

A Pallmann-hatás felhasználása a talajban előforduló agyagásványok megkülönböztetésére

J. P. SINGHAL és W. U. MALIK

Moslim Egyetem Kémiai Intézete, Aligarh (India)

Ismeretes, hogy különösen az agyagokat tartalmazó durva szuszpenziók a látszólagos hidrogénion koncentráció tekintetében jelentős különbségeket mutatnak a vizsgált szuszpenzió (oldat) különböző szintjeiben.

Ezt a jelenséget WIEGNER és PALLMANN [7] figyelték meg. Később PALLMANN [5] liofob-kolloid rendszerekben vizsgálta ezt a jelenséget di- és tri-kalciumfoszfátok, hidroxidsolók-ban. A jelenséget szuszpenziós- vagy Pallmann-hatásnak nevezik és behatóan tanulmányozták. Különböző kísérletekben megfigyelték, hogy ha a szuszpenzió töménységét megváltoztatták [1, 2, 3, 5, 7] [ugyanakkor természetesen megváltozott a szuszpenzióban (oldatban) mért feszültség különbség is a kalomel normál elektród és valamely reverzibilis hidrogénelektrod között], megváltozott a szuszpenzió látszólagos pH értéke is. A jelenséget szabályzó tényezőkkel kapcsolatban semmi sem ismeretes. Ilyen tényezők lehetnek a részecskék nagysága és alakja, az ozmotikusan aktív ellenionok jelenléte, a hidrogénionok viszonylagos adszorbeálhatósága a részecskék felületén helyet foglaló adszorpciós burokokban [4]. Mindezek a tényezők lényegesen befolyásolják a szuszpenzió látszólagos pH értékét és az ionok kolloidkémiai tulajdonságait a folyékony fázisba és a szilárd részecskék felületén. Ezért gondoltunk arra, hogy érdemes lenne ezt a hatást felhasználni a különböző agyagásványok fizikai tulajdonságaiban levő különbségek meghatározására. Kutatásainkat bentonit, kaolinit és illit agyagásványokon végeztük el. Összehasonlítás végett Ata és Aligarh farmjainak talajmintáit is megvizsgáltuk. Kísérleteinket savanyú és lúgos közegben is elvégeztük.

Kísérleti rész

A hidrogén agyag előállítására céljából Akli, Rajasthanból gyűjtött bentonitot és Fithianból származó kaolinitot és illitet savanyú kezelésnek vetettük alá. Hasonló kezelést alkalmaztunk az Aligarh farmról származó (Usar vidéke) és az Ata farmról begyűjtött (Orai, Jhansi körzet) talajok esetében is. A savas kezeléssel nyert hidrogén agyagokat többször átmostuk kétszer desztillált vízzel a kloridok és más oldható elektrolitok teljes eltávolítása céljából. A savanyú kezelést hosszabb időn keresztül folytattuk, azért, hogy amennyire lehetséges, teljes mértékben biztosítsuk a kation-kicszerelődést. A hidrogén agyagot nedvesen tartottuk, és a savanyú kezelés, valamint a Pallmann hatás mérése közötti időközöt — amennyire lehetséges volt — a legkisebbre és lehetőleg azonosra vettük, azért, hogy elkerüljük a hidrogén agyagokban az alumínium kimosódását. Kísérleteinknél különböző mennyiségű agyagmintákat mértünk le és a térfogatot kétszer desztillált vízzel 10 cm³-re feltöltöttük. A szuszpenziók lát-

szólagos pH-ját 24 óra várakozás után Beckmann féle pH mérővel (G. modell) a két különböző rétegben megmértük. Lúgos közegben pontosan ugyanilyen körülmények között végeztük el a méréseket, de előzőleg szódaoldattal kezeltük

1. táblázat

A pH változása (2%) az agyagszuszpenzió két rétegében savanyú és lúgos közegben

| (1) Talaj vagy agyagminta | (2) Savas közeg | | | (3) Lúgos közeg | | |
|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------------|--|
| | (4) Felső szint pH-ja | (5) Alsó szint pH-ja | (6) Különbség a két szint pH-ja között | (4) Felső szint pH-ja | (5) Alsó szint pH-ja | (6) Különbség a két szint pH-ja között |
| Bentonit | 5,25 | 4,05 | 1,20 | 8,62 | 9,36 | — 0,74 |
| Kaolinit | 6,18 | 5,40 | 0,78 | 8,30 | 9,26 | — 0,96 |
| Illit | 4,06 | 3,96 | 0,10 | 8,36 | 9,32 | — 0,96 |
| Ata farm talaja | 5,42 | 3,65 | 1,77 | 8,60 | 9,48 | — 0,88 |
| Aligarh farm talaja | 5,80 | 5,30 | 0,50 | 8,20 | 8,15 | + 0,05 |

a hidrogén agyagszuszpenziót. A lúgosításra Aklból származó bentonit esetében normál, a többi esetben fél normál szódaoldatot alkalmaztunk, addig, míg a szuszpenzió teljesen lúgos lett. A kísérleteket az eredmények pontosságának biztosítására párhuzamosan végeztük (1. és 2. táblázat).

2. táblázat

A koncentráció befolyása a két réteg közti pH különbségre, agyagmintáknál

| (1) Talaj vagy agyagminta | (2) Közeg | (3) A felső és alsó rétegek közötti pH különbség az alábbi agyagkoncentráció esetében | | | | | | | | |
|------------------------------|--------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 2% | 4% | 8% | 12% | 16% | 20% | 24% | 28% | 32% |
| Bentonit | a) savanyú | 1,20 | 1,15 | 1,05 | 1,05 | 0,97 | 0,95 | 0,95 | 0,90 | — |
| Kaolinit | | 0,78 | 0,76 | 0,93 | 0,95 | 0,92 | 1,06 | 1,18 | — | 1,24 |
| Illit | | 0,10 | 0,64 | 0,66 | 0,68 | 0,94 | 0,70 | 0,75 | — | 0,78 |
| Ata farm talaja | | 1,77 | 1,25 | 1,20 | 1,10 | 1,03 | 1,90 | 0,90 | 0,95 | — |
| Aligarh farm talaja | | 0,50 | 0,60 | 0,69 | 0,80 | 0,70 | 0,52 | 0,51 | 0,52 | — |

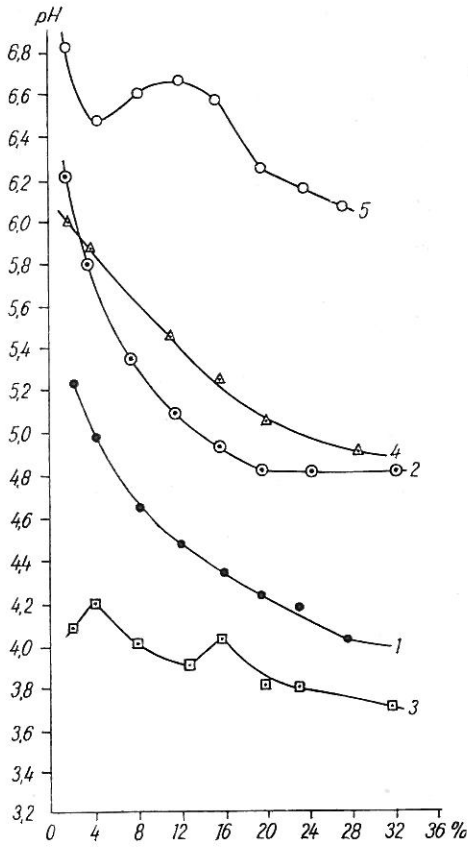
Értékelés

A következő érdekes megállapítások tehetők az agyagszuszpenziókkal végzett látszólagos pH mérés tanulmányozása alapján.

A látszólagos pH értékeket a szuszpenzió töménységének függvényében ábrázoltuk és savas közegben jellemző görbéket kaptunk mind a kaolinit, mind a bentonit esetében (1. ábra 1,2 görbe). Az illit agyagásványnál a görbe alakja élesen különbözik az előbbiektől és egyenetlen alakú (1. ábra 3. görbe). Úgy találtuk, hogy a görbék hasonló formát vesznek fel, függetlenül attól a tényről, hogy a szuszpenzióban, vagy a velük egyensúlyban levő folyadékban ábrázoltuk a koncentráció és a pH változásának függvényét (vesd össze az 1. és 2. ábrát).

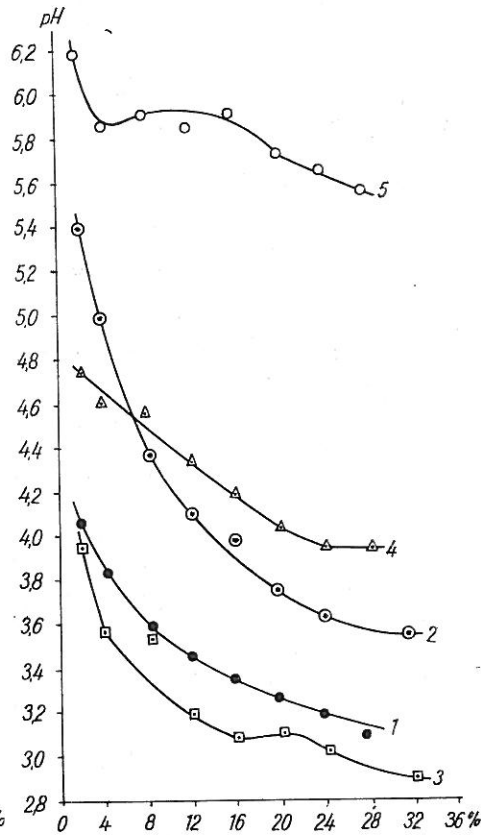
Az Aligarh és Ata farmról származó talajok görbéinek természetét összehasonlítva látható, hogy az Aligarh talaj az, amely nagyobb arányban tartalmaz illitet és kaolinitet. Egészen más lefutású görbét mutat, mint az Ata farmról származó talaj, ahol a pH értékek változása egyenletes (1. ábra 4, 5. görbe).

A lúgos közegben lefolytatott vizsgálatok hasonló tulajdonságokat mutattak ki, mindkét rétegben, mint amelyeket a savas közegben találtunk (3. és 4. ábra 1, 2, 3, 4, 5. görbe). Megfigyelhető a koncentráció növekedésével a pH növekedése és itt a görbék alakja a szuszpenzióban meglévő kettős réteg-



1. ábra

A pH változása egyensúlyi oldatban (felső szint) savas közegben.

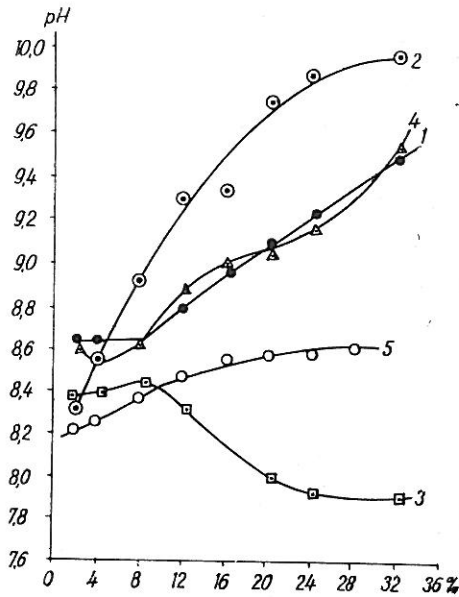


2. ábra

pH változás a szuszpenzióban (alsó szint) savas közegben.

Vízszintes tengely: hidrogén agyagkoncentráció % 1. Bentonit, 2. Kaolin, 3. Illit, 4. Ata farm talaj, 5. Aligarh farm talaj

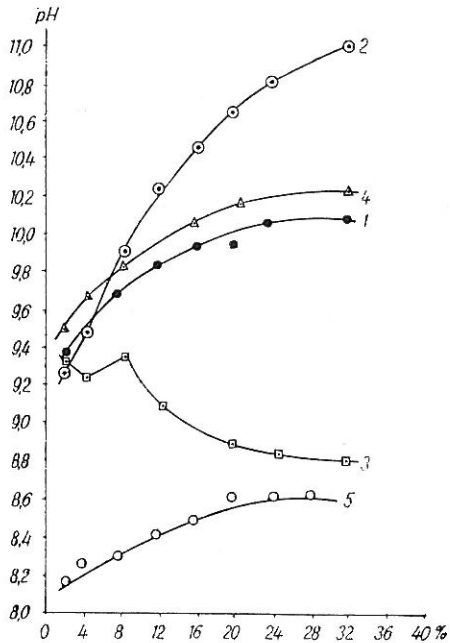
nél a hydroxil ionok adszorpciójának határát megmutatja. Az illit ásvány tulajdonságai lúgos közegben mérve teljesen különböznek a savanyú közegben mért tulajdonságoktól, ez az ellentét valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a nátriumillit mintában nincsenek egyensúlyi feltételek (a kicserélhető kationok mennyisége valószínűleg nem éri el a maximum értékét, bár az ásványt 1 hétig tartottuk a lúggal érintkezésben).



3. ábra

pH változása egyensúlyi oldatban (felső szint) lúgos közegben.

Vízszintes tengely: hidrogén agyagkoncentráció %/0. 1—5. lásd 1. ábra.



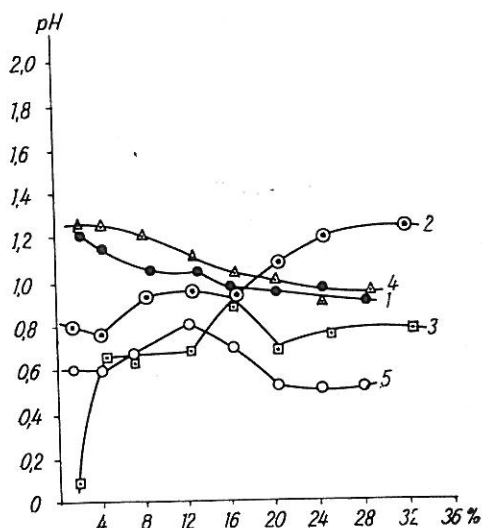
4. ábra

pH változás szuszpenzióban (alsó szint) lúgos közegben.

Vízszintes tengely: hidrogén agyagkoncentráció %/0. 1—5. lásd 1. ábra.

A két rétegben mért látszólagos pH különbségek közti összefüggés érdekes formája arra mutat, hogy az alkalmas a különböző agyagásványok jellemzésére. Az 1. táblázatból látható, hogy ennek a különbségnek a nagyságrendje a következő: savanyú közegben: bentonit (1,20) > kaolinit (0,78) > illit (0,10). Ha ezt a nagyságrendet indexként vesszük a különböző agyagásványok esetében vagy a talajokban (amelyek ezeknek az ásványoknak és más szervesanyagoknak kombinációi), ennek a tulajdonságnak a segítségével azok jellemezhetővé válnak. Eredményeink az Aligarh és Ata farm talajaival teljesen alátámasztják ezt az álláspontot. Az Ata farm talaja, amely duzzadóképes és ennek megfelelően nagy arányban tartalmaz montmorillonitot, jóval magasabb értéket kapott (1,77), mint az Aligarh talaj (0,50), amely legnagyobb mértékben illitet és kaolinitot foglal magába. Lúgos közegben a pH különbségek szintén mutatják ezt a hatást néhány szélső eset kivételével, amelynek adatai nem alkalmasak hasznos felvilágosításokra.

Annak bizonyítására, hogy a látszólagos pH különbségek a szuszpenzió két rétegében biztosan mutatják az agyagásványok különbözőségét, grafikonban ábrázoltuk a két réteg pH különbségeit a koncentráció függvényében, savanyú közeg esetében (5. ábra 1, 2, 3, 4, 5. görbe). A görbékről látható, hogy a bentonit esetében szabályos esés, a kaolin esetében pedig a görbe szabályos növekedése figyelhető meg. Az illit görbéje is emelkedik, azonban egy bizonyos koncentráció elérése után lefelé fordul. Amikor a 3 görbét összehasonlítjuk az Aligarh és Ata farm talajainak görbéivel, a két rétegben levő pH különbségeknek a talajok jellemzésére való felhasználása magától értetődővé válik.



5. ábra

A pH különbség változása a koncentráció növekedésének függvényében savas közegben. Függőleges tengely: pH különbség a felső és alsó rétegben. 1—5. lásd 1. ábra.

azt az álláspontot, hogy a Pallmann-effektus sikeresen használható fel arra, hogy különböző agyagásványok jelenlétét jelezze bármely talajmintában.

Érkezett: 1962. december 20.

Összefoglalás

Megkíséreltük a Pallmann-hatás felhasználását mint egy lehetséges eszközt az agyagásványok megkülönböztetésére. A méréseket mind savanyú, mind lúgos közegben elvégeztük.

Az egyensúlyi oldat és a szuszpenzió pH különbségei a megfelelő agyagkoncentrációknál a következő törvényszerűséget adták: montmorillonit > kaolinit > illit. Amikor a pH különbségeket a koncentráció függvényében ábráztuk, egyenes csökkenést mutattak a bentonit esetében, míg a kaolinitnél fokozatos emelkedés volt megfigyelhető. Nem találtunk ilyen törvényszerűséget az illit ásvány tanulmányozásakor. Azok a kísérletek, amelyeket a túlnyomóan montmorillonitot tartalmazó Ata farm és amelyeket az illitet és kaolinitet tartalmazó nem duzzadó Aligarh farm talajával folytattunk, megerősítik

Irodalom

- [1] BRUN, DE, H.: Thesis. Utrecht. 1938; Rec. Trav. Chim. **61**. 12. 1942.
- [2] LAAR, VAN, J. A. W.: Nem közölve.
- [3] LOOSJES, R.: Thesis. Utrecht. 1942.
- [4] MITRA, R. P.: Indian Soc. Soil Sci. Bull. No. 4. 41. 1942.
- [5] PALLMANN, H.: Die Wasserstoffaktivität in Dispersionen und kolloiddispersen Systemen. Kolloidchem. Beih. **30**. 334—405. 1930.
- [6] WIEGNER, G.: Kolloid-Z. **51**. 49. 1930.
- [7] WIEGNER, G. & PALLMANN, H.: Über Wasserstoff- und Hydroxyl-schwarmionen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultramikronen. Z. PflErnähr. Düng. A **16**. 1—57. 1930.

Применение эффекта Пальмана для разделения глинистых минералов в почве

Й. П. СИНГАЛ и В. У. МАЛИК

Институт химии Университета Мослим, Алигарх (Индия)

Резюме

Авторы применяли эффект Пальмана для разделения глинистых минералов в почве. Измерения проводились в кислых и щелочных средах. Положительные результаты получили только в первом случае. Различные величины рН равновесной жидкости

и суспензии показывает следующую закономерность при соответствующих концентрациях глинистых минералов: монтмориллонит > каолинит > иллит. При изображении различных величин рН в зависимости от концентрации наблюдалось равномерное снижение в случае бентонита и постепенное увеличение у каолинита. При изучении иллита такой закономерности не наблюдалось.

Опыты проведенные с почвами из Ата фарм, содержащими главным образом монтмориллонит и с почвами (ненабухающими) из Алигарх фарм, содержащими иллит и каолинит, подтвердили возможность успешного применения эффекта Пальмана при разделении глинистых минералов в почвах.

Табл. 1. рН двух слоев глинистой суспензии в кислой и щелочной средах. (1) Образец почвы или глины. (2) Кислая среда. (3) Щелочная среда. (4) рН верхнего слоя. (5) рН нижнего слоя. (6) Разница величин рН двух слоев.

Табл. 2. Влияние концентраций на величины рН различных слоев разных образцов глин. (1) Образец почвы или глины. (2) Среда а) кислая. (3) Разницы в величинах рН двух слоев в зависимости от различных концентраций глин.

Рис. 1. Изменение рН в равновесной жидкости (верхний слой) в кислой среде. На абсциссе: концентрация глины, насыщенной ионами водорода в %. 1. Bentonit. 2. Kaolin. 3. Illit. 4. Почва из Ата фарм. 5. Почва из Алигарх фарм.

Рис. 2. Изменение рН суспензии (нижний слой) в кислой среде. На абсциссе: концентрация глины, насыщенной водородом в %.

Рис. 3. Изменение рН в равновесной жидкости (верхний слой) в щелочной среде. На абсциссе: концентрация насыщенной водородом в %.

Рис. 4. Изменение рН в суспензии (нижний слой) в щелочной среде. На абсциссе: концентрация глины насыщенной водородом в %.

Рис. 5. Изменение величин рН в зависимости от концентраций глин. На ординате: различные величины рН верхних и нижних слоев. На абсциссе: концентрации глин насыщенных водородом в %.

On the Use of Pallmann Effect for Distinguishing Soil-Clay Minerals

J. P. SINGHAL and W. U. MALIK

Muslim University, Aligarh (India)

Summary

Attempt has been made to use Pallman effect as a possible guide for distinguishing clay minerals. Measurements were carried out both in the acidic and alkaline media. But only in the former case, useful information was made available. The pH difference of the equilibrium liquid and the suspension for a particular clay concentration was found to follow the order montmorillonite > kaolinite > illite. The pH differences when plotted against concentration showed a uniform decrease in the case of bentonite while a gradual rise was observed in the case of kaolin. No such regularity could be observed in the case of the mineral kaolin. No such regularity could be observed in the case of the mineral illite. Experiments performed with Ata farm soil (predominantly montmorillonite) and non-swelling Aligarh soil (containing illite and kaolin) support the view point that Pallmann effect can be usefully employed in showing the presence of different clay minerals in various soil samples.

Table 1. pH variations in the two layers of clay suspensions (20%) in the acidic and alkaline media. (1) Soil or clay sample. (2) Acidic medium. (3) Alkaline medium. (4) pH, upper layer. (5) pH, lower. (6) Difference in pH between the two layers.

Table 2. Influence of concentration on the pH difference in the two layers for different clay samples. (1) Soil or clay sample. (2) Medium. a/acidic. (3) pH difference between the upper and lower layers for clay concentration of the order below.

Fig. 1. pH variations in equilibrium liquid (upper layer) in acidic medium. 1. Bentonite. 2. Kaolin. 3. Illite. 4. Ata farm soil. 5. Aligarh soil. Ordinate: H-clay concentration, %.

Fig. 2. pH variations in the suspension (lower layer) in acidic medium. 1—5 and ordinate: see fig. 1.

Fig. 3. pH variations in equilibrium liquid (upper layer); alkaline medium. 1—5 and ordinate: see fig. 1.

Fig. 4. pH variations in suspension (lower layer) in alkaline medium. 1—5 and ordinate: see fig. 1.

Fig. 5. Variations in pH difference with rise in concentration in acidic medium. 1—5 and ordinate: see fig. 1. Abscisse: pH difference (upper and lower layer).