek megfelelően az üledéktérfogat is nagyon kicsiny. Jellegzetes különbség mutatkozik a különböző szénatomszámú alkoholok hatásában: a szénatomszám növekedésével csökken az üledéktérfogat. Hofmann és munkatársai /45/ szerint a nátriummontmorillonit hármas rétegei közötti távolság ugyanígy változik a szénatomszámmal. Ezek a kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy az üledéktérfogat tiszta alkoholokban is párhuzamosságot mutat a duzzadóképesseggel.

Mint hogy a duzzadás mértékét a közeg polaritása szabja meg, nem meglepő, hogy határozott összefüggés mutatkozik az

üledéktérfogat és a diszperziós közeg dielektromos saját-ságai között. A 2. és 3. ábrán jól látható, hogy a közeg dielektromos állandójának növekedésével ill. a mólupolari-záció csökkenésével nő az üledéktérfogat, annak megfelelően, hogy a nagyobb víztartalmú alkohol-víz elegyekben növekszik a nátriummontmorillonit szolvatációja és duzzadóképessege. Kitűnik az is, hogy a különböző szénatomszámú alkoholok azonos dielektromos állandójú ill. mólupolarizációjú ol-datában annál nagyobb az üledéktérfogat, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma.

Egészen más kép tárul elénk, ha az üledéktérfogatot a közeg fajlagos polarizációjának függvényeként vizsgál-juk /4. ábra/. Ebben az esetben a legvilágosabban meg-mutatkozik a különböző szénatomszámú alkoholok hatásá-nak azonossága: azonos fajlagos polarizációjú oldatban gyakorlatilag azonos üledéktérfogat - csökkentő hatást fejt ki a metil-, etil- és propilalkohol.

A kalcium- és hidrogénmontmorillonitnál mások a viszonyok, mint a nátriummontmorillonitnál. Ezek az ás-ványok vízben nem peptizálódnak, szuszpenziójuk nem tixotróp, hanem jól definiált térfogatú üledéket ké-peznek. Ezért - mint az 5. és 6. ábrán látható - a ná-triummontmorillonitra jellemző kezdeti vízszintes, majd meredeken csökkenő görbe szakasz elmarad. Az alkohol-koncentráció növelésével - éppen úgy, mint a nátriummont-morillonit esetében - ezeknél a rendszereknél is csökken az üledéktérfogat és tiszta alkoholban eléri legkisebb értékét. Jól látható, hogy a metil-, etil- és propil-

alkohol hatása nem azonos, s különösen nagyobb koncentrációjú oldatokban annál nagyobb mértékben csökken az üledéktérfogat, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma. Ez a szabályszerűség tiszta alkoholokban is megmutatkozik.

Ha ezeket a kísérleti eredményeket egybevetjük Hofmann és munkatársai /45/ vizsgálati adataival, melyek szerint tiszta alkoholokban a kalciummontmorillonit hármas rétegei közötti távolság csökken a szénatomszám növekedésével, akkor megállapíthatjuk, hogy az üledéktérfogat ebben az esetben is párhuzamosan változik a duzzadó-képességgel.

A lioszorpció és duzzadás-viszonyokat a kalcium- és hidrogénmontmorillonitnál is a diszperziós közeg dielektromos ill. poláros sajátosságai szabják meg. Ezért érthető, hogy - éppen úgy, mint a nátriummontmorillonitnál - itt is összefüggés található a közeg fajlagos polarizációjának változása és az üledéktérfogat között /7. és 8. ábra/.

A különböző montmorillonitok közötti jellegzetes különbségek jól láthatók a 9. ábrán. Szembetűnő mindezekelőtt, hogy a nátriummontmorillonit üledéktérfogata - a nagy mértékű duzzadás és peptizáció következtében - lényegesen nagyobb, mint a kalcium- és hidrogénmontmorillonité. Látható az is, hogy alkohol hatására - nagyobb polarizáció értékek felé haladva - mindhárom ásvány üledéktérfogata csökken, egészen addig, amíg tiszta alkoholokban - a legnagyobb fajlagos polarizáció értékeknél - eléri legkisebb értékét.

Különös figyelmet érdemel, hogy a montmorillonitok rács távolságában megmutatkozó különbségek is kifejezésre jutnak az üledéktérfogatok nagyságában; tiszta alkoholokban a kalciummontmorillonit üledéktérfogata nagyobb, mint a nátriummontmorillonité, annak megfelelően, hogy a hármas rétegek közötti távolság is nagyobb /45/.

Ezek a kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy alkohol-víz elegyekben a montmorillonitok üledéktérfogata a duzzadó és peptizálódó képességgel mutat párhuzamosságot, s ellentétes értelemben változik az adhézióval.

2. A montmorillonitok üledéktérfogata szerves folyadékokban

Az irodalmi áttekintésben említettem, hogy a szuszpenziók üledéktérfogata - különösen apoláros szerves folyadékokban - a víztartalom függvénye. Másodrendű az a körülmény, hogy a diszperziós közegből adszorbeálódik-e a víz a száraz órlemény felületére, vagy pedig víztartalmi órleményt szuszpendálunk a vízmentes diszperziós közegben. Mindkét esetben megnövekszik ugyanis az üledéktérfogat, és pedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb a szuszpenzió víztartalma.

Mivel a montmorillonit felülete hidrofil természetű és a vizgőzt jól adszorbeálja, várható, hogy ebben az esetben is megmutatkozik az üledéktérfogatnak a víztartalomtól való nagymértékű függése. Valóban, a kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy már egészen kis mennyiségű víz is megnöveli a montmorillonit-szuszpenziók üledéktérfogatát. Nem lehet tehát számunkra közömbös az a kérdés, hogy milyen tényezők határozzák meg a montmorillonitok víztartalmát.

A kísérleti eredmények ismertetése során már rámutattam arra, hogy a víztartalom elsősorban a relatív vizgőztenszió függvénye, és teljesen hasonlóan változik a különböző montmorillonitoknál. Láttuk, hogy az adszorpció izotermák inflexiós ponton áthaladó, kapillárkondenzációra jellemző görbék, melyeken három szakasz különböztethető meg: az első szakasz parabolászerű, a második szakasz közel lineáris, a harmadik szakasz pedig meredeken emelkedő görbe-ág /10. ábra/.

Az adszorpció izotermák első szakaszára érvényes a Freundlich-féle tapasztalati egyenlet:

$$a = k / \frac{p}{p_0} / \frac{1}{n}$$

ahol a az 1 g montmorillonit által adszorbeált vizgőz mennyisége, p_0 a telített vizgőz nyomása, p a parciális vizgőznyomás, k és $\frac{1}{n}$ pedig állandók. A k állandó az adszorpció együttható, $\frac{1}{n}$ pedig az adszorpció kitevő.

A kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy az adszorpció együttható értéke nagymértékben változik a kicserélhető kationok minősége szerint, ezzel szemben az adszorpció kitevő értéke viszonylag szűk határok között variál. A XVI. táblázat adataiból kitűnik, hogy k értéke a Na H Ca sorrendben növekszik, $\frac{1}{n}$ értéke pedig ugyanezen sorrendben csökken.

XVI. táblázat

Az adszorpció állandók értékei

Adszorbens	I. szakasz		II. szakasz		III. szakasz	
	k	$\frac{1}{n}$	a_0	K	k_1	k_2
Na-montmorillonit	8,7	0,56	3,3	12,7	0,3	24,5
H-montmorillonit	9,4	0,52	3,9	10,1	0,5	23,0
Ca-montmorillonit	12,0	0,50	6,0	9,9	1,2	22,8

A relatív vízgőztenzió növekedésével - kb. 0,4-0,5 értéknél - a Freundlich-féle tapasztalati egyenlet elveszti érvényességét; $\frac{1}{n}$ értéke nem állandó többé; számértéke $\frac{p}{p_0} = 0,8$ -nál kb. 2, 0,8-1,0 relatív vízgőztenzió-intervallumban pedig már mintegy 4.

Az adszorpciós izotermák második szakaszára Szperanszkij /57/ tapasztalati egyenlete érvényes:

$$a = a_0 + K / \frac{p}{p_0} /^2$$

ahol a az 1 g montmorillonit által adszorbeált vízgőzmennyiség, $\frac{p}{p_0}$ az egyensúlyi relatív vízgőztenzió, a_0 és K pedig állandók. Az adszorpciós állandók számértéke - ugyanúgy, mint a Freundlich-féle izoterma állandóinak számértéke - a kicserélhető kationok minőségével változik; a_0 értéke a Na H Ca sorrendben növekszik, K értéke pedig ugyanezen sorrendben csökken /XVI. táblázat/.

Az adszorpciós izotermák harmadik szakaszában a Szperanszkij-féle tapasztalati egyenlet is elveszti érvényességét; a görbék csaknek lineárisan, meredeken fel-futnak. Ugy találtam, hogy az egyensúlyi relatív vízgőztenzió 0,8-1,0 értékeinél az adszorbeált vízgőzmennyiségnek az egyensúlyi relatív vízgőztenzióval való változását jó közelítéssel az alábbi egyenlettel lehet leírni:

$$a = k_1 + k_2 / \frac{p}{p_0} /^4$$

ahol a az 1 g montmorillonit által adszorbeált vízgőzmennyiség, $\frac{p}{p_0}$ az egyensúlyi relatív vízgőztenzió, k_1 és k_2

pedig állandók.

Az adszorpciós állandók értéke ebben az esetben is a kicserélhető kationok minőségének függvénye; k_1 értéke a Na H Ca sorrendben nő, k_2 értéke pedig ugyanezen sorrendben csökken. /XVI. táblázat/.

A fenti egyenletekkel számított és a mért adszorpciós értékeket a XVII.-XIX. táblázatokban foglaltam össze. Ezekből a táblázatokból kitűnik, hogy a számított értékek általában jól egyeznek a mért értékekkel.

A 10. ábrából kitűnik, hogy a kicserélhető kationok minőségének hatása különösen az adszorpciós izotermák első szakaszában jut világosan kifejezésre: a kalcium-montmorillonit esetében nagyobb a vízgőzadszorpció, mint a hidrogén- és nátriummontmorillonitnál. Ezek a kísérleti eredmények összhangban állnak az irodalomban található adatokkal és azt bizonyítják, hogy a különböző montmorillonitok esetében annál nagyobb az adszorbeált vízgőz mennyisége, minél kisebb a kicserélhető kation mérete és minél nagyobb a vegyértéke /27/.

A kísérleti eredmények értelmezése nem könnyű feladat. Csábító ugyan - éppen úgy, mint a talajok esetében - pusztán a kationok hidratációjával /32, 33, 34/ ill. az ionok helyszükségletével /35/ magyarázni a montmorillonitok vízgőzadszorpcióját is, de egyik elmélet ^{teljesen} nem magyaráz.

Az első elképzelés a kicserélhető kationok hidratburkát azonosítja az adszorpciós réteggel és egyáltalán nem veszi figyelembe a montmorillonit kristálykák felületi

XVII. táblázat.

Az adszorbeált vízgőzmennyiség mért és számított értékei
a nátriummontmorillonitnál

$\frac{p}{p_0}$	Az adszorbeált vízgőzmennyiség, mmól/g			
	mért adatok	számolt adatok		
		Freundlich	Szperanszkij	$a=k_1+k_2\sqrt{\frac{p}{p_0}}/4$
0,21	3,61	3,63	-	-
0,323	4,38	4,62	-	-
0,45	5,88	5,56	5,87	-
0,65	9,22	-	8,66	-
0,75	11,16	-	10,45	-
0,86	12,65	-	12,69	13,70
0,92	17,60	-	-	17,86
0,956	20,70	-	-	20,77
1,00	24,65	-	-	24,80

XVIII. táblázat

Az adszorbeált vizgőzmennyiség mért és számított értékei
a hidrogénmontmorillonitnál

$\frac{p}{p_0}$	Az adszorbeált vizgőzmennyiség, mmól/g			
	mért adatok	számolt adatok		
		Freundlich	Szperanszkij	$a=k_1+k_2/\frac{p}{p_0}^4$
0,21	4,16	4,17	-	-
0,323	5,16	5,22	-	-
0,45	6,16	6,21	5,94	-
0,65	7,99	-	8,17	-
0,75	9,44	-	9,58	-
0,86	12,32	-	11,37	13,08
0,92	15,65	-	-	16,98
0,956	19,54	-	-	19,72
1,00	24,43	-	-	23,50

XIX. tábrázat.

Az adszorbeált vizsgálóanyag mennyisége mért és számított értékei
a kalciummontmorillonitnál

$\frac{p}{p_0}$	Az adszorbeált vizsgálóanyag mennyisége, mmól/g			
	mért adatok	számolt adatok		
		Freundlich	Szperanszkij	$a=k_1+k_2/\frac{p}{p_0}^4$
0,21	5,49	5,50	-	-
0,323	6,38	6,82	-	-
0,45	8,10	8,05	8,01	-
0,65	9,88	-	10,18	-
0,75	11,55	-	11,57	-
0,86	13,38	-	13,32	13,67
0,92	18,04	-	-	17,53
0,956	21,48	-	-	20,25
1,00	23,75	-	-	24,00

tulajdonságait. Márpedig nem lehet kétséges, hogy a kationok által be nem fedett felületi elemek is részt vesznek a vízgőzadszorpcióban. Ezen kívül az adszorbeált ionok hidratációjának kiszámításánál helytelen alapul venni az oldatban szabadon mozgó ionok hidratációját, amint azt Vageler /34/ teszi. Erre már Janert /58/ is rámutatott. Ez az elképzelés nem tud választ adni arra a kérdésre sem, hogy ha a kalcium ion hidratációja nagyobb, mint a nátrium ioné /58/, akkor nagy relatív vízgőztenzió értékeknél és tiszta vízben miért nagyobb a nátriummontmorillonit vízfelvétele, mint a kalciummontmorillonité /25, 36, 37, 42, 59, 60/.

A másik elmélet /35/ a montmorillonitok vízgőzadszorpcióját a kicserélhető kationok helyszükségletével magyarázza. E szerint annál nagyobb a vízgőzadszorpció, minél kisebb helyet foglal el a felületen a kicserélhető kation és minél nagyobb hely marad a vízgőz számára. Ez az elmélet már figyelembe veszi a montmorillonit részecskék felületi tulajdonságait, de a kicserélhető kationoknak túlságosan passzív szerepet tulajdonít. Ebben az esetben is felmerül azonban az a kérdés, hogy az egyenlírelatív vízgőztenzió nagy értékeinnél és főként folyékony víz esetében miért nagyobb a nátriummontmorillonit vízgőzadszorpciója, mint a kalcium- vagy hidrogénmontmorillonité, hiszen a nátrium ion felületigénye jóval nagyobb, mint a hidrogén ion, vagy az egyenértéknyi kalcium ion helyszükséglete /35/.

A kérdés kielégítő megválaszolásához abból kell kiindulni, hogy a montmorillonit nem azonos mechanizmus szerint köti meg a vizgőzt a különböző relatív vizgőztenzióknál. Kis relatív tenzióknál - mintegy 0,40-ig - adszorpció, nagy tenzióértékeknél pedig kapillárkondenzáció játszódik le. Az első esetben legfeljebb néhány molekulányi vastagságú adszorpciós réteg keletkezik, a második esetben pedig a vizgőz kondenzál a montmorillonit másodrendű felületein és folyékony fázis jön létre.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy kis relatív vizgőztenzióértékeknél szoros összefüggés van az adszorbeált vizgőz mennyisége és a kationok hidratációja között, mégpedig olyan értelemben, hogy az adszorbeált vizgőz mennyisége nő a kationok hidratációjának növekedésével. Ez az összefüggés kifejezésre jut abban is, hogy a Freundlich-féle izoterma adszorpciós együtthatója $Na < H < Ca$ sorrendben növekszik annál nagyobb tehát k értéke, minél kisebb a kation mérete, és minél nagyobb a töltése.

A montmorillonitok által felvett vizgőz mennyisége és a kicserélhető kationok hidratációjának mértéke közötti fent említett összefüggés azonban csak addig érvényes, amíg ideális gőzadszorpcióról van szó. Kapillárkondenzáció esetén - tehát $\frac{p}{p_0} = 0,40$ -tól kezdve -, amikor folyékony halmazállapotú víz is megjelenik a montmorillonit részecskék felületén ill. kapillárisaiban, minőségileg megváltoznak a viszonyok. Az ionok hidratációjában meg-

mutatkozó különbségek nem jutnak többé kifejezésre a megkötött víz mennyiségében; nem állapítható meg tehát párhuzamosság a kicserélhető kationok hidratációja és a montmorillonitok duzzadásképesége között. Ezt nemcsak a duzzadásvizsgálatok /25, 36, 37, 42, 59, 60/, hanem a hidratációs és nedvesedési hő mérések eredményei /58, 63/ is bizonyítják.

Az egyes montmorillonitok duzzadásképeségében megmutatkozó különbségek oka itt már a kicserélhető kationok különböző mértékű disszociációjában keresendő.

Ismeretes, hogy a montmorillonit ioncserére és felületi disszociációra képes. Az alkáli- és alkáliföldfém-montmorillonitok mint a hidrogénmontmorillonit "sói" foghatók fel, amelyek tiszta vízben vagy vizes oldatokban különböző mértékben disszociálnak /40/. Hauser /38/ szerint a kationok - kötés-erősségük nagysága alapján - a következő sorba állíthatók:



Ez az ionsor azonos az ionok ún. liotróp sorával, amelyben kifejezésre jut az ionok hidratációjának mértéke. A kötés-erősség ill. disszociáció nagyságát tehát az ionok vegyértéke ill. liotróp sajátága szabja meg.

A montmorillonitok duzzadása könnyen kapcsolatba hozható a kicserélhető kationok disszociációjával, ha meggondoljuk, hogy tiszta vízben a disszociáció mértéke szabja meg a részecskék felületének elektromos töltését. A töltéssel bíró felületek között ugyanis csökken az adhézió, a

egyidejűleg megnövekszik a lioszféra vastagsága. Ennek következtében a kristálykák hármass rétegei eltávolodnak egymástól és bekövetkezik a duzzadás. A duzzadás - megfelelő koncentrációviszonyok esetén - korlátlanul válhat és a rendszer peptizálódhat. Ezzel a jelenséggel találkozunk a nátriummontmorillonit esetében. A kalciummontmorillonitnál ezzel szemben - a kalcium ionok kicsiny disszociabilitása következtében - nem következik be a korlátlan duzzadás.

Látjuk tehát, hogy a montmorillonitok vizsgálatszorpciójánál két tényező játszik mérvado szerepet, mégpedig a kicsérélhető kationok hidratációja és disszociabilitása. Ez utóbbi tényező befolyását csakis viszonylag nagy relatív vizgőstenzió értékeknél - mintegy 0,4-0,5-től kezdődően - észlelhetjük, tehát akkor, amikor a másodrendű felületeken kondenzál a vizgőz és a montmorillonit duzzadni kezd.

Ezzel kapcsolatos az a kísérleti eredmény is, hogy a nagymértékben duzzadó nátriummontmorillonit vizsgálatszorpciója a kapillárkondenzáció megindulása után csakhamar utoléri a hidrogénmontmorillonit, majd később a kalciummontmorillonit vizsgálatszorpcióját. Összhangban van ez a megállapítás Zsuravel /61/ azon kísérleti eredményeivel is, melyek szerint a kapillárkondenzáció az egyensúlyi relatív vizgőstenzió 0,40 értékénél, a talajok duzzadása pedig 0,50 értéknél kezdődik.

Ha a víztartalmú montmorillonitot vízzel nem elegyedő szerves folyadékokban szuszpendáljuk, akkor a diszperz rész viszonylag rövid idő alatt elkülönül a diszperziós közegtől és üledék keletkezik. Az üledék szerkezete és térfogata el-

sősorban a diszperziós közeg minőségétől függ. Apoláros természetű folyadékokban, pl. széntetrakloridban és benzolban laza szerkezetű, nagy térfogatú üledék jön létre, poláros természetű folyadékokban pedig - pl. oktilalkoholban és benzilalkoholban - tömör szerkezetű, kis térfogatú üledék keletkezik.

Az üledéktérfogat nagysága nemcsak a diszperziós közeg minőségétől, hanem - mint láttuk - a montmorillonit örlemény víztartalmától is függ. A 11. ábra mutatja, hogy a víztartalom növekedésével lineárisan nő a kalciummontmorillonit üledéktérfogata és jó közelítéssel érvényes a következő összefüggés:

$$V = V_0 + K \cdot a$$

ahol V az a mmól/g víztartalmú kalciummontmorillonit üledéktérfogata /ml/, V_0 a vízmentes kalciummontmorillonit üledéktérfogata /ml/, a az adszorbeált vízgőzmennyiség /mmól/g/, K pedig arányossági tényező.

A K arányossági tényező értéke - amint a XX. táblázat mutatja - nagymértékben változik a folyadék minőségével és apoláros természetű folyadékokban jóval nagyobb, mint polárosakban. Említésre méltó továbbá, hogy az együttható értéke a folyadék fizikai állandóinak egész sorával párhuzamosan változik. Ezen állandók közül néhányat bemutatok a XX. táblázatban.

A táblázat adataiból kitűnik, hogy a K együttható értéke annál nagyobb, minél nagyobb a folyadék és a víz közötti határfelületi feszültség.

XX. táblázat.

K arányossági tényező értéke a különböző diszperziós
közegekben

Diszperziós közeg	K	ϵ	σ_{AB} /55/	$\sigma_A - \sigma_{AB} + \sigma_B$	C /56/
széntetraklorid	0,27	2,24	45	54	0,00844
benzol	0,17	2,28	35	66	0,0573
oktilalkohol	0,05	10,4	8,5	91	-
benzilalkohol	0,02	16,3	4,75	107	8,37

A táblázatban szereplő jelölések:

K arányossági tényező,

ϵ a diszperziós közeg dielektromos állandója,

σ_{AB} a diszperziós közeg és a víz közötti
határfelületi feszültség,

$\sigma_A - \sigma_{AB} + \sigma_B$ a diszperziós közeg és a víz közötti
adhéziós energia,

C a víz oldékonysága a diszperziós közegben,
g/100 g.

Ugyanezt az összefüggést láthatjuk a 19. ábrán is. E szerint

$$K = k \cdot \sigma_{AB}$$

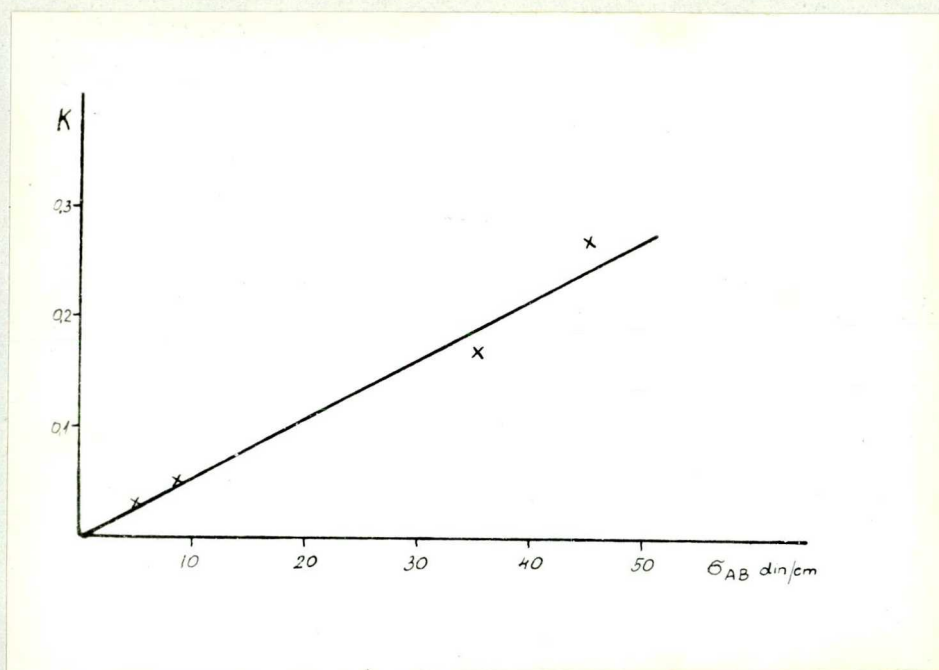
és így

$$V = V_0 + k \cdot \sigma_{AB} \cdot a$$

ahol σ_{AB} a vízzel nem elegyedő szerves folyadékok és a víz közötti határfelületi feszültség /din/cm/, k pedig arányossági tényező. Értéke a vizsgált folyadékoknál közel $5,4 \cdot 10^{-3}$.

19. ábra

K arányossági tényező változása a szerves folyadék és a víz közötti határfelületi feszültség értékével



A VI.-VIII. táblázatokból és a 12.-15. ábrákból kitűnik, hogy a különböző montmorillonitok egy-ugyanazon folyadékokban mért üledéktérfogata között nincs lényeges különbség abban az esetben, ha víztartalmuk azonos: az üledéktérfogat értékek - ha a víztartalom függvényében grafikusán ábrázoljuk - csakóly szórással egy egyenes mentén helyezkednek el. Ez a kísérleti tény amellelt szól, hogy az üledéktérfogat nagysága szempontjából nem a szerves folyadék és a montmorillonit közötti, hanem elsősorban a szerves folyadék és a víz közötti határfelület szabad-energiája mérvadó.

Ezek a kísérleti eredmények teljes összhangban vannak Mack /15/, valamint Bloomquist és Shutt /19/ tömör részecskéjű rendszerekre vonatkozó kísérleti eredményeivel.

A viszonyok értelmezése - legalább is minőségileg - nem nehéz feladat, ha meggondoljuk, hogy a montmorillonitok felületén légszáraz állapotban is legalább monomolekulás adszorpció vízréteg helyezkedik el. Az ilyen vízréteggel bevont montmorillonit részecske ugyanis a diszperziós közeggel diszkontinuumot képez, ezért a közeg mintegy kiveti magából és fellép az aggregáció. /Wo. Ostwald-Buzágh-féle stabilitás elmélet /62/. Ezzel párhuzamosan megnövekszik az üledéktérfogat is. A diszperz rész beépülése a diszperziós közegbe csak abban az esetben lehetséges, ha a határfelületen megfelelő szerkezetű adszorpció réteg jön létre, amely többé-kevésbé folytonos átmenetet képez a diszperz rész és a diszperziós közeg között. Ilyen folytonos

átmenetet biztosító adszorpciós réteg létesíthető aszimmetrikusan poláros molekulák adszorpciójával. Ha a vízzel nem elegyedő szerves folyadék és a víz közötti határfelületi feszültséget csökkentjük, csökken a diszkontinuitás, és csökken az üledéktérfogat is.

A IX. táblázat és a 16. ábra a különböző víztartalmú nátriummontmorillonit szuszpenziók üledéktérfogatának változását mutatja széntetraklorid-etilalkohol elegyekben. Látható, hogy az etilalkohol koncentrációjának növelésével csökken az üledéktérfogat. Az etilalkoholhoz hasonló hatást fejtenek ki az alifás alkoholok homológ sorába tartozó nagyobb szénatomszámú tagok is.

Ez a hatás az előbbieket alapján könnyen magyarázható. A nátriummontmorillonit irányítottan adszorbeálja az aszimmetrikusan poláros felépítésű molekulákat, és pedig oly módon, hogy a poláros hidroxil csoport a montmorillonit-víz komplexum felé, a hidrofób alkilcsoport pedig az apoláros diszperziós közeg felé irányul; az alkoholmolekulák tehát beépülnek a diszkontinuus adszorpciós rétegbe. Ilyen módon kontinuitás valósul meg a diszperz rész és a diszperziós közeg között, csökken a részecskék kölcsönös adhéziója és ezzel együtt az üledéktérfogat is.

A 17. ábrából kitűnik, hogy jellegzetes különbség van a homológ sor egyes tagjainak hatásában. Azonos koncentrációjú oldatban az etil- és propilalkohol hatására nagyobb mértékben csökken az üledéktérfogat, mint a magasabb szénatomszámú tagok hatására. Ez feltehetően azzal kapcsolatos,

hogy apoláros közegből a poláros felületű részecskékre nagyobb mértékben adszorbeálódnak a kisebb szénatomszámú alkoholok /fordított Traube-szabály/. Az etil- és propilalkohol esetében tehát kontinuosabb átmenet válik meg, mint a nagyobb szénatomszámú tagok esetében.

A metilalkohol hatása egészen sajátos. Ha kis mennyiségben elegyítjük a széntetrakloridhoz, akkor nő a víztartalmú montmorillonit üledéktérfogata, 5-10 mólos oldatban Pickering-féle emulzió jön létre, amelyből kb. 12 mólos oldatban viszonylag kis térfogatú üledék keletkezik. Ez a hatás azzal magyarázható, hogy a metilalkohol csak nagy koncentrációban tudja megvalósítani a víz kontinuos beépítését az apoláros széntetrakloridba.

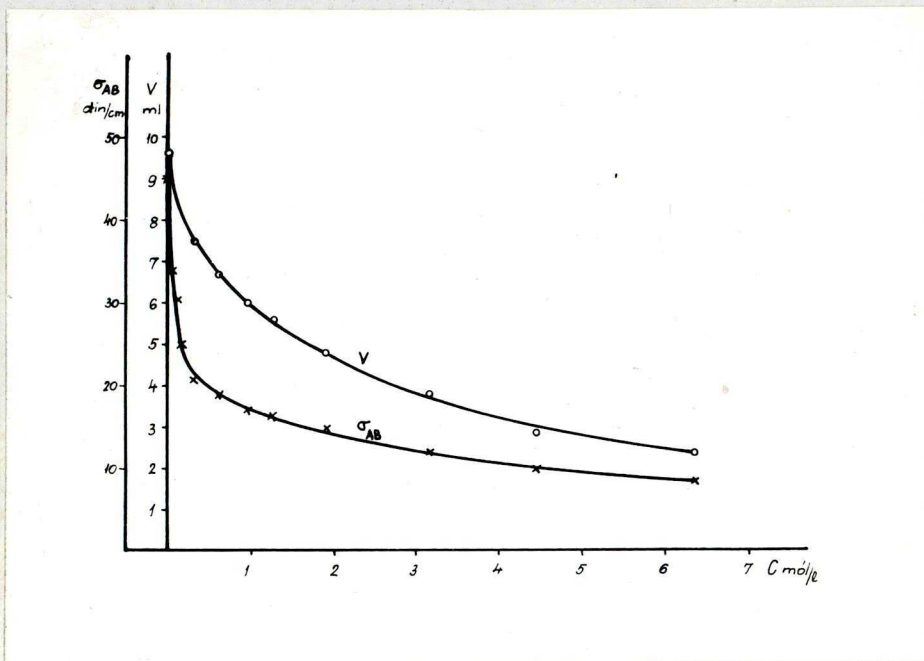
Láttuk, hogy tiszta szerves folyadékokban a vízzel szembeni határfelületi feszültség értéke szabja meg a víztartalmú montmorillonitok üledéktérfogatát. Várható tehát, hogy apoláros és poláros folyadékok elegyeiben is megmutatkozik ez az összefüggés.

Valóban, a kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy széntetraklorid-oktilalkohol elegyekben is párhuzamosság van a vízzel szembeni határfelületi feszültség és az üledéktérfogat nagysága között.

A 20. ábrán látható, hogy az aszimmetrikusan poláros komponens koncentrációjának növelésével mind a közeg és a víz közötti határfelületi feszültség, mind pedig az üledéktérfogat nagymértékben csökken.

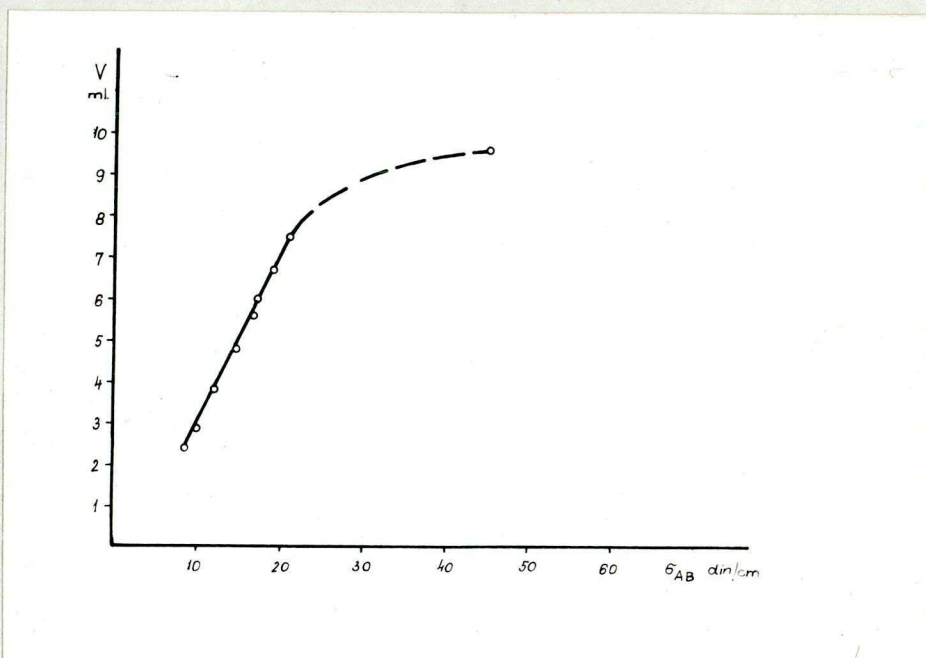
20. ábra

A vízzel szembeni határfelületi feszültség és a víztartalmi nátriummontmorillonit üledéktérfogatának változása széntetraklorid-oktilalkohol elegyekben.



21. ábra

A víztartalmi nátriummontmorillonit üledéktérfogatának változása a vízzel szembeni határfelületi feszültséggel széntetraklorid-oktilalkohol elegyekben.



Meghatározott oktilalkohol koncentrációtól, és pedig mintegy 0,3 mól/l-től kezdve - amikor a határfelületi feszültség értéke kisebb, mint 20 din/cm - az üledéktérfogat egyenesen arányos a közeg és a víz közötti határfelületi feszültséggel./Lásd 21. ábra/. Az üledéktérfogat változását a

$$V = V_{\min} + k / \sigma_{AB} - \sigma_{AB_{\min}} /$$

összefüggés írja le, ahol

V üledéktérfogat /ml/,

$V_{\min}$ üledéktérfogat oktilalkoholban /ml/,

σ_{AB} az elegy és a víz közötti határfelületi feszültség /din/cm/,

$\sigma_{AB_{\min}}$ az oktilalkohol és a víz közötti határfelületi feszültség /din/cm/,

k pedig állandó, értéke 0,41.

A vízzel szembeni határfelületi feszültség nagy értékeinél - tehát a kis oktilalkohol koncentrációknál - mutatkozó eltérés oka feltehetően az, hogy határfelületi feszültség méréssel nem kapunk hű képet a szuszpenziókban uralkodó felületi és adszorpciós viszonyokról; a montmorillonit részecskék fajlagos felülete ugyanis nagyságrendekkel nagyobb, mint a vízcseppeké a határfelületi feszültség mérése alkalmával.

Valószínű, hogy az elegy és a víz közötti határfelületi feszültségen kívül más tényezők is mérvadók az üledéktérfogat szempontjából. Emellett szól, hogy szoros összefüggés van a diszperziós közeg dielektromos állandója és az üledéktérfogat nagysága között.

A 18. ábrán látható, hogy a különböző szénatomszámmal ellátott alkoholok azonos dielektromos állandójú széntetrakloridos oldatában közel azonos a víztartalmú nátriummontmorillonit üledéktérfogata. A metilalkohol a fentebb elmondottak alapján érthetően ebben az esetben is kivételt képez.

Az üledéktérfogatnak a diszperziós közeg dielektromos állandójával való változására az alábbi tapasztalati összefüggést találtam érvényesnek:

$$V = V_0 - \frac{V_0 - V_{\max} \cdot (\epsilon - \epsilon_0)}{k + (\epsilon - \epsilon_0)}$$

ahol V a szuszpenzió üledéktérfogata /ml/,

V_0 a szuszpenzió üledéktérfogata széntetrakloridban /ml/,

ϵ a diszperziós közeg dielektromos állandója,

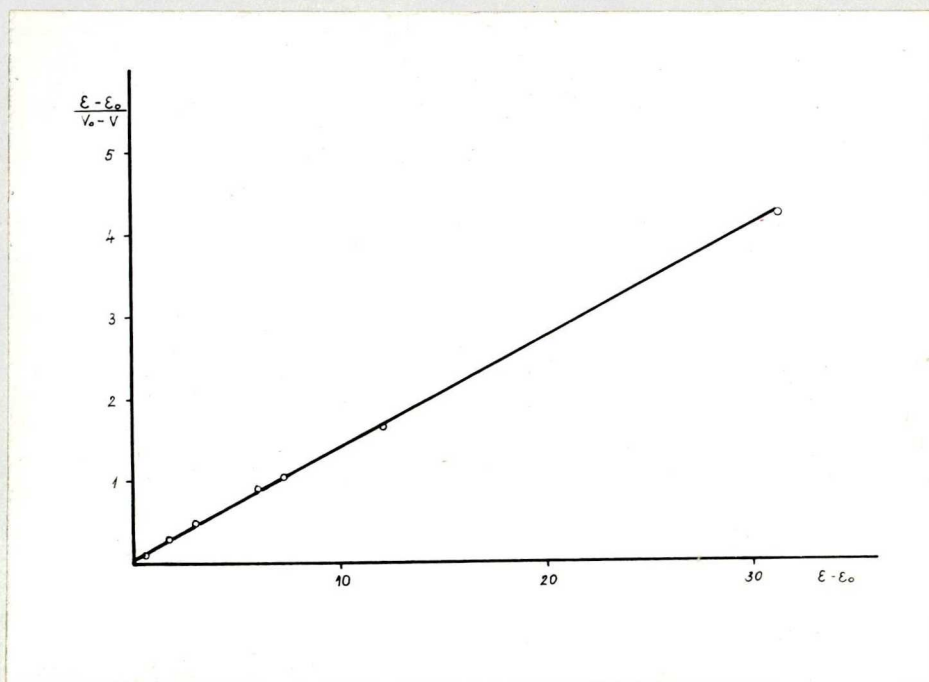
ϵ_0 a széntetraklorid dielektromos állandója,

k pedig állandó, értéke 0,444.

Fenti összefüggés - amint a 22. ábra mutatja - a vizsgált dielektromos állandó tartományban igen jó közelítéssel érvényes.

22. ábra

A víztartalmú nátriummontmorillonit üledéktérfogata és a közeg dielektromos állandója közötti összefüggés.



A tárgyalt kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy apoláros folyadékokban és apoláros-poláros folyadékok elegyeiben a víztartalmú montmorillonitok üledéktérfogata a részecskék felületi szabadenergiájával ill. a részecskék közötti adhéziós erők nagyságával mutat párhuzamosságot, ellentétben az alkohol-víz elegyekben mutatott viselkedéssel; ott ugyanis - mint láttuk - a duzzadás és peptizáció mértéke szabja meg az üledéktérfogat nagyságát.

ÖSSZEFOGLALÁS.

- 1/ A nátrium-, kalcium- és hidrogénmontmorillonit szuszpenziók üledéktérfogatának változását vizsgáltam egyértékű alifás alkoholok vizes oldatában.
- 2/ Megállapítottam, hogy az üledéktérfogat csökken az alkoholkoncentráció növelésével, éspedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma.
- 3/ Az üledéktérfogat a duzzadás és a peptizáció mértékével párhuzamosan változik. Víztartalmú elegyekben nátriummontmorillonit>kalciummontmorillonit>hidrogénmontmorillonit a duzzadóképeség és az üledéktérfogat nagyságának sorrendje, tiszta alkoholokban viszont nátriummontmorillonit<hidrogénmontmorillonit<kalciummontmorillonit a sorrend.
- 4/ Megállapítottam, hogy az üledéktérfogat szempontjából elsősorban a diszperziós közeg poláros és dielektromos sajátosságai mérvadók. A közeg dielektromos állandójának csökkenésével ill. a molpolarizáció növekedésével csökken az üledéktérfogat, éspedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma. Ezzel szemben a különböző szénatomszámú alkoholok azonos fajlagos polarizációjú vizes oldatában gyakorlatilag azonos az üledéktérfogat.
- 5/ A montmorillonitok vizsgálatszorpciója a relatív vizgőstenzió és a kicserélhető kationok minőségének függvénye. Függvényeszerű kapcsolatot találtam az adszorbeált vizgőz-

mennyiség és a relatív vizgőztenzió között. Kis relatív vizgőztenzió értékeknél a Freundlich-féle, közepes tenzióértékeknél a Szperanszkij-féle, nagy tenzióértékeknél pedig a következő tapasztalati összefüggést találtam érvényesnek:

$$a = k_1 + k_2 / \frac{p}{p_0} / ^4$$

6/ Megállapítottam, hogy a montmorillonitok üledéktérfogata szerves folyadékokban közel lineárisan nő az adszorbeált vizgőzmennyiséggel:

$$V = V_0 + K \cdot a$$

A K állandó értékét a szerves folyadék és a víz közötti határfelületi feszültség értéke szabja meg:

$$K = k \cdot \sigma_{AB}$$

7/ Aszimmetrikusan poláros vegyületek hatására apoláros szerves folyadékokban csökken a viztartalmi nátrium-montmorillonit üledéktérfogata. Az üledéktérfogat-csökkenés mértékét a szerves folyadék és a víz közötti határfelületi feszültség, valamint az elegy dielektromos állandója szabja meg. Az előbbire vonatkozóan a

$$V = V_{\min} + k / \sigma_{AB} - \sigma_{AB_{\min}} /$$

az utóbbira vonatkozólag pedig a

$$v = v_0 - \frac{v_0 - v_{\max} \cdot \epsilon - \epsilon_0}{k + \epsilon - \epsilon_0}$$

tapasztalati összefüggést találtam érvényesnek.

INODALOM.

- 1/ Barus, C.-E.A. Schneider: Bull. U. St. Geol. Survey
36, 508 /1886/
- 2/ Loos, A.: Weinbau und Weinhandel 17, 131 /1899/
- 3/ Spring, W.: Bull. Soc. Belg. Geol. 17, Mem. 23 /1903/
- 4/ Ostwald, Wo.-W. Haller: Kolloidchem. Beih. 29, 354 /1929/
- 5/ Blom, A.V.: Kolloid-Z. 51, 186 /1930/
- 6/ Buzágh, A.: Kolloidchem. Beih. 32, 114 /1930/
- 7/ Buzágh, A.: Kolloid-Z. 47, 370 /1929/
Kolloid-Z. 51, 105 /1930/
Kolloid-Z. 51, 230 /1930/
Kolloid-Z. 52, 46 /1930/
Kolloid-Z. 53, 294 /1930/
- 8/ Buzágh, A.: Kolloid-Z. 76, 2 /1936/
Kolloid-Z. 79, 156 /1937/
- 9/ Schulze, F.: Ann. d. Phys. und Chem. 129, 382 /1866/
- 10/ Atterberg, H.: Landw. Vers. Stat. 59, 133 /1908/
- 11/ Fodor, A., Schönfeld, B.: Kolloidchem. Beih. 19, 1 /1924/
- 12/ Freundlich, H.-W. Sachs: Zeitschrift f. phys. Chem.
145, 177 /1929/
- 13/ Ehrenberg, P.: Bodenkolloide /Dresden, 1918/ 83. o.
- 14/ Buzágh, A.: Acta Chimica Hung. 1, 182 /1951/
Dintenfass, L.: Kolloid-Z. 155, 121 /1957/
Dintenfass, L.: Kolloid-Z. 161, 60 /1958/
Dintenfass, L.: Kolloid-Z. 161, 70 /1958/

Ryan, L.W.-W.D. Harkins-D.M. Gans: Ind. Eng. Chem.

24, 1288 /1932/

Harkins, W.D.-D.M. Gans: J. Phys. Chem. 36, 86 /1932/

Wolff, R.: Kolloid-Z. 150, 71 /1957/

15/ Mack, Ch.: Ind. Eng. Chem. 27, 1500 /1935/

16/ Rehbindner, P.: Zeitschrift für phys. Chem. 146, 63 /1930/

17/ Talmud, D.: Zeitschrift für phys. Chem. 146, 315 /1930/

18/ Wolf, K.L.-D. Kuhn: Angew. Chem. 63, 277 /1951/

19/ Bloomquist, C.R.-R.S. Shutt: Ind. Eng. Chem. 32, 827 /1940/

20/ Gallay - Puddington: Can. J. Research 21/b, 171 /1943/

21/ Kruyt, H.R.-F.G. van Selms: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas

62, 407 /1943/

22/ Buzágh, A.-F. Szántó: Kolloid-Z. 141, 1 /1955/

23/ Wolf, K.L.-R. Kurtz: Angew. Chem. 66, 739 /1954/

24/ Wolf, K.L.-R. Wolff: Kolloid-Z. 138, 108 /1954/

25/ Hofmann, U.-A. Hausdorf: Kolloid-Z. 110, 1 /1945/

26/ Grim, R.: Clay Mineralogy, New York, 1953

27/ Jasmund, K.: Die silikatischen Tonminerale, Weinheim,
1955.

28/ Hofmann, U.-K. Endell-D. Wilm: Z. Krist. 86, 340 /1933/

29/ Hofmann, U.-W. Bilke: Kolloid-Z. 77, 238 /1936/

Hofmann, U.-K. Giese: Kolloid-Z. 87, 21 /1939/

30/ Hendricks, S.B.-R.A. Nelson-L.T. Alexander:

J. Amer. Chem. Soc. 62, 1457 /1940/

31/ Gyani, B.P.: Jour. Indian Chem. Soc. 31, 97 /1954/

32/ Kühn, S.: Zeitschrift f. Pflanzern. Düng. Bdk.

Berlin 26 A, 357 /1932/

- 33/ Janert, H.Z.: Zeitschrift f. Pflanzern. Düng. Bdk.
Berlin 34 A, 100 /1934/
- 34/ Vageler, P.: Der Kationen- und Wasserhaushalt des
mineralbodens, Berlin, 1932/
- 35/ Bayer, L.D.-J.M. Horner: Soil Science /Baltimore/
36, 329 /1933/
- 36/ Hofmann, U.: Kolloid-Z. 69, 351 /1934/
- 37/ Hofmann, U.: Kolloid-Z. 125, 86 /1952/
- 38/ Hauser, E.A.: Colloidal Phenomena, New York, 1939.
- 39/ Johnson, A.L.-F.H. Norton: J. Amer. Ceram. Soc.
24, 189 /1941/
- 40/ Weblus, B.: Kolloid-Z. 132, 16 /1953/
- 41/ Buzágh, A.: Kolloid-Z. 47, 223 /1929/
- 42/ Buzágh, A.: MTA Kémiai Tud. Oszt. Közl. 2, 131 /1952/
- 43/ Barshad, J.: Proc. Soil Sci. Soc. America 16, 176 /1952/
- 44/ Winkler, G.F.: Kolloid-Z. 105, 29 /1943/
- 45/ Hofmann, U.-R. Fahn-A. Weiss: Kolloid-Z. 151, 97 /1957/
- 46/ Bradley, W.F.: J. Amer. Chem. Soc. 67, 974 /1945/
- 47/ Greene-Kelly, R.: Trans. Faraday Soc. 51, 412 /1955/
Greene-Kelly, R.: Trans. Faraday Soc. 52, 1281 /1956/
Greene-Kelly, R.: J. Colloid Sci. 11, 77 /1956/
Greene-Kelly, R.: J. Phys. Chem. 60, 808 /1956/
- 48/ Nagy K.: Földtani Közlöny 84, 3 /1954/
- 49/ Székiné Fux V.: Földtani Közlöny 87, 135 /1957/
- 50/ Kulcsár L.: Földtani Közlöny 87, 147 /1957/
- 51/ Buzágh, A.-K. Szepesi: Acta Chimica 5, 287 /1955/
- 52/ Di Glória J.-Klimes-Szmik A.-Dvoracek M.: Talajfizika
és talajkolloidika / Akadémiai Kiadó, Budapest,
1957/ 589. o.

- 53/ Akerlöf, G.: J. Am. Chem. Soc. 54, 4125 /1932/
54/ International Critical Tables /New York, Mc. Graw-Hill
Book Co., 1928/ III. kötet, 115. o.
55/ International Critical Tables /New York, Mc. Graw-Hill
Book Co., 1928/ IV. kötet, 436. o.
56/ Seidell, A.: Solubilities /New York, D. Van Nostrand
Co., 1928/
57/ Szperanszkij, K.V.: Zsurn. opüt. agron. szpb. 8, 107
/1924/
58/ Janert, H.Z.: Zeitschrift f. Pflanzern. Düng. Bdk.
Berlin 19 A, 281 /1931/
59/ Mattson, S.: Soil Science /Baltimore/ 33, 301 /1932/
60/ Bayer, L.D.-H. Winterkorn: Soil Science /Baltimore/
40, 403 /1935/
61/ Zsuravel, P.V.: Pocsvegyenyie /Moszkva/ 1939. 11.
62/ Buzágh A.: Kolloidika II. 1. /Akadémiai Kiadó,
Budapest, 1949/ 29. o.
63/ Di Gléria J.-Klimes-Szmik A.-Dvoracsek M.: Talajfizika
és talajkolloidika /Akadémiai Kiadó, Budapest,
1957/ 487. o.
64/ Buzágh, A.: Kolloid-Z. 85, 318 /1938/
65/ Mac Ewan, D.M.C.: Nature /London/ 157, 159 /1946/

