

RYSZARD SCHILLAK

KWAŚNE WŁAŚCIWOŚCI ZAWIESINY IŁU

Zakład Nawożenia IUNG — Bydgoszcz

W 1950 r. wykazano, że niskie pH żywicy kationitowej obsadzonej wymiennym wodorem, mierzone za pomocą elektrody szklanej i nasyconej kalomelowej, nie jest rejestrowane przez elektrodę szklaną, jak tego należało oczekiwać, lecz przez elektrolityczny łącznik z nasyconym roztworem KCl [3].

Przedstawiono różne poglądy na mechanizm powstawania potencjałów wywołujących takie zjawisko. Tłumaczono nim „efekt suspensyjny” powstający przy pomiarze pH w zawiesinach zdolnych do wymiany jonu wodorowego [1, 3, 4].

Obniżenie pH przez zawiesinę jest od dawna znane przy pomiarach pH gleby [6]. Wartości pH mierzone w zawieszynie glebowej są zawsze niższe od wartości otrzymanych dla roztworu po oddzieleniu zawiesiny [2]. Udział łącznika elektrolitycznego w tym efekcie nie zawsze jednak został wyraźnie stwierdzony [2, 4 i 5].

Przeprowadzone przeze mnie wstępne badania kwaśnych własności łąw glebowych miały wykazać, czy i w jakim stopniu w pomiarach pH zawiesin bierze udział potencjał łącznikowy oraz jak takie zawiesiny mogą przejawiać aktywność jonów wodorowych.

MATERIAŁY I POSTĘPOWANIE

Zawiesiny łąw otrzymano z gleb przez oddzielenie za pomocą sedymentacji frakcji o cząstkach $< 2 \mu$. Surowe zawiesiny oczyszczono od materiału organicznego za pomocą H_2O_2 , od „wolnych” wodorotlenków żelaza za pomocą kwasu cytrynowego $NaHCO_3$ i dwutlionianu, od „wolnych” wodorotlenków glinu za pomocą roztworu fluorku i w końcu od alofanu za pomocą rozcieńczonego $NaOH$. łąy przeprowadzano w formę H (obsadzenie wymiennymi wodorami) przez kilkakrotne traktowanie rozcieńczonym kwasem solnym (ok. 0,05 n) i odsączenie przez świecę filtracyjną.

W końcu pozbawiono zawiesiny możliwie dokładnie elektrolitów przepuszczając 2% zawiesiny przez kolumnę kationitu obsadzonego jonami H (Amberlite IR 120) i przez kolumnę z anionitem (Amberlite IRA 400). Oczyszczenie kontrolowano za pomocą pomiaru przewodnictwa elektrolitycznego.

Do niektórych pomiarów stosowano Wofatył albo Amberlite IR 120 oraz zawiesinę otrzymaną przez roztarcie żywicy Amberlite IR 120 w formie wodorowej. Zawiesina kationitowa zawierała cząstki nie opadające na głębokość 5 cm po 20 min.

POMIARY I WYNIKI

Rysunek 1 przedstawia schematycznie 6 położenia zestawu elektrod, zastosowanych do pomiarów *pH* lub SEM (siła elektromotoryczna) odpowiednich ogniów w układach dwuwarstwowych. Górną warstwę we wszystkich przypadkach tworzyła woda, dolną zawiesiny, żywice lub wzorcowe roztwory buforowe.

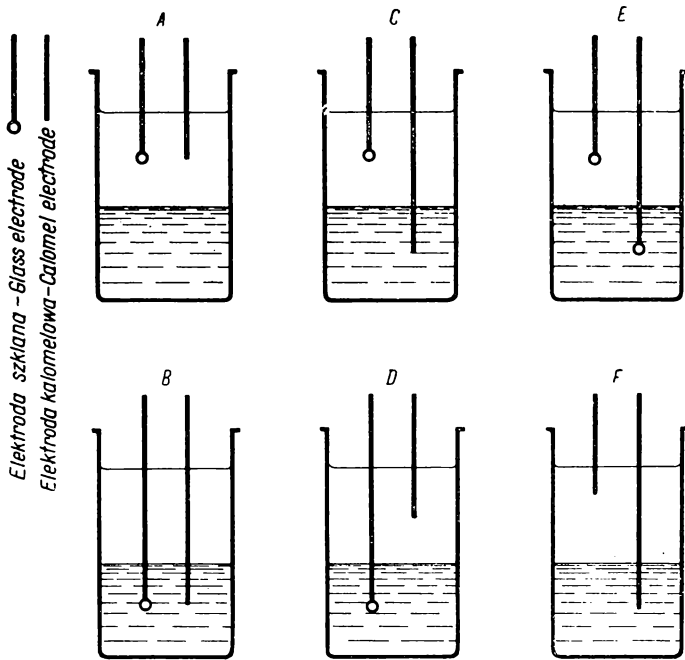
Pomiar *pH* lub *mV* przy różnym położeniu elektrod
w systemie żywica kationitowa (forma H) - woda
Measurements of *pH* or *mV* at different electrode position
in the system cation resin (in H-form) - water

Położenie elektrod wg rysunku Electrode position as fig.1	Zestaw elektrod - Electrodes set	
	szklana - nasycona kalomelowa glass - calomel saturat <i>pH</i>	Pt(chinh.) - nasycona kalomelowa Pt(chinh.) - calomel saturat <i>mV</i>
A	5,8	150 (<i>pH</i> - 5,55)
B	1,2	360 (<i>pH</i> - 1,9)
C	1,2	340 (<i>pH</i> - 2,3)
D	5,5	170 (<i>pH</i> - 5,2)
E		0
F		250

Pierwsze pomiary przeprowadzono z żywicami kationitowymi, wofatytem i amberlitem, obsadzonymi jonami wodorowymi (forma H). Duże i ciężkie ziarna żywicy opadają szybko na dno i otrzymanie górnej wodnej warstwy i dolnej kationitowej nie przedstawia żadnych trudności. Pomiary z elektrodą szklaną i kalomelową odtwarzały pomiary *Jenny*

i współpracowników [3]. Poza tym przeprowadzono pomiary z elektrodą chinhydronową mieszając zawiesinę żywicy z chinhydronem i zastępując elektrodę szklaną — platynową. Wyniki zebrane są w tablicy. Wnoszą one tylko tyle, że i za pomocą elektrody chinhydronowej uzyskuje się podobny efekt.

Czy pH mierzone w zawiesinach iłu, a więc także w glebie, jest również wynikiem anormalnie wysokiego potencjału łącznika nie spotykającego w roztworach rzeczywistych? Próby doświadczalnego rozstrzygnięcia tego zagadnienia napotkały na duże trudności. Delikatna zawiesina iłu jest bardzo trwała i nie można oddzielić jej od roztworu przez sedy-



Rys. 1. Schemat położenia elektrod przy pomiarach pH lub siły elektromotorycznej w układach dwuwarstwowych

Schematic diagram of the position of the electrodes in measurements of pH or the electromotiv force in two-layer systems

mentację. Rozdzielanie roztworu od zawiesiny za pomocą sączka piankowego spowodowało powstanie potencjału membranowego. W końcu otrzymałem rozdzieloną warstwę wodną u góry i zawiesiny na dole bez żadnej przegrody. Uzyskano to przez ostrożne wprowadzenie zawiesiny pipetą od dna do zleweczki zawierającej wodę. W ten sposób otrzymano także rozwarstwienie roztworów wzorcowych, o znanym pH , od wody. W tych

przypadkach przez dodanie wskaźnika do roztworu wzorcowego można było obserwować ostre rozdzielanie obu warstw — wodnej i roztworu. W celu przeprowadzenia pomiarów przy układach podanych na rys. 1 wprowadzono dwa zestawy elektrod: szklana — kalomelowa, jeden do warstwy wodnej, drugi znajdował się na dole w roztworze lub zawieszynie. Przez włączenie odpowiednich końcówek elektrod do aparatu (pehametr 3a) można było w tym samym układzie dwuwarstwowym mierzyć SEM dla wszystkich 6 kombinacji, przedstawionych na rys. 1.

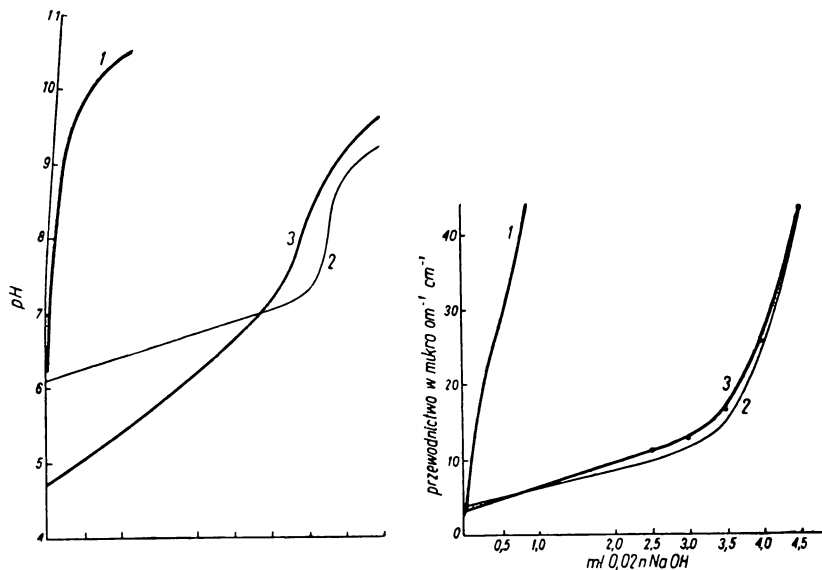
Pomiary przeprowadzane w ten sposób dla roztworów wzorcowych o znanych pH wykazały, że między wodą a roztworem powstaje potencjał dyfuzyjny (potencjał membranowy Donnana „bez membrany”). Wartości tego potencjału z obniżeniem pH roztworu do 2,3 wzrastały od kilku do przeszło 100 mV (odpowiada dwu jednostkom pH). Kilka spostrzeżeń każe przypuszczać, że wartość tego potencjału zależy od wzajemnego położenia elektrod w stosunku do granicy obu faz ciekłych. Wyniki tych pomiarów pozwalały jedynie na wyliczenie sumy potencjału dyfuzyjnego i łącznikowego. Dlatego takie pomiary przeprowadzone z zawieszinami iłu lub kationitu nie mogły służyć do wyliczenia szukanego potencjału łącznikowego. Sumy dla potencjału dyfuzyjnego i łącznikowego przy bardziej „kwaśnej” zawieszynie kationitu były wyższe niż przy zawieszynie iłu, ale nie dało się określić, w jakim stopniu w tej sumie uczestniczą poszczególne potencjały.

Do pomiarów pH zastosowano różne mostki agarowe o stężeniu KCl cd 0,001 n do nasyconego roztworu. W roztworach wzorcowych rozcieńczenie KCl w mostku powodowało wzrost pH proporcjonalnie do $\log c$ (c — stężenie). Im roztwór był bardziej kwaśny, tym większe były te przyrosty. Dla zawiesin iłu takich przyrostów prawie nie było. Pokrywa się to z pomiarami D a v i s a i R i b l e a [2] nad wpływem łącznika na wartość pH gleby. Wyniki tych pomiarów doprowadziły autorów do wniosku, że łącznik jest bez wpływu na pomiar pH w glebie.

Rozcieńczenie zawiesin iłu lub kationitu powodowało wzrost pH prawie proporcjonalnie do $\log s$, gdzie s oznacza stopień rozcieńczenia. Podobne wyniki otrzymano przy dużych rozcieńczeniach kwasu solnego, podczas gdy dla kwasu octowego rozcieńczenia dawały przyrosty pH mniejsze od przewidywanych podanym wzorem i dopiero przy dużych rozcieńczeniach dawały przyrosty takie jak rozcieńczony kwas solny. Zawiesiny więc przy rozcieńczeniu powodowały takie przyrosty pH , jak zupełnie zdysocjowany mocny kwas. Przewodnictwa właściwe zawiesin iłu i kationitu były małe i przy rozcieńczeniu mogły tylko nieznacznie wzrosnąć. Roztwory rozcieńczonego kwasu solnego i octowego o tym samym pH co zawiesiny posiadały znacznie większe przewodnictwa, które

malowały z rozcieńczeniem, dla kwasu solnego proporcjonalnie, dla kwasu octowego początkowo w dużo mniejszym stopniu i dopiero przy bardzo dużych rozcieńczeniach (ok. 10^{-5} n) więcej.

Te obserwacje prowadzą do wniosku, że zawiesina iłu podobnie jak kationitu nie oddaje do wody aktywnych jonów wodorowych i stąd jej niskie przewodnictwo. Zawiesina iłu nie ulega żadnej dysocjacji i dlatego przy rozcieńczeniu zachowuje się jak mocny kwas. Jest bardzo prawdopodobne, że wymienne jony wodorowe iłu, podobnie jak żywicy kationi-



Rys. 2. Potencjometryczne i konduktometryczne miareczkowanie 1% zawiesiny iłu

1 — woda, 2 — roztwór, 3 — zawiesina

Potentiometric and conductometric titration of 1% clay suspension

1 — water, 2 — solution, 3 — suspension

towej, nie wykazując żadnej aktywności na zewnątrz, nie wpływają na potencjał elektrody szklanej, wpływają natomiast na potencjał łącznika, który daje pozorne pH zawiesiny, jeżeli przez pH rozumieć ujemny logarytm z aktywności jonów wodorowych.

Nieruchliwość wymiennego jonu wodorowego w zawiesinach stwierdzono również podczas potencjometrycznego i konduktometrycznego miareczkowania zawiesin wodnych, pozbawionych elektrolitów. Przebieg takiego miareczkowania zawiesin iłu przedstawiono na rys. 2.

Miareczkowano nie tylko zawiesinę, ale także roztwór otrzymany przez odwirowanie zawiesiny. Przewodnictwo zawiesiny i roztworu w czasie miareczkowania było prawie jednakowe i powoli wzrastało. Stwierdzono tylko nieco większe wartości dla zawiesiny, zgodnie ze spostrzeżeniami W a r k e n t i n a [5]. Koniec miareczkowania uwidacznia się dużym wzrostem przewodnictwa. Dla porównania podano na wykresie wyniki otrzymane przy miareczkowaniu wody.

Druga część wykresu przedstawia zmiany pH tej samej zawiesiny i odwirowanego roztworu. Roztwór posiada początkowo pH odpowiadające wodzie. Wzrasta ona bardzo nieznacznie w czasie miareczkowania, dopóki nie zostaje osiągnięty koniec miareczkowania (wysycania ilitu jonami Na). Zawiesina ilitu posiadała początkowo pH 4,9, które szybko wzrastało w czasie dodawania NaOH prześcigając pH roztworu i nie dając wyraźnego przegięcia, wskazującego na koniec miareczkowania¹.

STRESZCZENIE

Przeprowadzono wstępne badania kwaśnych ilitów glebowych w celu wykazania, w jakim stopniu w pomiarach pH zawiesin ilitu bierze udział potencjał łącznikowy oraz czy w zawiesinach kwaśnych ilitów (w formie H^+) muszą występować aktywne jony wodorowe.

Wyniki doświadczeń stwierdziły, że przewodnictwo elektrolityczne zawiesin kwaśnego ilitu pozbawionych jonów było tak niskie jak czystej wody i dlatego aktywne jony nie przechodzą z ilitu do wody. Zmiany pH zachodzące przy rozcieńczaniu zawiesiny ilitu były podobne do zmian pH przy rozcieńczaniu mocnych a nie słabych kwasów. Nie zachodzi więc żadna elektrolityczna dysocjacja ilitu. Jest bardzo prawdopodobne, że jony wodorowe, związane z ilitem zawieszonym w wodzie pozbawionej jonów, nie wywierają żadnego wpływu na potencjał elektrody szklanej lub platynowej, podobnie jak żywice kationitowe. Zawiesiny jednak wpływają

¹ W czasie przeprowadzania miareczkowań nie wzięto pod uwagę procesu „starzenia się” zawiesin H-ilitów, które polega na częściowym zastąpieniu wymiennego H przez wymienny Al, w który przechodzi Al sieci krystalicznej minerałów ilastych (Aldrich D. G. i Buchanan J. R. Anomalies in techniques for preparing H-bentonites. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1958, t. 22, s. 281—285).

Przemawiałby za tym zaobserwowany wzrost „ pH ” i niewielki wzrost przewodnictwa el. w porównaniu do świeżo przygotowanych zawiesin. To, że w czasie miareczkowania aż do punktu równoważnikowego nie uzyskano stałych wartości tak dla przewodnictwa, jak również dla pH odwirowanego roztworu, lecz niewielkie przyrosty tych wielkości, można by tłumaczyć zakłóceniem ze strony niewielkich ilości wymiennego Al, jakie wytworzyły się w spreparowanym H-ile.

wybitnie na potencjał łącznika, co daje pozorne wartości na pH . Jest to powodem od dawna dobrze znanego w pomiarach pH „efektu suspensyjnego”.

Wpłynęło w styczniu 1961 r.

LITERATURA

- [1] Bates R. G.: Electrometric pH determinations. Wyd. J. Wiley and Sons. Inc., New York, Chapman and Hall Ltd., London 1954, s. 197.
- [2] Davis L. W., Rible J. M.: The electrometric measurement of soil pH 1953, J. Ass. off. agric. Chem., t. 36, 1146—1150.
- [3] Jenny H., Nielsen T. R., Coleman N. T., Williams D. T.: Concerning the measurement of pH , ion activities, and membrane potentials in colloidal systems, Science, t. 112, 1950, s. 164—167.
- [4] Small J.: Modern aspects of pH . Baillière Tindall and Cox. London 1954, s. 84—93.
- [5] Warkentin B. P.: Conductometric titration of acid montmorillonite, suspensions. Kolloid, Z. 1957, t. 153, s. 44—46.
- [6] Wiegner G., Pallmann H., Musierowicz A., Albareda J.: O efekcie suspensyjnym. Roczn. Nauk Roln. i Leśnych, t. 28, 1932, s. 323—353.

Р. ШИЛЛЯК

КИСЛЫЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИИ ИЛА

Отдел Удобрений Института агротехники, удобрений и почвоведения. Быдгощ

Резюме

Проведены были предварительные исследования кислых почвенных илов для выяснения, в какой степени соединительный потенциал участвует в изменениях pH суспензии ила и для выяснения неизбежности появления активных ионов водорода в суспензии кислых илов (в виде H^+).

Результаты опытов обнаружили, что электролитическая пресоводимость лишенной ионов суспензии кислого ила, была так же низка, как проводимость чистой воды и поэтому активные ионы не переходят из ила в воду. Изменения pH , происходящие при разбавлении суспензии ила были сходны с изменениями pH при разбавлении сильных, а не слабых кислот. Следовательно, никакой электролитической диссоциации ила не происходит. Весьма вероятно, что ионы водорода, связанные с илом, взвешенным в воде, лишенной ионов, не оказывают никакого действия на потенциал стеклянного или платинового электрода, подобно катионитовым смолам. Суспензия тем не менее заметно влияет на потенциал соединения, что дает кажущиеся величины на pH . Это является поводом издавна хорошо известного в измерениях pH „супензионного эффекта”.

R. SCHILLAK

THE PROPERTIES OF ACID CLAY SUSPENSION

Laboratory of Fertilizing IUNG Bydgoszcz

S u m m a r y

An initial study on acid clay was taken to demonstrate, in what degree the junction potential participates in pH measurements of clay suspensions and if active hydrogen ions must be found in suspensions of acid (in H^+ — form) clay.

The results of experiments indicate that deionized suspension of acid clay (H^+ — form) has electrolytic conductivity as low as pure water and hence it cannot transfer active ions from clay to water. The change in pH by dilution of clay suspension is similar to that of strong acid not of weak one. Therefore any electrolytic dissociation in clay takes place. It is very probable that the hydrogen ions bound with clay suspended in deionized water like these bound with cation exchange resins have any influence on the potential of glass or platinum electrode. The junction potential, however, is very much influenced by the suspensions, what gives an apparent pH value. This is the cause of well known long ago „suspension effect” in pH measurement.