

Huminsav és montmorillonit kölcsönhatása: adszorpció és/vagy koaggregáció

TOMBÁ CZ ETELKA, GILDE MÁRIA, ÁBRAHÁM IMRE és SZÁNTÓ FERENC

József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, Szeged

A természetben együtt, egymás mellett és egymással kölcsönhatásban fordulnak elő az agyagásványok és a humuszanyagok. A huminsavak és humátok, valamint az agyagásványok közötti kölcsönhatás leírására az irodalomban csakis kvalitatív, vagy legjobb esetben szemikvantitatív — és egymásnak gyakran ellentmondó — adatok találhatók.

Az *anionos polielektrolitok kölcsönhatásánál* a főként negatív felületi töltésű agyagásvány-részecskék inkább taszítják, mint vonzzák a polianionokat, amikor anionos csoportjaik disszociált állapotúak. MORTLAND (1970) szerint az anionos vegyületek adszorpciója kismértékű, ha egyáltalán létrejön. Ma már nem vitatott e kölcsönhatás létrejötte, azonban az még nem teljesen ismert, hogy hol és hogyan kapcsolódnak a negatívan töltött molekulák az agyagfelületekhez (THENG, 1979).

A negatív töltésű polimerek (polianionok) adszorpciója nagymértékben függ azoktól a faktoroktól, amelyek a polianionok felületi töltését befolyásolják (THENG, 1979), így a funkciós csoportok minőségétől, a közeg pH-jától és semleges elektrolittartalmától. A pH csökkenésével a disszociáció visszaszorul, a semleges elektrolitok pedig töltésárnyékoló hatást fejtenek ki. Ilyen feltételek mellett egyrészt a lánc összegombolyodása növekszik, másrészt csökken az elektrosztatikus taszítás a polimermolekula és az agyagfelület között. Ennek hatására az adszorpció növekszik. Ellenkező esetben (lúgos pH, kis elektrolitkoncentráció) nem mutatható ki megkötődés.

Az agyagfelületeken az anionok szempontjából aktív helyek főleg a kristályéleken vannak, és ezeket az $Al \cdot OH$ -kal vagy protonált formájukkal az $Al \cdot OH_2^+$ -kal azonosíthatjuk (THENG, 1979). A polianionok kölcsönhatásba léphetnek továbbá az agyagok külső bázislapjain levő kicserélhető, elsősorban többvegyértékű kationokkal.

A *kötési mechanizmusok*, amelyeket GREENLAND (1971), MORTLAND (1970) és THENG (1979) tárgyalnak, felsorolásszerűen a következők lehetnek:

Elsődleges kölcsönhatások: Asszociáció a kicserélhető kationokkal vízhídon át vagy közvetlen ion-dipol kölcsönhatás révén: anioncsere és ligandcsere.

Másodlagos kölcsönhatások: Hidrogénkötés, illetve van der Waals-kölcsönhatás

Indirekt kölcsönhatások: Entrópia-effektus.

A *humuszanyagok* általános tulajdonságai (SCHNITZER és KHAN, 1972, 1978; THENG, 1979): a viszonylagos biológiai stabilitás, hasonlóság a fizikai-kémiai

tulajdonságokban, sárga—barna és barna—fekete szín, savasság, polidiszperzitás, nagy molekulatömeg, távoli szerkezeti rendezettség hiánya, komplexképző hajlam (különösen az átmeneti fémek ionjaival).

A huminsavak különböző erősségű savas funkciós csoportokat tartalmaznak: általában a nagyobb disszociációállandójú ($pK = 3 - 4$ (GIESEKING, 1975)) közepesen erős savas karboxil- és a kis disszociációállandójú ($pK = 9 - 10$ (PERDUE, 1978)) gyenge savas fenolos hidroxilcsoportokat különböztetik meg. A funkciós csoportok molekuláris környezetétől függően igen változatos savas disszociációs viszonyok alakulhatnak ki (ARAI és KUMADA, 1977; GIESEKING, 1975).

A humuszanyag—agyagásvány komplexek kialakulásánál ugyanazok a már fentebb említett kötéstípusok jöhetnek létre, mint a polianionoknál. Az agyagásványok közül ilyen vonatkozásban elsősorban a montmorillonitot vizsgálták. A montmorillonit—huminsav kölcsönhatásnál lényeges szerepet játszanak a kicserélhető kationok. Egyébként azonos körülmények esetén a montmorillonit felületén levő kationok vegyértékének növekedésével a humin- és fulvosavak adszorpciója növekszik (KODAMA és SCHNITZER, 1968; SCHNITZER és KHAN, 1972; THENG, 1976, 1979). A kölcsönhatás jellemzésére az irodalomban Langmuir-típusú és lineáris (GILES et al., (1974a,b) oldatadszorpciós izotermaosztályozása szerint L, illetve C osztályba sorolható) izotermákat közölnek. THENG és SCHARPENSEEL (1975) szerint azért alakulnak ki lineáris izotermák, mert a fulvosavmolekulák behatolnak az agyag—víz rendszer kristályok közötti vagy damainen belüli pórusaiba. EVANS és RUSSEL (1959) szerint a huminsav több rétegben adszorbeálódik a felületen.

Eltérő nézetek alakultak ki arról, hogy létrejön-e adszorpció az interlamelláris térben a humin—, illetve fulvosav—montmorillonit rendszereknél. $pH = 7$ -nél nem sikerült kimutatni az interkalációs komplexek kialakulását (EVANS és RUSSEL, 1959; SCHNITZER és KHAN, 1972; TAN és MCCREERY, 1975; THENG és SCHARPENSEEL, 1975; THENG, 1976). $pH < 4$ -nél viszont a visszaszorult disszociációjú savmolekulák, elsősorban a kis molekulatömegűek, be tudnak hatolni a rácssíkok közti térbe, miközben a rácssíkok közötti távolság megnő (MARTIN MARTINEZ és PEREZ RODRIGUEZ, 1969; SCHNITZER és KODAMA, 1966; SCHNITZER és KHAN, 1972). TAN és MCCREERY (1975) alacsony pH -n sem tudtak kimutatni interkalációt, amit a huminsav-molekula túl nagy méretével, azaz sztérikus gátlással magyaráztak.

A semleges elektrolitok hatását ritkán vizsgálják, noha a pH -hatás tanulmányozásánál az elektrolitok jelenléte elkerülhetetlen. Így pl. a kívánt pH beállítása sósavval vagy pufferekkel történik és a közeg pH -jának hatása egyidejűleg, elválaszthatatlanul a keletkező vagy bevitt semleges elektrolitok hatásával együtt mutatkozik meg. RASHID és munkatársai (1972) megállapították, hogy elektrolitok jelenlétében lényegesen növekszik az adszorpció. Ezt úgy magyarázták, hogy a huminsav—agyagásvány kölcsönhatás tulajdonképpen elektromos kettős réteggel bíró részecskék kölcsönhatása. Elektrolitok hatására beszűkülnek a kettős rétegek, ezért csökken a részecskék közötti taszítás és fizikai adszorpció jön létre.

Jelen munkánkban vizsgáltuk a montmorillonit—huminsav kölcsönhatás függését a közeg pH -jától és elektrolitkoncentrációjától. E két tényező hatását — az irodalomban eddig közöltektől eltérően — sikerült egymástól elkülönítve tanulmányozni bizonyos szélső pH -értékeknél. Mind montmorillonitból, mind huminsavból előállíthatók monokationos hidrogén- és nátriumformák. Így megvalósíthatók a savas

(H-montmorillonit—huminsav) és az enyhén lúgos (Na-montmorillonit—Na-humát) pH-jú rendszerek, amelyek egyéb elektrolitot nem tartalmaznak. A különbségek egyértelműen csakis a pH hatásaként értelmezhetők. Ezekhez a rendszerekhez semleges elektrolitot adva az eltérésekből az elektrolit hatására következtethetünk az adott pH-kon. Ezen tényezők együttes hatását értelmeztük a huminsav és montmorillonit — körülményektől függő — felületi töltésének, illetve potenciáljának, valamint kölcsönhatási energiájuknak számolása alapján.

Vizsgálati anyagok és módszerek

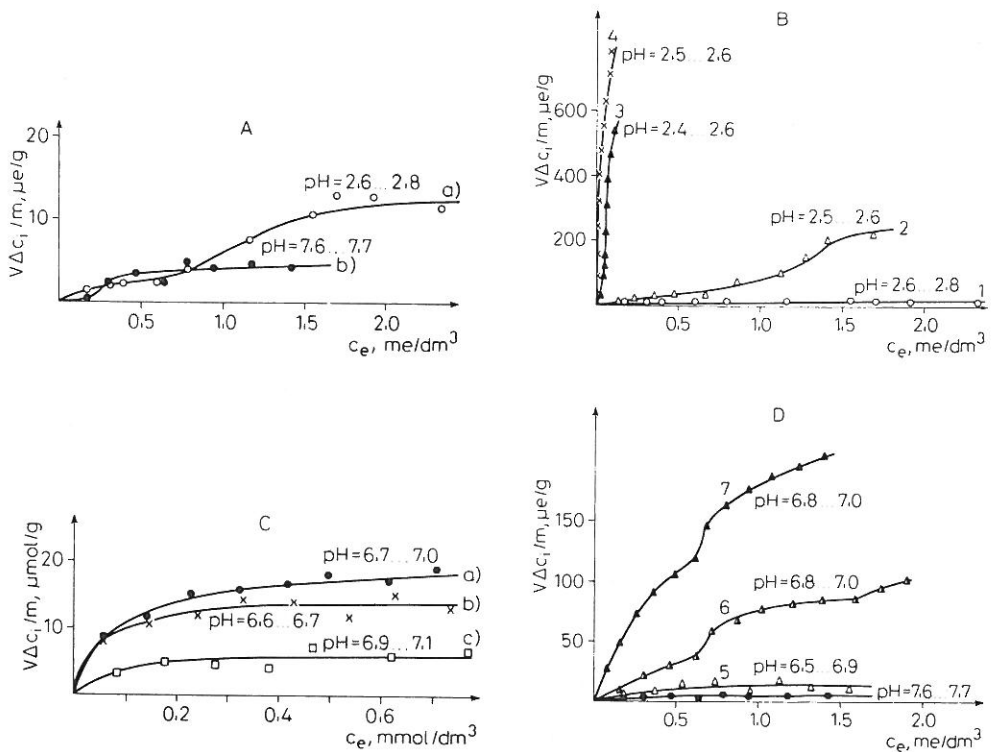
A montmorillonitot kuzmicei (Csehszlovákia) bentonitból nátrium-karbonátos peptizálást követő frakcionálással nyertük ki. A részecskeméret: $d \leq 1 \mu\text{m}$; a kationcsere-kapacitás: 0,80 me/g, amelyet ammóniás mikromódszerrel határoztunk meg. A H-montmorillonitot BARSHAD (1969) módszerével állítottuk elő. A többszöri ioncsere, a szuszpenzió kation-anion-kation cserélő oszlopokon történő átvezetése garantálja a H-montmorillonit szuszpenzió elektrolitmentességét. A párhuzamosan előállított anyagoknál a potenciometriás és konduktometriás sav-bázis titrálással meghatározott kicserélhető H_3O^+ -ion mennyisége $0,80 \pm 0,02$ me/g volt. A vizsgálatokhoz csak frissen előállított mintát használtunk. A Na-montmorillonitot a H-montmorillonit ekvivalens mennyiségű Na-hidroxiddal történő semlegesítésével állítottuk elő, amely így elektrolitmentes volt.

A huminsavat barnaszénből $0,1 \text{ mol/dm}^3$ töménységű Na-hidroxiddal nyertük ki. A szokásos módon (SCHNITZER és KHAN, 1972) tisztítottuk, majd nátrium-kloriddal kicsapva frakcionáltuk. A 10 és 15 g/100 cm^3 NaCl-koncentráció között kicsapódó részt — amely az anyagnak mintegy 12,5%-a volt — használtuk fel. A huminsav elemi összetétele: C-: 54,01%; O-: 34,86%; N-: 3,08%; H-: 4,32%; hamutartalma: 3,73%. Számátlag moláris tömege: $\bar{M}_n = 10\,600$, amelyet membrán-ozmometriás módszerrel a polielektrolitoknál szokásos extrapolációs módszerrel határoztunk meg (MORAWETZ, 1966). A potenciometriás és konduktometriás sav-bázis titrálások alapján számított ún. teljes aciditás — amely a molekulán levő negatív töltésű funkciós csoportok fajlagos mennyisége — 4,1 me/g. A konduktometriás és potenciometriás görbékből megállapítható, hogy két egymástól nagyságrendekkel különböző disszociációállandójú funkciós csoportot tartalmaz a vizsgált huminsav. Valószínűsíthető, hogy fenolos hidroxil- és karboxilcsoportok vannak jelen (ARAI és KUMADA, 1977; GIESEKING, 1975). Arányuk számításaink szerint pontosan 2,8 volt. A huminsav-oldatot ioncserével, a nátrium-humát oldatot pedig ekvivalens mennyiségű Na-hidroxiddal történő semlegesítéssel állítottuk elő.

Az adszorpciós vizsgálatokat mindig azonos körülmények között végeztük. A szuszpenziókoncentráció: $0,5 \text{ g/100 cm}^3$; a huminsav- és a Na-humátkoncentráció — amelyet a savas funkciós csoportokra vonatkoztatott ekvivalensekben adunk meg — a különböző sorozatokban 0...2 illetve 3 me/dm^3 értékig változott; a NaCl-koncentráció: 0, 10, 20, 50, 200, illetve 500 mmol/dm^3 ; az adszorpciós idő 2 nap volt. Az egyensúlyi huminsav-, illetve humátkoncentrációt preparatív ultracentrifugálás (10 000 RPM, 30 perc) után spektrofotometriásan 450 nm hullámhosszon extinkcióméréssel határoztuk meg. A kalibrációs görbéket minden esetben az adszorpciós körülményekkel azonosan huminsavval, illetve Na-humáttal, valamint ugyanazon NaCl-koncentrációnál határoztuk meg.

Vizsgálati eredmények

A H-montmorillonit—huminsav és Na-montmorillonit—Na-humát rendszerek adszorpciós izotermái az 1A. ábrán láthatók. Az ábrán feltüntetett egyensúlyi pH-k mindkét esetben 0, 2 érték belülről állandók, nem mutatnak monoton változást az adszorptívumok növekvő koncentrációjával. Az eredmény meglepő: noha a két rendszer között kb. 5 egységnyi a pH-különbség, ez az izotermák lefutásában nem mutatkozik meg, az izotermák egymást keresztezik. A savas rendszerre kapott adszorpciós többletek csak a nagyobb egyensúlyi koncentrációknál emelkedtek egyértelműen a semleges pH körüli rendszerre adódó értékek fölé. Hasonló eredményeket kaptunk más, eltérő molekulatömegű és teljes aciditású huminsav minták vizsgálatánál is. Az adszorpciós többletek mindegyik vizsgált rendszernél



1. ábra

Adszorpciós izotermák, szobahőmérsékleten. A. Elektrolitmentes közegben. a) Huminsav—H-montmorillonit, b) Na-humát—Na-montmorillonit. B. Huminsav—H-montmorillonit kölcsönhatás függése a semleges elektrolitkoncentrációtól. 1. 0; 2. 10; 3. 20; 4. pH-beállításnál keletkező 10...20 mmol/dm³ NaCl-koncentrációnál. C. Na-szalicilát Na-montmorilloniton történő adszorpciójának függése a semleges elektrolitkoncentrációtól. a) 0; b) 200; c) 500 mmol/dm³ NaCl. D. Na-humát—Na-montmorillonit kölcsönhatás függése a semleges elektrolitkoncentrációtól. 5. 50; 6. 200; 7. 500 mmol/dm³ NaCl. Vízszintes tengely: Egyensúlyi koncentráció, me/dm³, ill. mmol/dm³. Függőleges tengely: Felületi többlet, μe/g, ill. μmol/g

rendkívül alacsony értékűek. Ezek az értékek azonban nagyságrendileg összemérhetők egyrészt a montmorillonit-részecskék élein levő $\text{Al} \cdot \text{OH}$, illetve $\text{Al} \cdot \text{OH}_2^+$ aktív helyek mennyiségével, amelyek 500...100 nm nagyságú részecskékkel számolva 12,5...62,6 $\mu\text{mol/g}$ nagyságúak; másrészt az irodalomban közölt anioncserekapacitás értékekkel, amelyek pH=3-on 12,5 $\mu\text{e/g}$, illetve pH=7-en 2 $\mu\text{e/g}$ nagyságúak Wyoming bentonitból kinyert montmorillonitra (GREENLAND és MOTT, 1978).

A *szorpciós izoterma* meghatározását a montmorillonit—huminsav kölcsönhatás pH-függésének tanulmányozásánál szokásos módon (SCHNITZER és KODAMA, 1966; SCHNITZER és KHAN, 1972, 1978) a pH sósavval történő beállításával is elvégeztük (lásd az 1B. ábrát). Az 1. és 4. izoterma között rendkívül nagy a különbség, noha a pH gyakorlatilag ugyanaz. Kérdés, hogy egy látszólag jelentéktelen eltérés a kísérleti körülményekben, vagyis a NaCl hiánya (1. görbe), illetve a pH beállításnál keletkező viszonylag kis mennyiségű (10...20 mmol/dm^3) NaCl (4. görbe) okozhat-e ilyen nagymértékű eltérést.

Ennek tisztázására a továbbiakban vizsgáltuk állandó pH-n az elektrolit hatását. A H-montmorillonit—huminsav rendszerek szorpciós izotermáit 10 illetve 20 mmol/dm^3 állandó NaCl-koncentrációnál is meghatároztuk (1B. ábra 2. és 3. görbe). Az ábra egyértelműen mutatja, hogy ilyen alacsony pH-nál a kis mennyiségű elektrolitnak rendkívül nagy hatása van. A H-montmorillonit és a huminsav disszociációjából eredő savas pH — a vizsgált koncentrációtartományban 2,5...2,8 — a NaCl hatására gyakorlatilag nem változik. A kölcsönhatás ugyanakkor nagymértékben megnő, és a 20 mmol/dm^3 NaCl-koncentráció esetén meghatározott izoterma (3. görbe) nagyon jól megközelíti a pH-beállítással kapott, kb. ugyanolyan NaCl-koncentrációjú izotermát (4. görbe). A kísérleti munka során feltűnő volt a rendszerek stabilitása, azaz a pH-beállításnál néhány tized eltérés (pl. a pH lecsökkenése 2,5...2,6-ról 2,1...2,3-ra) minden esetben nulla egyensúlyi koncentrációt eredményezett. Növekvő pH-értékek esetén (pH=3,0...3,3) viszont jelentősen növekedtek az egyensúlyi koncentrációk.

A Na-montmorillonit—Na-humát rendszereknél a pH-beállításakor, a H-montmorillonit—huminsav rendszereknél pedig a NaCl adagolásakor (vagyis mindkét esetben a NaCl hatására) a szuszpenziók szembetűnően zavarosabbá és lényegesen viszkózusabbá váltak, és néhány órán belül éles határfelülettel ülepedtek. Hasonló viselkedést figyelhetünk meg a montmorillonitszuszpenzió koagulálásánál.

Az elektrolithatást vizsgáltuk a semleges pH körüli Na-montmorillonit—Na-humát rendszereknél is (lásd az 1D. ábrát). Az elektrolit hatására lényegesen növekszenek az „adszorpciós többletek” (kb. egy nagyságrend a különbség) ennél a pH-nál is.

Összehasonlításként — tekintettel arra, hogy a humuszanyagok „építőkövei” különféle aromás oxikarbonsavak (SCHNITZER és KHAN, 1972, 1978) — egy egyszerű aromás oxikarbonsav, a szalicilsav nátriumsójának adszorpcióját is megvizsgáltuk Na-montmorilloniton (lásd az 1C. ábrát). A NaCl-koncentráció növekedésével csökkennek az adszorpciós többletek, azaz a nagymolekulájú humátok adszorpciójánál tapasztaltakkal ellentétes irányú a változás. ESPINASSE és SIFFERT (1979) ugyanilyen ellentétes tendenciájú eredményeket közöl egy kismolekulájú (acetamid),

illetve egy makromolekuláris (poliakrilamid) anyag Na-montmorilloniton történő adszorpciójának elektrolitfüggéséről.

A semleges pH körüli és a savas pH-kon kapott eredményeket összehasonlítva szembevetendő, hogy lényegesen nagyobb NaCl-koncentráció szükséges a magasabb pH-jú rendszereknél ugyanolyan nagyságú adszorpció többlet eléréséhez.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a kölcsönhatásnál a pH szerepe csakis az elektrolitok hatásával együttesen íté lhető meg. A rendszerek érzékenysége az elektrolitkoncentráció és a pH változására mindenképpen a huminsav nagy molekulatömegével és a molekula disszociábilis funkciók csoportjaival, röviden a huminsavak polielektrolit jellegével kapcsolatos. A polielektrolitok funkciók csoportjainak disszociációját befolyásoló faktorok (pH és semleges elektrolitkoncentráció) alapvetően meghatározzák a kölcsönhatást is. Ahhoz, hogy a huminsav—montmorillonit kölcsönhatás függését a pH-tól és az elektrolitkoncentrációtól magyarázni tudjuk, először a résztvevő komponensek felületi elektromos tulajdonságainak ezen tényezők hatására bekövetkező megváltozását kell tisztázni.

Vizsgálati eredmények értékelése

Vizes rendszerekben a liofób kolloidok viselkedését a felületükön kialakult, az elektrolit minőségétől és koncentrációjától függő elektromos kettős réteg határozza meg. Ezt kvantitatíve a DLVO-elmélet írja le (VERWEY és OVERBEEK, 1948).

Az elmélet alkalmazhatósága szempontjából a montmorillonit a konstans felületi töltéssűrűségű és sík felületű részecskék tipikus esete. A lapok kettős rétegére jellemző Stern-potenciált a következő összefüggések alapján lehet megadni (VAN OLPHEN, 1963; VERWEY és OVERBEEK, 1948):

A felületi töltéssűrűséget (σ_0) a Stern-réteg (σ_{St}) és a diffúz réteg (σ_d) töltéssűrűsége kompenzálja:

$$\sigma_0 + \sigma_{St} + \sigma_d = 0, [\sigma] = C \text{ m}^{-2} \quad (1)$$

A felületi töltéssűrűség megadható (VERWEY és OVERBEEK, 1948):

$$\sigma_0 = (\varepsilon' / \delta_{St})(\psi_0 - \psi_{St}) \quad (2)$$

ahol:

δ_{St} = a Stern-réteg vastagsága, $\delta_{St} = 5 \cdot 10^{-10}$ m;

ε' = a permittivitás a kettős rétegben $\varepsilon' = 6 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}$ A · s/V · m;

ψ_0 = a felületi potenciál, $[\psi] = V$;

ψ_{St} = a Stern-potenciál.

A Stern réteg töltéssűrűsége:

$$\sigma_{St} = - \frac{N \cdot v \cdot e}{1 + (\varrho N_A / M \cdot c) \exp(-v \cdot e \cdot \psi_{St} + \phi) / kT} \quad (3)$$

ahol:

N = $10^{19}/\text{m}^2$, az adszorpció helyek száma egységnyi felületen;

ϕ = az ellenionok specifikus adszorpció potenciálja (számításainknál $\phi = 0$);

e = elemi töltés, $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$ C;

v = vegyérték;

N_A = Avogadro-szám, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ /mol

M = az oldószer moláris tömege, $M = 0,018$ kg/mol (víz esetén);

ρ = az oldószer sűrűsége, $\rho = 10^3$ kg/m³ (víz esetén);

c = az elektrolitkoncentráció, $[c]$ = ionok száma/m³.

A diffúzió réteg töltéssűrűsége:

$$\sigma_d = -(8 \varepsilon \cdot c \cdot kT)^{1/2} \sinh(v \cdot e \cdot \psi_{si}/2 kT) \quad (4)$$

ahol:

ε = a közeg permittivitása, $\varepsilon = 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}$ As/V/m (víz esetén);

k = a Boltzmann-állandó;

T = a hőmérséklet;

$kT = 4,04 \cdot 10^{-21}$ J.

A montmorillonit átlagos felületi töltéssűrűségét a kationcserélő kapacitás (CEC = $0,80 \cdot 10^{-3}$ e/g) és az elemi cella méretei (felülete: $F = 46,5 \cdot 10^{-20}$ m², tömege: $M = 720$ g/mol) alapján számoltuk:

$$\bar{\sigma}_0 = \bar{\zeta} \frac{e}{F} \quad (5)$$

Az átlagos kationsűrűség: $\bar{\zeta} = M \cdot \text{CEC}/2$, $\bar{\zeta} = 0,288$; $\sigma_0 = 0,098466$ C/m².

A számolt Stern-potenciálokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A montmorillonit-részecskék közötti kölcsönhatási energia (V_T), amely a szuszpenzió kolloidstabilitására jellemző, a van der Waals vonzási (V_A) és a részecskék közötti kettős réteg tasztítási (V_R) energiák összegeként adható meg.

Montmorillonit esetén a tasztítási energia távolságfüggvényének kiszámolására alkalmazható az ismert közelítő egyenlet (FREY, 1977; FREY és LAGALY, 1979):

$$V_R = \frac{64 c kT}{\kappa} \gamma^2 \exp(-2\kappa d), \quad [V_R] = \text{J/m}^2 \quad (6)$$

ahol:

$$\gamma = \frac{\exp(v \cdot e \cdot \psi_0/2kT) - 1}{\exp(v \cdot e \cdot \psi_0/2 kT) + 1};$$

$$\kappa = \left(\frac{2 c \cdot v^2 \cdot e^2}{\varepsilon kT} \right)^{1/2}; \quad [\kappa] = \text{m}^{-1};$$

d = távolság a felülettől, $[d] = \text{m}$.

A konkrét számításoknál a felületi potenciálok helyett a Stern-potenciálokkal számoltunk, a részecskék kölcsönhatása szempontjából ugyanis ez utóbbi a reális.

Két δ vastagságú sík-lap közötti vonzási energia egymástól $2d$ távolságra:

$$V_A = - \frac{A}{48 \pi} \left[\frac{1}{d^2} + \frac{1}{(d+\delta)^2} - \frac{2}{(d+\delta/2)^2} \right] \quad (7)$$

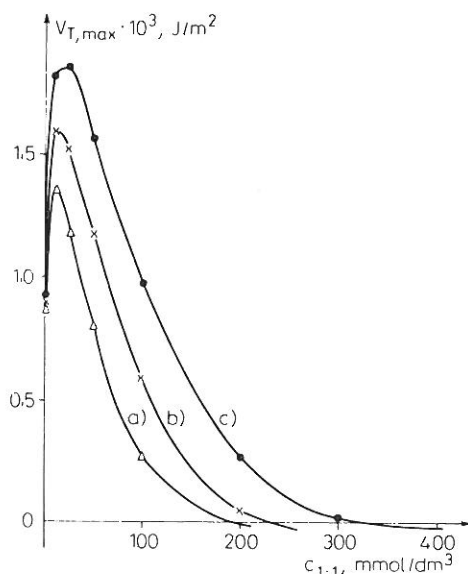
ahol:

δ = az elemi cella vastagsága kristálytani adatokból számolva, $\delta = 6,6 \cdot 10^{-10}$ m;

A = Hamaker-állandó, $[A] = \text{J}$.

Tekintettel a Hamaker-állandó bizonytalanságára, különböző értékekkel (FREY, 1977; FREY és LAGALY, 1979; VERWEY és OVERBEEK, 1948) ($5 \cdot 10^{-20}$, $1 \cdot 10^{-19}$,

$2 \cdot 10^{-19}$ J) számoltuk ki az eredő kölcsönhatási energia távolságfüggvényeit $d=0,1 \dots 5,0$ nm tartományban 1, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mmol/dm³ 1 : 1 elektrolitkoncentrációknál. Az eredő kölcsönhatási energiák maximumértékeit ($V_{T, \max}$) az elektrolitkoncentráció függvényében ábrázoltuk különböző Hamaker-állandók esetén (2. ábra).



2. ábra

A montmorillonit-részecskék közötti kölcsönhatási energia maximumának ($V_{T, \max}$) függése az 1 : 1 típusú elektrolit koncentrációjától ($c_{1:1}$) különböző Hamaker-állandóknál.

a) $A = 2 \cdot 10^{-19}$ J; b) $A = 10^{-19}$ J; c) $A = 5 \cdot 10^{-20}$ J.

A fenti elméleti összefüggések alkalmasak a montmorillonit felületi elektromos tulajdonságainak, a montmorillonitszuszpenzió körülményektől függő stabilitásának, koagulálásának kvantitatív leírására.

Nagyobb problémát jelent a kölcsönhatás másik komponense — a huminsav és humát — felületi tulajdonságainak kvantitatív leírása. Ilyen jellegű számítások a szakirodalomban nem ismeretesek. A humuszanyagok elektrolitokkal (elsősorban Na-, Ca-, Al-, Fe-, Cu-, Ni-, Zn-, Co-, Mn-sókkal) történő koaguláltatásáról számos szerzőre hivatkozva GIESEKING (1975) ír. Egy, két és három vegyértékű fémek kloridjaival, mint koagulátató elektrolitokkal, LING ONG és BISQUE (1968) által végzett részletes vizsgálatok szerint, a huminkolloidokra érvényes a Schulze—Hardy-szabály, a DLVO-elmélet és az ionrádiusz-hatás (liotróp sorok szabálya). A szerzők nem említik a pH hatását.

A humuszanyagok funkciós csoportjai közepesen és gyengén savasak, disszociációfokuk a pH-tól és a közeg elektrolitkoncentrációjától függ, így felületi töltésük negatív és változó (BOLT és BRUGGENWERT, 1978).

Kérdés, hogy a felületi töltéssűrűség, illetve potenciál változása a pH-val és az

elektrolitkoncentrációval kvantitatíve hogyan írható le. JAMES és PARKS (1982) vizes közegű kolloid rendszerek pH-tól és elektrolitkoncentrációtól függő felületi elektromos tulajdonságainak leírására javasolja az ún. ionizációs és komplexálási modellt, amelyet a továbbiakban felületi disszociációs modellnek nevezünk. A tárgyalt rendszerek elsősorban oxid-hidroszolok, de proteinekre is vonatkozik az elmélet. A felületi disszociációs modell alapelve, hogy a protolitikus disszociációs reakciókkal kialakult felületi töltést az ellenionok diffúz rétege kompenzálja. Matematikailag a modell egy szimultán egyenletrendszer, amely grafikusán vagy numerikusan megoldható. A következő összefüggéseket foglalja magában:

1. Egyenletek, amelyek leírják a termodinamikát, a sztöchiometriát és az elektrosztatikus kényszereket a felületen, a kompakt és a diffúz rétegekben: Egy-egy intrinsic egyensúlyi állandó kifejezés a felületi funkciók csoportok minden típusának minden lehetséges disszociációs egyensúlyára, amely magában foglalja a felületi potenciál vagy töltés hatását számításba vevő faktorokat.

A maximálisan elérhető felületi töltés korlátozása: $N_s = \Sigma$ (nem disszociált helyek, disszociált helyek száma), $[N_s] = \text{helyek száma/m}^2$

A felületi töltés (σ_0) definiálása, a disszociált felületi helyek mennyiségének függvényeként:

$$\sigma_0 = e N_A (\Gamma_{\text{BH}^+} - \Gamma_{\text{A}^-}) \quad (8)$$

ahol:

Γ_{BH^+} = a pozitív töltéshelyek felületi koncentrációja;

Γ_{A^-} = a negatív töltéshelyek felületi koncentrációja; $[\Gamma] = e/m^2$.

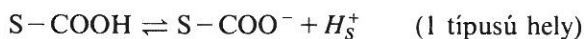
2. Az elektroneutralitás kényszere az egyszerű diffúz kettős rétegre (Gouy—Chapman-elmélet):

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (9)$$

3. Az elektromos kettős réteg leírása — a töltések és potenciálok közötti összefüggések — a választott modell (Gouy—Chapman vagy Stern) egyenleteivel. Az egyszerű diffúz kettős rétegekre;

$$\sigma_d = - (8 \epsilon \epsilon_0 k T)^{1/2} \sinh \left(\frac{v \cdot e \cdot \psi_0}{2 k T} \right) \quad (10)$$

A következőkben ezt a modellt alkalmaztuk a humuszanyagokra, ami a felületi elektromos tulajdonságaik pH és elektrolitkoncentráció függésének új, az irodalomban nem szereplő leírását jelenti. A modell alkalmazása szempontjából a huminsavak bifunkciós felületű anyagoknak tekinthetők. A bevezetőben említettük, hogy két eltérő erősségű savas funkciók csoportot (karboxilt és fenolos hidroxilt) tartalmaznak. Mennyiségük és intrinsic disszociációs állandójuk potenciometriás és konduktometriás titrálásokkal meghatározható. A funkciók csoportok disszociációjára felírható protolitikus folyamatok:



ahol: S = felület; H_s^+ = protonok a felületi rétegben.

A felületi réteg *H*-ion aktivitása ($\{H_S^+\}$) különbözik a közegfázis *H*-ion aktivitásától ($\{H^+\}$), mert a felület és az oldat között potenciálkülönbség (ψ_0) van, és ezért a *H*-ionok kémiai potenciálja a két fázisban különböző. Levezethető, hogy:

$$\{H_S^+\} = \{H^+\} \exp(-e \cdot \psi_0/kT) = \{H^+\} \exp(-y_0) \quad (11)$$

ahol: $y_0 = e \cdot \psi_0/kT$, a redukált potenciál.

Az intrinsic disszociációs állandók:

$$K_{a,1}^{\text{int}} = \frac{\{S-COO^-\}}{\{S-COOH\}} \{H_S^+\} = \frac{\{S-COO^-\}}{\{S-COOH\}} \{H^+\} \exp(-y_0) \quad (12)$$

$$K_{a,2}^{\text{int}} = \frac{\{S-O^-\}}{\{S-OH\}} \{H_S^+\} = \frac{\{S-O^-\}}{\{S-OH\}} \{H^+\} \exp(-y_0) \quad (13)$$

A különböző típusú helyek sűrűsége db/m² egységben kifejezve: $N_1 = 1$ típus, $N_2 = 2$ típus, és $N_S = N_1 + N_2$ az összes disszociábilis hely mennyisége.

Ha A = a teljes felület (m²/l dm³ kolloid oldat), és N_A = az Avogadro-szám, a következő egyenletek írhatók fel:

$$\frac{N_1}{N_A} \cdot A = \{S-COOH\} + \{S-COO^-\}; \quad \frac{N_2}{N_A} \cdot A = \{S-OH\} + \{S-O^-\}$$

és

$$\frac{N_S}{N_A} \cdot A = \{S-COOH\} + \{S-COO^-\} + \{S-OH\} + \{S-O^-\}.$$

A felületi töltéssűrűség (σ_0) negatív előjelű, a diffúz réteg töltéssűrűsége (σ_d) pedig pozitív. A disszociábilis helyek felületi koncentrációjával kifejezve:

$$|\sigma_0| = e \cdot N_A (\Gamma_{S-COO^-} + G_{S-O^-}) = \frac{e \cdot N_A}{A} (\{S-COO^-\} + \{S-O^-\}) \quad (14)$$

Definiálható egy felületi disszociációfok vagy felületi töltéshányad (α) amely kifejezi, hogy az összes disszocióra képes hely hányad része van disszociált állapotban:

$$\alpha = \frac{|\sigma_0|}{e \cdot N_S} = \frac{\frac{e \cdot N_A}{A} (\{S-COO^-\} + \{S-O^-\})}{\frac{e \cdot N_A}{A} (\{S-COOH\} + \{S-COO^-\} + \{S-OH\} + \{S-O^-\})} \quad (15)$$

Az intrinsic disszociációs állandókat figyelembe véve és az aktivitások helyett koncentrációkkal számolva, néhány egyszerű átalakítás után adódik:

$$\alpha = \frac{\frac{K_1^{\text{int}}}{[H^+]} \exp y_0 + \frac{[S-OH]}{[S-COOH]} \frac{K_2^{\text{int}}}{[H^+]} \exp y_0}{1 + \frac{K_1^{\text{int}}}{[H^+]} \exp y_0 + \frac{[S-OH]}{[S-COOH]} \left(1 + \frac{K_2^{\text{int}}}{[H^+]} \exp y_0\right)} \quad (16)$$

Ez az összefüggés nem használható, mert az $[S-OH]/[S-COOH]$ hányad az oldat pH-jától függően igen nagymértékben változik, tekintettel arra, hogy a K_1^{int} és K_2^{int} között több nagyságrend különbség van. Az 1 és 2 típusú helyek összes mennyisége — amely az anyagi minőség által meghatározott és mérhető — illetve ezek hányada azonban nem függ az oldat pH-jától, azaz:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{[S-OH] + [S-O^-]}{[S-COOH] + [S-COO^-]} \quad (17)$$

$$\frac{[S-OH]}{[S-COOH]} = \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{\frac{K_1^{int}}{[H^+]} \exp y_0 + 1}{\frac{K_2^{int}}{[H^+]} \exp y_0 + 1} \quad (18)$$

Ezt a kifejezést behelyettesítve:

$$\alpha = \frac{\frac{K_1^{int}}{[H^+]} \exp y_0 + \frac{N_2}{N_1} \left(\frac{K_1^{int}}{[H^+]} \exp y_0 + 1 \right) \left(\frac{K_2^{int}}{[H^+]} \exp y_0 + 1 \right)^{-1} \frac{K_2^{int}}{[H^+]} \exp y_0}{1 + \frac{K_1^{int}}{[H^+]} \exp y_0 + \frac{N_2}{N_1} \left(\frac{K_1^{int}}{[H^+]} \exp y_0 + 1 \right)} \quad (19)$$

összefüggés adódik, amely a felületi disszociációfok változását írja le a pH és a redukált felületi potenciál függvényében, adott K_1^{int} , K_2^{int} , N_S és N_2/N_1 esetén.

A felületi töltést a diffúz ellenionfelhő töltése kompenzálja, azaz a Gouy—Chapman-elméletet alkalmazva felírható a (9) és (10) egyenlet. A (10) egyenlet felhasználásával a diffúz rétegre az előzőekhez hasonló módon definiálható egy α' hányad. Az állandók behelyettesítése után az

$$\alpha' = \frac{|\sigma_d|}{e \cdot N_S} = \frac{0,1174}{e \cdot N_S} c^{1/2} \sinh(y_0/2) \quad (20)$$

összefüggés adódik, amely az elektrolitkoncentráció és a redukált potenciál függvényeként írja le a felületi disszociációfokot, adott N_S esetén. A felületen valójában az a disszociációs állapot valósul meg egy adott pH-n és elektrolitkoncentrációnál, amely mindkét feltételnek eleget tesz, azaz ha $\alpha = \alpha'$.

A szükséges konstansokat az alábbi — részletesen nem ismertetett — mérések alapján számoltuk. Az összes disszociációs hely sűrűségét (N_S) egyrészt a huminsav moláris tömegéből és szilárdanyag-sűrűségéből (planáris részecskegeometriát feltételezve) számolható részecske (TAN és MCCREERY, 1975), illetve fajlagos felületnek, másrészt a funkciós csoportok mért fajlagos mennyiségének ismeretében tudtuk számolni. Az N_2/N_1 arányt a potenciometriás titrálási görbék jól elkülönülő két lépcsőjének inflexiós pontjaihoz tartozó mennyiségekből számoltuk. Az intrinszc disszociációs állandókat különböző elektrolitkoncentrációknál meghatározott potenciometriás és konduktometriás titrálási görbék sorozatából elsődlegesen polimerlatexekre kidolgozott extrapolációs eljárás alapján határoztuk meg (JAMES és PARKS, 1982). A számításokat 2...9 pH és 1:1 típusú elektrolit 1...1000 mmol/dm³ koncentrációtartományában, a következő konstansokkal végeztük el: $N_S = 1,5 \cdot 10^{18}$ db/m²; $K_1^{int} = 1,26 \cdot 10^{-4}$; $N_2/N_1 = 2,8$; $K_2^{int} = 3,16 \cdot 10^{-9}$.

Az eredmény, azaz a huminsav—Na-humát felületi potenciáljának függése a közeg pH-jától és elektrolitkoncentrációjától a 3. ábrán látható. Szembetűnő, hogy nagymértékű a felületi potenciál változása mind a pH-val, mind az elektrolitkoncentrációval, továbbá, hogy a görbék kétlépcsősek. Ez utóbbi az egymástól mintegy 4 nagyságrenddel eltérő disszociációs állandók következménye. Az első lépcső a közepesen erős savas karboxilcsoport, a második pedig a gyengén savas fenolos hidroxilcsoport disszociációjának pH és elektrolitkoncentráció függését jelzi. Látható, hogy ugyanolyan nagyságú felületi potenciálok alakulhatnak ki alacsony pH-n és kisebb elektrolitkoncentrációnál, mint magasabb pH-n nagyobb elektrolitkoncentrációnál. A görbék szaggatott vonallal jelölt szakaszán az α és α' függvények kétszer metszték egymást, azaz az adott körülmények között (pl. pH = 2,5 és $c_{1:1} = 10$ mmol/dm³) két különböző felületi potenciál jellemzi a kérdéses rendszert a modell szerint. A valóságban ez lehetetlen. Ez a modell hibája. Ilyen körülmények között azonban a huminsav-oldat már igen labilisán viselkedik. Kísérleti tapasztalatunk, hogy kb. 1 g/100 cm³ koncentrációjú huminsav-oldatot még elektrolitmentes körülmények között sem lehet előállítani. Hígabb oldata (pl. pH = 2,3 . . . 2,5) azonban stabilis, csak kis mennyiségű NaCl hatására válik zavarossá, hasonlóan egy szol koagulálásához. Nagyon híg oldata (pH > 3) viszont még 10 . . . 50 mmol/dm³ koncentrációjú NaCl jelenlétében is stabilis marad. A felületi disszociációs modell alapján váltak érthetővé ezek a tapasztalatok.

Elektromos kettős réteggel stabilizált részecskéket tartalmazó rendszerek stabilitásához — egyébként adott feltételek mellett — a felületi potenciálnak egy bizonyos értéknél nagyobboknak kell lennie. Ahhoz, hogy a huminsav oldott állapotban maradjon, a funkciós csoportok disszociációjával kialakult felületi töltésnek, illetve potenciálnak is egy adott értéknél nagyobboknak kell lennie. Ha vagy a pH csökken, vagy az elektrolitkoncentráció nő, ebben a pH = 2 . . . 3 tartományban, viszonylag szűk koncentráció-intervallumokon belül valósulnak meg a stabilis, átmeneti és instabilis állapotok közötti átmenetek.

A kísérleti tapasztalatokkal való egyezés alapján úgy tűnik, hogy a felületi disszociációs modellel sikerült kvantitatíve is reálisan leírni a huminsav—Na-humát rendszerek felületi töltésének és potenciáljának változását a pH-val és az elektrolitkoncentrációval.

Összehasonlításként berajzoltuk különböző elektrolitkoncentrációknál a montmorillonitra adódó Stern-potenciálokat (3. ábrán kis nyilakkal jelezve). 50 mmol/dm³ 1 : 1 elektrolitkoncentrációig az első platóval csaknem megegyeznek, 100, illetve 200 mmol/dm³-nél kissé, 500 mmol/dm³-nél pedig jelentősen eltérnek a montmorillonitra vonatkozó Stern-potenciálok. A potenciáloknak ez a hasonlósága arra enged következtetni, hogy a huminsav stabilitása 6-nál alacsonyabb pH-nál hasonlóan alakul, mint a montmorillonitén az elektrolitkoncentráció változásával.

A stabilitásra jellemző kölcsönhatási energia számolásához foglalkozni kellett a huminsav-részecskék-, vagy -molekulák morfológiájával. Röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint a humin- ill. fulvosavak lényeges szerkezeti egységei a planáris aromás magokból felépülő rétegek (GIESEKING, 1975), illetve a kondenzált aromás gyűrűk töredezett hálózata (SCHNITZER és KHAN, 1972). Növekvő szénatomszámú hosszú alkiláncú ammónium-humát interkalációs komplexek röntgendiffrakciós vizsgálata alapján egyértelműnek bizonyult, hogy a humát eredetileg csakis réteges szerkezetű

lehet és az extrapolációval meghatározott rétegvastagság 0,465 nm (TOMBÁCZ et al., 1984). Ennek alapján ugyanazokkal, az előzőekben ismertetett összefüggésekkel számolhattuk a huminsav—Na-humát rendszer esetén is az eredő kölcsönhatási energiafüggvényeket, mint montmorillonitnál. A rétegvastagság $\delta=0,465$ nm, a

1. táblázat

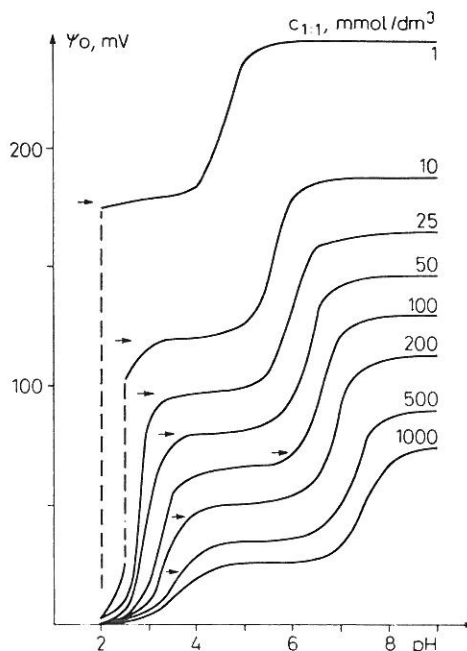
A montmorillonit Stern-potenciálja különböző 1 : 1 elektrolitkoncentrációknál

$c_{1:1}$ mmol/dm ³	ψ_{St} mV
1	177,2
10	119,7
25	96,7
50	79,7
100	62,1
200	44,7
300	34,7
400	24,9
500	21,8

2. táblázat

A felületi disszociációs modell alapján számolt felületi potenciálok

$c_{1:1}$ mmol/dm ³	(1) Felületi potenciál (ψ_o), mV	
	(2) huminsav pH < 5	(3) Na-humát pH > 8
1	180	241
10	120	184
25	96	161
50	80	145
100	65	126
200	50	110
500	35	89
1000	26	73

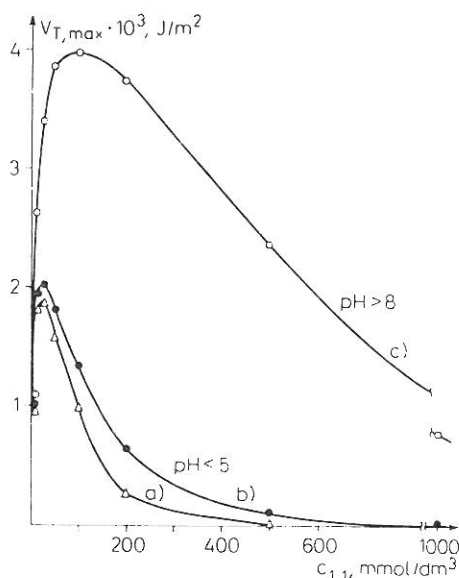


3. ábra

A huminsav—Na-humát rendszer felületi disszociációs modell alapján számolt felületi potenciáljának (ψ_o) függése a pH-tól, az 1 : 1 típusú elektrolit különböző koncentrációinál ($c_{1:1}$).

$$K_1^{int} = 1,26 \cdot 10^{-4}; K_2^{int} = 3,16 \cdot 10^{-9}; N_s = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ hely/m}^2; N_2/N_1 = 2,8$$

potenciálok pedig a felületi disszociációs modell alapján a 3. ábra platóihoz tartozó értékek (lásd a 2. táblázatot). A Hamaker-állandó bizonytalansága miatt szintén három különböző ($5 \cdot 10^{-20}$, $1 \cdot 10^{-19}$ és $2 \cdot 10^{-19}$ J) konstanssal végeztük el a kölcsönhatási energiák távolságfüggvényeinek számolását. Egy kiválasztott Hamaker-konstans ($A = 5 \cdot 10^{-20}$ J) esetén összehasonlítva a montmorillonit, huminsav és



4. ábra

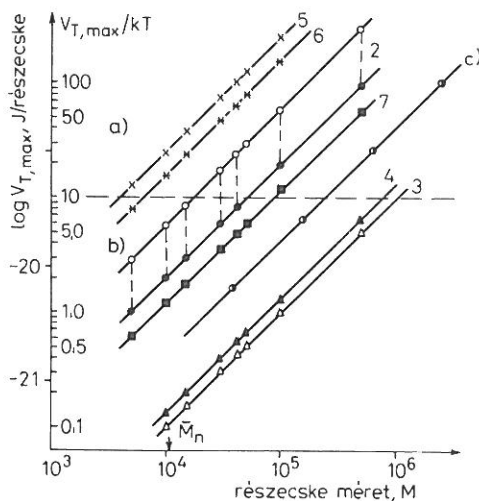
A montmorillonit, a huminsav és a Na-humát síklapok közötti kölcsönhatási energia maximumának ($V_{T,max}$) függése az 1:1 típusú elektrolit koncentrációjától ($c_{1,1}$). $A = 5 \cdot 10^{-20}$ J.

a) Montmorillonit—montmorillonit; b) Huminsav—huminsav; c) Na-humát—Na-humát

Na-humát rendszereket, a $V_{T,max}$ vs. 1:1 elektrolitkoncentráció-függvények a 4. ábrán láthatók. Az ábrából kitűnik, hogy a huminsav és a montmorillonit felületegységre vonatkoztatott kölcsönhatási energiái csak nagyon kevésbé térnek el, viszont a Na-humátra vonatkozó görbe lényegesen magasabban fut.

Azt, hogy az adott rendszer milyen körülmények között stabilis vagy instabilis, a részecskék kinetikus energiájának és kölcsönhatási energiájának, azaz a teljes részecskefelületre vonatkoztatott $V_{T,max}$ -értékeknek az összevetéséből lehet megítélni. Montmorillonitszuszpenziók koagulálásánál létrejöhetnek az él-lap kölcsönhatásban levő, ún. heterokoagulált vagy flokkulált ($pH < 6$), illetve a lap-lap aggregált szerkezetek (FREY, 1977; FREY és LAGALY, 1979; VAN OLPHEN, 1963). A lapok kettős rétegére jellemző Stern-potenciálokból számolt kölcsönhatási energiamaximumok alapján csakis akkor kapunk a kísérleti eredményekkel összevethető reális képet a szuszpenzió stabilitásáról, ha meggátoljuk az él-lap aggregációt (az élek áttöltése pl. polifoszfátokkal) (FREY és LAGALY, 1979; VAN OLPHEN, 1963). Ha ugyanis kialakulhat az él-lap aggregáció, a szuszpenzió lényegesen kisebb elektrolitkoncentrációknál koagulál, mint azt a $V_{T,max}$ -ok alapján várhatnánk. Az él-lap heterokoagulált

szerkezet kialakulása esetén FREY és LAGALY (1979) szerint 3...20 mmol/dm³ egyértékű elektrolit jelenlétében koagulál a szuszpenzió. Az általunk vizsgált montmorillonit kritikus koagulátató elektrolitkoncentrációja 15 mmol/dm³ NaCl. Lap-lap aggregált szerkezet kialakulása esetén a kritikus koagulátató elektrolitkoncentráció 200 mmol/dm³ (FREY és LAGALY, 1979). A 2. ábrán látható $A = 1 \cdot 10^{-19}$ J nagyságú Hamaker-állandóval számolt függvény szerint is hasonló stabilitás várható.



5. ábra

A különböző pH-jú és elektrolitkoncentrációjú rendszerek stabilitása a részecskeméret függvényében. (A 2—7. rendszereket lásd a 3. táblázatban). Vízszintes tengely: moláristömeg egységben kifejezett részecskeméret. Függőleges tengely: a részecskékre/molekulákra vonatkoztatott kölcsönhatási-energia maximumok logaritmus és kT -vel osztott értéke. a) stabilis; b) instabilis; c) montmorillonit

A fentiek alapján valószínű, hogy az adszorpciós méréseknél a montmorillonit koagulált a savas pH-tartományban, 10 és 20 mmol/dm³ NaCl-koncentrációknál, illetve a semleges pH körüli vizsgálatoknál a 200 és 500 mmol/dm³ NaCl-koncentrációknál. Kérdés azonban, hogy koagulálhat-e ilyen körülmények között a huminsav, illetve a Na-humát, azaz lehetséges-e az együttes koagulálás (koagregáció).

Mindenegyed adszorpciós izotermának megfelelő körülményre a felületi disszociációs modell alapján kiszámoltuk a felületi potenciálokat (a kritikus pH = 2...3,5 tartományban 0,1 pH-ként számoltuk ki a ψ_0 -értékeket 10, 20, 30 és 50 mmol/dm³ 1 : 1 elektrolitkoncentrációknál), majd a $V_{T,max}$ -értékeket. Tekintettel a huminsav heterodiszperzítésára és az átlag moláris tömeg 10 600-as értékére, 5000...500 000 moláris tömeg-tartományban kerestük azt a moláris tömegértéket, amelynél kisebb molekulák az adott körülmények között koagulálnak, azaz a molekulára (részecskére) vonatkoztatott $V_{T,max}/kT < 10...15$ (FREY, 1977; FREY és LAGALY, 1979; VERWEY és OVERBEEK, 1948). Az adszorpciós mérések, valamint a felületi disszociációs modell és a DLVO-elmélet alapján elvégzett számolások

eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. A részecske-részecske kölcsönhatási energiák moláris tömegegységben megadott részecskeméret függése az 5. ábrán látható. A H-montmorillonit — huminsav rendszerek esetén látható, hogy 10 mmol/dm³ NaCl-koncentrációnál a huminsav nagy része, 20 mmol/dm³-nél és a pH-beállítós rendszernél pedig teljes egésze koagulálhat. A Na-montmorillonit—Na-

3. táblázat

H-montmorillonit-huminsav (A), illetve Na-montmorillonit-Na-humát (B) kölcsönhatás

(1) Rend- szerek jele	(2) Adszorpció			(4) Felületi disszociációs modell			(7) Stabilitás
	pH	c_{NaCl} mmol/dm ³	(3) Adszorpció- kapacitás, μe/g	ψ_0 mV	(5) $\psi_0 = f(\text{pH}, c)$ függvény- jellege	(6) ψ_0 , mV (V_T szá- molásnál)	$V_{T, \text{max}} \cdot 10^3$, J/m ² ($A = 5 \cdot 10^{-20}$ J)
A. 2	2,5...2,6	10	100...230	26	b) élesen emelkedő	39	0,278
				39			
				108			
				8			
3	2,4...2,6	20	550	16,5	c) közepesen változó	13	0,014
				8			
4	a) pH-be- állítás 2,5...2,6	10 20	800	26 – 108	d) ugyanaz, mint a 2. sor	14	0,018
				11 – 17			
B. 5	6,5...6,9	50	15	132	e) enyhén emelkedő	137	3,571
				142			
				76			
				93			
6	6,8...7,0	200	80...100	45	c) közepesen változó	84,5	2,222
				50			
7	6,8...7,0	500	120...210	45	e) enyhén emelkedő	47,5	0,169
				50			

humát rendszerek esetén az 50 mmol/dm³ NaCl-koncentrációnál csak minimális a koagulálás valószínűsége, csak a legkisebb méretű részecskéket érintheti, 200 mmol/dm³-nél már egy kis mennyiség, 500 mmol/dm³-nél pedig a humát nagy része koagulálhat.

Nagyon érdekes összehasonlítani a két nagyjából azonos adszorpciós kapacitást mutató savas és semleges pH-jú rendszert (lásd az 1B. és 1D. ábrát):

$$\text{pH} = 2,5 \dots 2,6 \quad c_{\text{NaCl}} = 10 \text{ mmol/dm}^3 \text{ (2. görbe)}$$

$$\text{pH} = 6,8 \dots 7,0 \quad c_{\text{NaCl}} = 500 \text{ mmol/dm}^3 \text{ (7. görbe)}$$

Az 5. ábrán látható, hogy egymás mellett futnak e két egymástól nagyon eltérő körülmények között levő, de az adszorpció, valójában koagulálás szempontjából nagyjából azonosan viselkedő rendszerek stabilitását leíró függvények. Ezeknek a rendszereknek tehát, a modell-számítások szerint nagyjából azonosak a felületi elektromos tulajdonságai és a stabilitási viszonyai.

Ezek a következtetések az $5 \cdot 10^{-20}$ J nagyságú Hamaker-állandóval történt számítások alapján adódtak. A nagyobb ($1 \cdot 10^{-19}$, $2 \cdot 10^{-19}$ J) konstansokkal elvégezve a számításokat alacsonyabbak a $V_{T, \max}$ -értékek. A kölcsönhatási energia számolásoknál a huminsav térszerkezetére valószínűsített planáris struktúra bizonytalansága formái és numerikus hibát okozhat, amely azonban — véleményünk szerint — nem haladja meg a Hamaker-állandó választásából származó hiba nagyságát.

Összefoglalóan megállapítható, hogy elektrolitmentes körülmények között a huminsav, illetve a humát a montmorillonit-részecskék élein nagyon kis mennyiségben adszorbeálódik. Elektrolitot tartalmazó rendszerrel viszont, a pH és az elektrolit együttes hatására a komponensek felületi elektromos tulajdonságai nagymértékben változnak és az adszorpció mellett a montmorillonit, huminsav és humát körülményektől függő mértékű együttes koagulálása, koaggregációja is lejátszódik.

Összefoglalás

Jelen munkánkban vizsgáltuk a montmorillonit és egy barnaszénből kinyert huminsav kölcsönhatásának függését a pH-tól és semleges elektrolitkoncentrációtól. Az irodalomban eddig közöltektől eltérő módon sikerült e két faktor hatását elkülönítve tanulmányozni. A montmorillonitot és a huminsavat monokationos hidrogénformában állítottuk elő ioncserés eljárással. A monokationos nátriumformákat pedig a hidrogénformák ekvivalens mennyiségű NaOH-dal történő semlegesítésével készítettük el. Így olyan alacsony pH-jú (H-montmorillonit-huminsav) és enyhén lúgos pH-jú (Na-montmorillonit—Na-humát) rendszereket nyertünk, amelyek gyakorlatilag nem tartalmaznak semleges elektrolitot. Az adszorpciós mérések eredménye meglepő és részben ellentétes az irodalomban közöltekkel: bár a két rendszer pH-ja durván 5 egységgel eltér, az izotermák csaknem együttfutnak és az adszorbeált mennyiségek nagyon kicsik (max. $12 \mu\text{e/g}$, ill. $2,93 \text{ mg/g}$). Ezekhez a rendszerekhez semleges elektrolitot adva az elektrolithatást tudtuk tanulmányozni a két különböző pH-n. A savas rendszerrel már egy kis mennyiségű (10 és 20 mmol/dm^3) NaCl is nagymértékben megnöveli a huminsav—montmorillonit kölcsönhatást. Semleges pH körül a NaCl hatása enyhébb; lényegesen nagyobb NaCl-koncentráció szükséges a kölcsönhatás ugyanolyan mértékű növekedéséhez. A kölcsönhatásnál a pH szerepe csakis a semleges elektrolitok hatásával együttesen értékelhető.

A pH-tól és elektrolitkoncentrációtól függő felületi töltés és potenciál, valamint a huminsav, humát és montmorillonit kölcsönhatási energiáinak számítása alapján értelmeztük a vizsgált faktorok hatását.

A kísérletek és modellszámítások alapján megállapítottuk, hogy elektrolitmentes körülmények között a huminsav és a humát nagyon kis mennyiségben a montmorillonit-részecskék élein adszorbeálódik. Elektrolitot tartalmazó rendszer-

reknél azonban a felületi potenciálok olyan nagymértékben megváltoznak, hogy az adszorpció mellett — a körülményektől függő mértékben — a komponensek együttes koagulálása, koagregációja is lejátszódik.

Irodalom

- ARAI, S. & KUMADA, K., 1977. An interpretation of the conductometric titration curve of humic acid. *Geoderma*. **19**. 21—35.
- BARSHAD, I., 1969. Preparation of H-saturated montmorillonites. *Soil Sci.* **108**. 38—42.
- BOLT, G. H. & BRUGGENWERT, M. G. M., 1978. Soil chemistry. Part A. Basic elements. *Developments in soil science* Vol. 5A. Elsevier. Amsterdam.
- ESPINASSE, P. & SIFFERT, B., 1979. Acetamide and polyacrylamide adsorption onto clays. Influence of the exchangeable cation and the salinity of the medium. *Clays and Clay Min.* **27**. 279—284.
- EVANS, L. T. & RUSSEL, E. W., 1959. The adsorption of humic and fulvic acids by clays. *Soil Sci.* **10**. 119—132.
- FREY, E., 1977. Untersuchungen zur Kolloidchemie von Tonmineralen. Diss. München.
- FREY, E. & LAGALY, G., 1979. Selective coagulation in mixed colloidal suspensions. *J. Coll. Interface Sci.* **70**. 46—55.
- GIESEKING, J. E., 1975. *Soil components* Vol. 1. Organic components. Springer-Verlag. Berlin.
- GILES, C. H. et al., 1974. a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Coll. Interface Sci.* **47**. 755—765.
- GILES, C. H. et al., 1974. b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation. *J. Coll. Interface Sci.* **47**. 766—777.
- GREENLAND, D. J., 1971. Interaction between humic and fulvic acids and clays. *Soil Sci.* **111**. 34—41.
- GREENLAND, D. J. & MOTT, C. J. B. 1978. Surface of soil particles. Chapter 4. In: *The chemistry of soil constituents*. (Eds.: GREENLAND, D. J. & HAYES, M.) 321—353. Hillary. Birmingham.
- JAMES, R. O. & PARKS, G. A., 1982. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties. Chapter 2. In: *Surface and colloid science* **12**. (Ed.: MATIJEVIC, E.) 119—216. Plenum. New York.
- KODAMA, H. & SCHNITZER, M., 1968. Effects of interlayer cations on the adsorption of a soil humic compound by montmorillonite. *Soil Sci.* **106**. 73—74.
- LING, ONG, H. & BISQUE, R. E., 1968. Coagulation of humic colloids by metal ions. *Soil Sci.* **106**. 220—224.
- MARTIN MARTINEZ, F. & PEREZ RODRIGUEZ, J. L., 1969. Interlamellar adsorption of a black-earth humic acid on montmorillonite. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **124**. 52—57.
- MORAWETZ, H., 1966. *Macromolecules in solution*. High polymers 21. Interscience. New York.
- MORTLAND, M. M., 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Advanc. Agron.* **22**. 75—117.
- PERDUE, E. M., 1978. Solution thermochemistry of humic substances I. Acid-base equilibria of humic acid. *Geochim. cosmochim. Acta* **42**. 1351—1358.
- RASHID, M. A. et al., 1972. Interactions of a marine humic acid with clay minerals and a natural sediment. *Geoderma*. **8**. 11—27.
- SCHNITZER, M. & KODAMA, H., 1966. Montmorillonite: Effect of pH on its adsorption of a soil humic compound. *Science*. **153**. 70—71.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S. U., 1972. *Humic substances in the environment*. Dekker. New York.

- SCHNITZER, M. & KHAN, S. U., 1978. Soil organic matter. Developments in soil science 8. Elsevier. Amsterdam.
- TAN, K. H., & MCCREERY, R. A., 1975. Humic acid complex formation and intermicellar adsorption by bentonite. Proc. Int. Clay Conference. Mexico City. 629—641.
- THENG, B. K. G., 1976. Interaction between montmorillonite and fulvic acid. *Geoderma*. **15**, 243—251.
- THENG, B. K. G., 1979. Formation and properties of clay-polymer complexes. Developments in soil science 9. Elsevier. Amsterdam.
- THENG, B. K. G. & SCHARPENSEEL, H. W., 1975. The adsorption of ^{14}C -labelled humic acid by montmorillonite. Proc. Int. Clay Conference. Mexico City. 643—653.
- TOMBÁ CZ, E. et al., 1984. X-ray diffraction examination of intercalated alkyl-ammonium humate complexes. *Acta Phys. et Chem.* **30** (3—4). 159—164.
- VAN OLPHEN, H., 1963. An introduction to clay colloid chemistry. Interscience. New York.
- VERWEY, E. J. W. & OVERBEEK, J. TH. G., 1948. Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier. New York.

Érkezett: 1986. január 27.

Interaction of humic acid and montmorillonite: adsorption and/or coaggregation

E. TOMBÁ CZ, M. GILDE, I. ÁBRAHÁ M and F. SZÁ NTÓ

Department of Colloid Chemistry, József Attila University, Szeged (Hungary)

Summary

A study was made on the dependence of the interaction of montmorillonite with humic acid extracted from brown coal on the pH and the neutral electrolyte concentration. The effect of the two factors was successfully studied separately in a way different from those previously published in the literature. The montmorillonite and the humic acid were produced in monocationic hydrogen forms using an ion exchange procedure, while the monocationic sodium forms were produced by neutralizing the hydrogen forms with the equivalent quantity of NaOH. In this way, systems with low pH (H-montmorillonite-humic acid) and slightly alkaline pH (Na-montmorillonite—Na-humate) were obtained, which contained practically no neutral electrolytes. The results of the adsorption measurements were surprising and to some extent contradicted those published in the literature: although the pH of the two systems differed by roughly 5 units, the isotherms were almost coincident and the quantities adsorbed were very low (max. 12 $\mu\text{eq/g}$, or 2.93 mg/g). By adding neutral electrolytes to these systems it was possible to study the electrolyte effect at the two different pH values.

In the acidic system even a small quantity (10 or 20 mmol/dm³) of NaCl increased the humic acid-montmorillonite interaction to a very great extent. When the pH was approximately neutral, NaCl had a milder effect; a considerably greater NaCl concentration was necessary to produce such a large increase in the interaction. The role of pH in the interaction can only be evaluated together with the effect of neutral electrolytes.

The effect of the factors examined was interpreted on the basis of calculations of the surface charge and potential, which depend on the pH and electrolyte concentration, and of the interaction energies of humic acid, humate and montmorillonite.

The experiments and model calculations indicate that under electrolyte-free conditions only a very small quantity of humic acid and humate is adsorbed on the edges of the montmorillonite particles. In systems containing electrolytes, however, the surface potentials change to such an extent that, in addition to adsorption, the joint coagulation or coaggregation of the components also occurs, to a degree depending on the circumstances.

Table 1. Stern potential of montmorillonite at various 1:1 electrolyte concentrations.

Table 2. Surface potentials calculated on the basis of the surface dissociation model. (1) Surface potential (ψ_0), mV. (2) Humic acid. (3) Na-humate.

Table 3. Interactions in the H-montmorillonite-humic acid (A) and Na-montmorillonite—Na-humate (B) systems. (1) Designation of the system. (2) Adsorption. (3) Adsorption capacity, $\mu\text{eq/g}$. (4) Surface dissociation model. (5) Nature of the $\psi_0 = f(\text{pH}, c)$ function. (6) ψ_0 , mV (for calculations of V_T). (7) Stability. a) pH adjustment; b) steeply rising; c) moderately varying; d) same as line 2; e) slightly rising.

Fig. 1. Adsorption isotherms at room temperature. A. In an electrolyte-free medium. a) Humic acid-H-montmorillonite, b) Na-humate—Na-montmorillonite. B. Dependence of the humic acid-H-montmorillonite interaction on the neutral electrolyte concentration. At a NaCl concentration of 1. 0; 2. 10; 3. 20; 4. 10...20 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^3$, the latter arising during pH adjustment. C. Dependence on the neutral electrolyte concentration of the adsorption of Na salicylate on Na-montmorillonite. a) 0; b) 200; c) 500 mmol/dm^3 NaCl. D. Dependence of the Na-humate-Na-montmorillonite interaction on the neutral electrolyte concentration. 5. 50; 6. 200; 7. 500 mmol/dm^3 NaCl. Horizontal axis: Equilibrium concentration, meq/dm^3 , or mmol/dm^3 . Vertical axis: Surface excess, $\mu\text{eq/g}$, or $\mu\text{mol/g}$.

Fig. 2. Dependence of the maximum interaction energy ($V_{T,\text{max}}$) between montmorillonite particles on the 1:1 type electrolyte concentration ($c_{1:1}$) at various Hamaker constants. a) $A = 2 \cdot 10^{-19}$ J; b) $A = 10^{-19}$ J; c) $A = 5 \cdot 10^{-20}$ J.

Fig. 3. Dependence on pH of the surface potential (ψ_0) of the humic acid-Na-humate system calculated on the basis of the surface dissociation model at various concentrations of 1:1 type electrolytes ($c_{1:1}$). $K_1^{\text{int}} = 1.26 \cdot 10^{-4}$; $K_2^{\text{int}} = 3.16 \cdot 10^{-9}$; $N_s = 1.5 \cdot 10^{18}$ sites/ m^2 ; $N_2/N_1 = 2.8$.

Fig. 4. Dependence on the 1:1 type electrolyte concentration ($c_{1:1}$) of the interaction energy maximum ($V_{T,\text{max}}$) between flat plates of montmorillonite, humic acid and Na-humate. $A = 5 \cdot 10^{-20}$ J. a) Montmorillonite—montmorillonite; b) Humic acid-humic acid; c) Na-humate—Na-humate.

Fig. 5. Stability of systems with various pHs and electrolyte concentrations as a function of particle size. (For systems 2—7 see Table 3.) Horizontal axis: particle size expressed in molar mass units. Vertical axis: logarithm of the interaction energies in terms of particles or molecules, and its values divided by kT . a) stable; b) instable; c) montmorillonite.

Взаимодействие между гуминовой кислотой и монтмориллоном: адсорбция и/или коагрегация

Э. ТОМБАЦ, М. ГИЛДЕ, И. АБРАХАМ и Ф. САНТО

Кафедра коллоидной химии Университета им. Атиллы Иожефа, Сегед (Венгрия)

Резюме

В данной работе изучили взаимодействие монтмориллонита с гуминовой кислотой, выделенной из бурого угля, в зависимости от рН среды и концентрации нейтрального электролита. Раздельное влияние этих двух факторов могли изучить способом отличным от публикуемых в специальной литературе. Путем ионного обмена получали монтмориллонит, а гуминовую кислоту получали в монокатионной водородной форме. Натриевую монокатионную форму получали при нейтрализации гуминовой кислоты раствором NaOH, в количестве эквивалентной водородным формам. Так созданы системы с низким значением рН (Н-монтмориллонит-гуминовая кислота) и со слабощелочной средой (Na-монтмориллонит—Na-гумат), которые практически не содержат нейтрального электролита. Результаты измерений оказались неожиданными и частично противоречили данным, имеющимся в специальной литературе: хотя рН двух систем отличались значительно на 5 единиц изотермы шли вместе и адсорбция была небольшой (максимально 12 мкг/г или 2,93 мг/г). Прибавляя к этим системам нейтральный электролит, могли исследовать влияние электролита при двух разных рН. В кислой системе даже небольшое количество хлористого натрия (10 и 20 ммоль/дм³) в значительной мере повышает взаимодействие гуминовой кислоты с монтмориллоном. В среде около нейтральной, влияние NaCl слабее; требуется более высокая концентрация NaCl для увеличения в такой же степени этого взаимодействия. При взаимодействии роль рН может оцениваться только совместно с влиянием нейтральных электролитов.

Влияние изученных факторов объяснили на основе расчёта энергии взаимодействия между поверхностным зарядом и потенциалом, которые зависят от рН и концентрации электролита, и гуминовой кислотой, гуматом и монтмориллоном.

На основе опытов и модельных расчетов пришли к выводу, очень что без электролита гуминовая кислота и гумин только в небольших количествах адсорбируются на гранях частиц монтмориллонита. В системах содержащих электролит поверхностные потенциалы изменяются в такой степени, что наряду с адсорбцией, в мере зависящей от условий происходит совместная коагуляция, коагрегация компонентов.

Табл. 1. Потенциал Штерна для монтмориллонита при различных концентрациях 1 : 1 электролита.

Табл. 2. Поверхностные потенциалы, рассчитанные на основе модели поверхностной диссоциации. (1) Поверхностный потенциал (ψ_0), mV. (2) Гуминовая кислота. (3) Гумат натрия.

Табл. 3. Взаимодействие Н-монтмориллонит-гуминовая кислота (А), или Na-монтмориллонит—Na-гумат (В). (1) Обозначение системы. (2) Адсорбция. (3) Ёмкость адсорбции, мкг/г. (4) Модель поверхностной диссоциации. (5) Характер зависимости $\psi_0 = f(\text{pH})$, с). (6) ψ_0 , mV (V_T при расчётах). (7) Стабильность. а) установка рН; б) резко повышающаяся; с) средне изменяющаяся; д) то же, что и 2 ряд; е) слабо повышающаяся.

Рис. 1. Изотермы адсорбции при комнатной температуре. А. В среде без электролита. а) Гуминовая кислота-Н-монтмориллонит, б) Na-гумат—Na-монтмориллонит. В. Зависимость взаимодействия гуминовая кислота-Н-монтмориллонит от концентрации нейтрального электролита. 1. 0; 2. 10; 3. 20; 4. Появляющееся в момент

установки pH при концентрации NaCl 10. . . 20 ммоль/дм³. С. Зависимость адсорбции салицилата натрия на Na-монтмориллоните от концентрации нейтрального электролита, а) 0; б) 200, с) 500 ммоль/дм³ NaCl. Д. Зависимость взаимодействия Na-гумат—Na-монтмориллонит от концентрации электролита. 5. 50; 6. 200; 7. 500 ммоль/дм³ NaCl. По горизонтальной оси: Равновесная концентрация, мг/г или ммоль/дм³. По вертикальной оси: поверхностный избыток, мз/г или моль/г.

Рис. 2. Зависимость максимума энергии ($V_{T,max}$) взаимодействия между частицами монтмориллонита от концентрации электролита типа 1:1 ($c_{1:1}$) при различных постоянных Гамакера. а) $A = 2 \cdot 10^{-19}$ J; б) $A = 10^{-19}$ J; с) $A = 5 \cdot 10^{-20}$ J.

Рис. 3. Зависимость поверхностного потенциала (ψ_0), системы гуминовая кислота — Na-гумат, рассчитанного на основе модели поверхностной диссоциации, от величины pH, при различных концентрациях электролита типа 1:1 ($c_{1:1}$). $K_1^{инт} = 1,26 \cdot 10^{-4}$; $K_2^{инт} = 3,16 \cdot 10^{-9}$; $N_s = 1,5 \cdot 10^{18}$ мест/м²; $N_2/N_1 = 2,8$.

Рис. 4. Зависимость максимума энергии ($V_{T,max}$) взаимодействия между плоскостями монтмориллонита, гуминовой кислоты и гумата натрия от концентрации электролита типа 1:1 ($c_{1:1}$). $A = 5 \cdot 10^{-20}$ J. а) Монтмориллонит — монтмориллонит; б) Гуминовая кислота — гуминовая кислота; с) Na-гумат—Na-гумат.

Рис. 5. Устойчивость систем с различными pH и концентрациями электролита в зависимости от размера частиц. (Системы 2—7 смотри в таблице 3) По горизонтальной оси: размеры частиц, выраженные молярны весом. По вертикальной оси: логарифм максимумов энергии взаимодействия, отнесенный к частицам/молекулам, величина разделенная на кТ. а) стабильная; б) нестабильная; с) монтмориллонит.