

Mechanisme van het peptiseren van klei in de granulometrische analyse

Drs. P. H. DAL

(Mededeling van het Keramisch Instituut T.N.O.)

Naar aanleiding van een onderzoek over de methodiek van de granulometrische analyse van klei (1) en een onderzoek over de invloed van soda op kleisuspensies (2), waarin het mechanisme van deze inwerking is beschreven, was het ook gewenst, een onderzoek in te stellen naar het mechanisme van het peptiseren van klei ten behoeve van de granulometrische analyse.

Uiteraard gelden de conclusies uit dit in het navolgende beschreven onderzoek in grote lijnen evenzeer voor het mechanisme van de peptisatie van gietpaten.

Bij het peptiseren van klei dient men onderscheid te maken tussen de colloïdchemische- en de mechanische peptisatie. Onder het colloïdchemische peptiseren wordt verstaan het toevoegen van speciale electrolyten aan de kleisuspensie, waardoor een verhoging van de deeltjeslading en/of de dubbellaag-potentiaal plaats vindt tot een zodanige hoge waarde, dat de deeltjes elkaar blijvend afstoten en als primaire deeltjes in de suspensie aanwezig blijven. Slechts onder invloed van de zwaartekracht kunnen deze deeltjes elkaar benaderen onder vorming van een sediment, dat in dit geval een minimaal volume inneemt en uiterst moeilijk weer te homogeniseren is.

Onder het mechanisch peptiseren wordt verstaan het uit elkaar- en losslaan van vlokken en aggregaten van kleideeltjes onderling en van kleifilms om skeletkorrels met behulp van schuifkrachten, optredend bij schudden, roeren, trillen en koken.

Hierbij moet echter worden beseft, dat beide peptisatiemethoden gelijktijdig moeten worden toegepast om het verlangde resultaat te bereiken.

Een gecoaguleerde kleisuspensie of sediment verandert door de toevoeging van een peptisator slechts uiterst langzaam (diffusie), terwijl door een mechanische bewerking op zichzelf slechts een tijdelijk resultaat wordt verkregen, dat direct wordt tenietgedaan als de schuifspanningen plaatselijk verminderen of geheel ophouden.

Mechanische peptisatie

De vroeger algemeen gebruikte mechanische peptisering bestond uit het schudden van een vat gevuld met de suspensie of het rondwentelen daarvan gedurende 16 of 24 uur.

Daarnaast wordt het roeren veelvuldig toegepast, waarbij het effect sterk afhangt van de snelheid en de vorm van de roerder. Speciaal de huishoudmixer heeft een zekere bekendheid gekregen door Bouyoucos (3, 4) wiens werkwijze is overgenomen door de ASTM (5). In verband met de enorme slijtage van de roerbladen met als gevolg daarvan een korrelverfijning werd door Davidson voorgesteld deze met rubber te bedekken (6). Ook Winkler (7) heeft een soort huishoudmixer gebruikt en gevonden, dat een speciale zeskantroerder een voldoende dispergering geeft, zonder dat een kwartsvergruizing optreedt. Door ons zelf werd helaas geconstateerd, dat bij het gebruik van de ingenieus geconstrueerde Ultra-Turrax van Janke & Kunkel, Stauffen i. Br. de grovere kwartskorrels werden afgeslepen en stukgeslagen.

Een andere mechanische peptisatiemethode bestaat uit het trillen van de suspensie. Ofschoon uit eigen onderzoek is gebleken, dat met een trilroerder van 100 perioden per sec. reeds een behoorlijke dispergering optreedt, wordt hierbij speciaal gedacht aan ultrasonore trillingen, die voor bepaalde golf-lengten een sterk peptiserende werking bezitten, afhankelijk van de aard van het kleimineraal (8, 9).

Tenslotte vindt ook het mechanisch peptiseren door koken van de suspensie een uitgebreide toepassing.

Wiegner (10) heeft evenwel aangetoond, dat door koken soms een coagulatie optreedt, indien de klei een oplosbaar zout bevat, zodat deze werkwijze met een zekere voorzichtigheid moet worden toegepast.

De peptisatie zal wel geschieden door het ontstaan van dampbellen in het water tussen de aggregaten. Daarom is het interessant, dat Davidson meent een goede peptisatie te verkrijgen door het inleiden van een fijne straal luchtbelletjes onder hoge druk (11).

Kolloïdchemische peptisatie

In een natuurlijke klei heeft het adsorptiecomplex, bestaande uit kleimineralen en humus, doorgaans hoofdzakelijk een Ca^{++} -ionenbezetting. Afhankelijk van de pH van de klei treden daarnaast nog H^{+} -ionen en/of dissociabele OH-respectievelijk COOH groepen op. Bevat de klei ook voldoende CaCO_3 , dan zou de intermicellaire vloeistof van de plastische klei of van de verdunde kleisuspensie een pH-waarde van ongeveer 8,3 moeten bezitten, wanneer deze geheel in evenwicht met het CO_2 van de lucht is, aangezien dit de zuurgraad is van een verzadigde $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ oplossing, afgezien van complicerende factoren zoals suspensie-effect en zoutshok (2). Dat dit vaak niet het geval blijkt te zijn, moet geweten worden aan het feit, dat de CaCO_3 -korrels bedekt zijn met een huidje van onoplosbaar Ca-humaat of dat de concentratie aan gevormd $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ nog te laag is. Nu is een dubbellaag met twee-waardige tegenionen (Ca, Mg) door de sterkere Coulombse aantrekking ingedrukt en met éénwaardige tegenionen (Na) uitgedijd, zodat Ca-klei meer of minder gecoaguleerd is en omgekeerd Na-klei gepeptiseerd. Het peptiseren van kleimonsters voor de granulometrische analyse berust ondermeer op het omwisselen van Ca^{++} tegen Na^{+} .

Er zijn in de loop der tijden verschillende peptisatoren aanbevolen, die in drie groepen kunnen worden verdeeld.

Tot de eerste groep behoren alkalisch reagerende stoffen als Na_2CO_3 , NaOH en NH_4OH . Speciaal het NH_4OH werd door Odén (12) aanbevolen, omdat bij de pipetanalyse geen correctie voor het toegevoegde electrolyt nodig zou zijn. De juistheid hiervan is echter dubieus, omdat door het CO_2 uit de lucht gemakkelijk $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ontstaat, dat bij het normale drogen op 105°C slechts ten dele vervluchtigt.

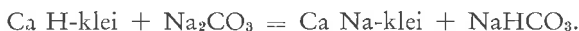
Bij de toepassing in de pipetanalyse wordt dientengevolge schijnbaar een te hoog gewicht aan silikaatmateriaal gevonden.

Bovendien kan deze stof niet worden gebruikt bij het koken als mechanische peptisatiemethode wegens zijn vluchtigheid en de moeilijk bepaalde concentratieverandering.

Terwijl het denkbaar is, dat soda met klei een omwisselingsreactie zou vertonen onder vorming van onoplosbaar CaCO_3 volgens het reactieschema:



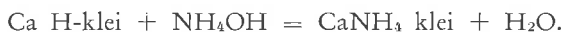
zoals deze vaak in de literatuur (bijvoorbeeld 13) is aangegeven, kon in een speciaal onderzoek (2) worden aangetoond, dat de werking van soda op klei uitsluitend berust op de neutralisatie van in de dubbellaag aanwezige H^+ -ionen en aan het oppervlak aanwezige dissociabele OH -groepen volgens het reactieschema:



De mogelijkheid voor het optreden van bovenstaand reactieschema, waarbij CaCO_3 als onoplosbare verbinding ontstaat, is in principe natuurlijk niet uitgesloten, maar dan moet een zo grote overmaat soda gebruikt worden, dat de suspensie-pH behoorlijk boven 8,3 is gestegen. Van een eenvoudige peptisatie is dan veelal geen sprake meer, wel kan deze op den duur optreden als zoveel kleimineraal in oplossing is gegaan, dat voldoende van de peptisatoren natrium-aluminaat en natrium-silikaat is gevormd.

Zeker wordt door de pH-verhoging en de toegevoegde CO_3^{--} -ionen uit het eventueel in de suspensie aanwezige vlokkende electrolyt $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ook CaCO_3 teruggevormd.

Op grond van het gevonden reactiemechanisme is het dus vanzelfsprekend, dat de werking van de basen eveneens op een neutralisatie berust, waarbij de reactie aflopend is door de vorming van het weinig gedissocieerde water volgens het reactieschema:



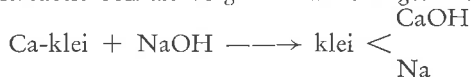
Door de aanhangers van de omwisselingstheorie wordt het gebruik van NaOH als peptisatiemiddel zelfs afgeraden, omdat het oplosbaarheidsproduct van het daarmee gevormde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zo groot zou zijn (14).

Uit deze reactieschema's blijkt, dat weliswaar het procentuele gehalte aan eenwaardige kationen in de dubbellaag toeneemt, maar dat de tweewaardige kationen niet daaruit verwijderd worden, zodat geen volledige peptisatie kan optreden, in overeenstemming met de praktijkervaringen.

Volgens de bovenstaande reactieschema's zou de micellading toenemen, hetgeen weer in overeenstemming is met de toenemende peptisatie en de bekende toeneming van de adsorptiecapaciteit bij pH-verhoging (ca. 10% per pH-eenheid) (15, 16).

Beide laatste verschijnselen kunnen echter ook verklaard worden uit de dissociatie in alkalische oplossing tot eenwaardige ionen van zouten, die normaliter in drie ionen dissociëren, bijvoorbeeld

$\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$,
zodat de peptisatiereactie ook als volgt kan worden geschreven:



dus weer een toeneming van het gehalte aan éénwaardige ionen, maar nu bij constante lading.

Het is zonder meer niet uit te maken welk van beide reactieschema's in werkelijkheid optreedt hoewel er aanwijzingen bestaan, dat beide gelijktijdig voorkomen.

Tot de tweede groep van peptisatoren behoren Na-zouten, die door dubbele omzetting onoplosbare Ca-zouten kunnen geven, zoals natriumoxalaat (17), — silicaat (4, 5), — fluoride (18, 19) enz.

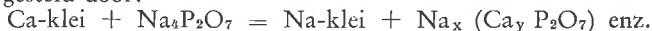
Men heeft voor de optredende reacties de volgende hypothetische schema's opgesteld (13):



Het doel van dit onderzoek is na te gaan of en in hoeverre deze reactieschema's juist geacht moeten worden.

Tenslotte kan men nog een derde groep peptisatoren onderscheiden, die volgens analoge reactieschema's reageren, maar waarbij de omgewisselde kationen complex gebonden worden, dus niet als kristallen in de suspensie blijven. Hiertoe behoren natrium-pyrofosfaat en metafosfaat en verder de natriumzouten van organische zuren met alcoholfuncties zoals citroenzuur, melkzuur en vele andere.

Als hiermee een omwisselingsreactie plaats vindt, kan deze schematisch worden voorgesteld door:



Over de beide laatste groepen van peptisatoren kan reeds direct worden opgemerkt, dat de genoemde zouten meer of minder sterk alkalisch reageren. Naast de mogelijkheid van de vorming van onoplosbare of complexe Ca-verbindingen zal dus zeker, zij het wellicht in ondergeschikte mate, een neutralisatie optreden, zoals genoemd bij de eerste groep peptisatoren (basen). Een uitzondering hierop vormen enkele uitstekende peptisatoren zoals niet-gestabiliseerd natrium-polymetafosfaat (pH = 4,8 in 5% opl.) en $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pH = 3,6 in 40% opl.).

Naast de neutralisatie- en omwisselingsreacties is het ook nog mogelijk, dat een anionadsorptie of anionfixatie optreedt.

Uit een samenvatting van Grim (20) blijkt, dat over een anionfixatie aan klei weinig met zekerheid bekend is. De meeste oudere literatuur is niet overtuigend, omdat een anionomwisseling met zekerheid optreedt bij de pos. geladen oxyden en hydroxyden, zoals TiO_2 (21), Al_2O_3 en Fe_2O_3 (22, 23), die ook als verontreiniging in gronden voorkomen. Dit heeft aanvankelijk geleid tot de opvatting, dat kleimineralen op zichzelf geen anionen kunnen binden. Ook zijn de meeste onderzoeken op dit gebied alleen verricht over de landbouwkundig belangrijke fosfaatvastlegging.

Uitgaande van zijn opvatting, dat kleikolloïden amfooteer zijn afhankelijk van de verhouding $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ daarin, heeft Mattson (24) gevonden, dat de anionadsorptie toeneemt naarmate de pH lager is.

Bij eenzelfde gegeven pH is de adsorptie van $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$.

Coleman (25) heeft gevonden, dat er twee mechanismen zijn bij de fosfaatfixatie en wel treedt boven pH = 5 een adsorptie op aan vrij Al_2O_3 en Fe_2O_3 , terwijl beneden pH = 5 een omwisseling met OH-ionen van de kleimineralen (kaoliniet en montmorilloniet) plaats vindt.

Ook Low en Black (26) vonden twee fosfaatfixatie-mechanismen en wel een omwisseling van OH-tegen PO_4 bij lage concentraties, terwijl bij hoge fosfaatconcentraties aluminiumfosfaten gevormd worden tengevolge van een veronderstelde dissociatie van kaoliniet in Al en SiO_4 -ionen.

Terwijl in de keramische literatuur (27) enige aanwijzingen te vinden zijn over de sulfaatadsorptie (bijvoorbeeld 28, 29) waarbij het mechanisme in het

midden is gelaten, heeft Barbier (30) gevonden, dat een gepeptiseerde klei geen fosfaat- en sulfaatfixatie vertoonde, terwijl dezelfde klei, gecoaguleerd met CaCl_2 , beide anionen sterk adsorbeerde, hetgeen kan wijzen op een soort alkalische adsorptie (15, 16). Meer of minder hetzelfde werd ook gevonden door Schofield en Samson (31, 32).

Mehlich (33) meent daarentegen, dat de 2-1 roostermineralen (illiet, montmorilloniet) in hoofdzaak kationomwisseling en praktisch geen zuivere anionenadsorptie bezitten, en de 1-1 roostermineralen (kaolinit) een even grote anion- als kationomwisseling vertonen, terwijl aan de gehydrateerde ijzer- en aluminiumoxyden uitsluitend anionomwisseling plaats vindt.

Tenslotte heeft in het bijzonder van Olphen (34) de peptisatie van boorvloeistoffen goed kunnen verklaren door de omwisseling van OH^- -ionen, geadsorbeerd aan pos. ladingsplekken op de afgebroken kristalranden, door hooggeladen meta- of pyrofosfaationen. Deze mogelijkheid is reeds eerder beschreven door Ford en medewerkers (35).

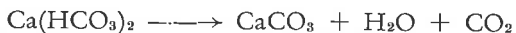
Uit deze weinige uitgezochte publicaties (zie verdere literatuur, vooral in 20 en 34) blijkt, dat een anionomwisseling aan klei mogelijk is of althans niet uitgesloten geacht kan worden. Evenwel blijkt dit verschijnsel afhankelijk te zijn van allerlei complicerende factoren, zoals de suspensie-pH, de zoutconcentratie, de coagulatiegraad, en de eventuele aanwezigheid van ijzerhydroxyde, dus wel uiterst moeilijk aantoonbaar.

Tenslotte moet bij de peptisatie van klei ook rekening gehouden worden met de mogelijkheid, dat ionenreacties in homogene oplossing plaatsvinden.

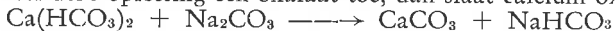
Wanneer in een kleisuspensie of plastische klei CO_2 aanwezig is via het gebruikte aanmaakwater, oplost door diffusie uit de lucht of ontstaat tijdens het bewaren (mauken), dan komt dit overeen met een zuur-toevoeging.

Behalve de inwerking op de kleimineralen onder vorming van H-klei, kan het vaak aanwezige CaCO_3 in oplossing gaan onder vorming van $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Weliswaar kan dit electrolyt met de kationenbezetting van de klei omwisselingsreacties aangaan, maar dan ontstaat in de intermicellaire vloeistof een ander bicarbonaat. Nu is het bekend, dat alle bicarbonaten door koken ontleden:



Maakt men een $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ oplossing alkalisch, dan slaat CaCO_3 neer. Voegt men aan deze oplossing een oxalaat toe, dan slaat calcium-oxalaat neer:



Voegt men aan een $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ oplossing een meta- of pyrofosfaat toe, dan blijft de oplossing helder en wordt het Ca^{++} complex gebonden (ontharden van water, ketelsteen).

De bovenvermelde ionenreacties zullen natuurlijk ook in een kleisuspensie optreden, indien hiertoe aanleiding bestaat.

Peptisatieproeven

Volgens het huidige uitvoeringsvoorschrift „Granulometrische analyse” van het Keramisch Instituut T.N.O. wordt voor de peptisatie van 25 gram, bij 105° gedroogde klei, 13,4 cc van een 2,5% natriumoxalaat-oplossing en circa 200 cc gedestilleerd water toegevoegd, overeenkomend met 2,5 mmol = 5 maeq. als geen reactie met de klei optreedt.

Vervolgens wordt de vloeistof opgewarmd en 15 minuten op een elektrische plaat gekookt en na afzeven verdund tot 1 l. Dit voorschrift is opgesteld aan de hand van de ervaringen van Zimmermann (36) en Hisschemöller (37).

Beiden onderzochten de maximale peptisatie door aan eenzelfde kleisoort

een toenemende hoeveelheid natriumoxalaat toe te voegen en het leemgehalte (fractie $< 10 \mu$) van de resulterende suspensie te bepalen. Zij vonden dat:

- 1° de maximale dispersie optreedt bij toevoeging van 5 maeq. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (10 cc 0,5 n oxalaatopl.) zowel bij 25 g als bij 10 g klei;
- 2° het maximum weinig uitgesproken is;
- 3° de orthokinetische coagulatie bij 25 g zeer gering is;
- 4° de hoeveelheid peptisator voor zeer verschillende Nederlandse kleisoorten gelijk blijft.

In een gemeenschappelijk onderzoek is door de Subcommissie 38b van de Normalisatiecommissie 38 (Grondsoorten) een voorschrift voor de uitvoering van de granulometrische analyse opgesteld, dat eerlang in een Normblad zal verschijnen.

Voorgesteld wordt uitsluitend de korrelgrootte te bepalen van het silikaatmateriaal, zodat de organische stof, de carbonaten en oplosbare zouten tevoren verwijderd worden.

De peptisatie geschiedt door 25 cc van een oplossing, die per l 53,56 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ en 4,24 g Na_2CO_3 bevat, gevolgd door 5 minuten koken van de suspensie.

Ofschoon dit nauwelijks origineel genoemd mag worden (38, 39), is het toch interessant de mate van peptisatie te bepalen van één Nederlandse kleisoort door een combinatie van beschikbare mechanische en chemische peptisatoren.

Hiervoor is gebruikt een uiterwaardklei van de Rijn bij Wageningen, afkomstig van een oude tichelgrond van de N.V. Steenfabriek „De Koebongerd”. Met deze klei zijn de hierna volgende bewerkingen uitgevoerd, waarbij van de suspensies alleen het lutumgehalte is bepaald. Uit de onderlinge vergelijking van de verkregen waarden blijkt dan de mate van verkregen peptisatie.

- 1° Geheel volgens het voorschrift „Granulometrische analyse” van het Keramisch Instituut T.N.O. (13,4 cc 2,5% oxalaat. 15 minuten koken) werd in deze klei gevonden: 29,4% $< 2 \mu$.
- 2° Na een nacht inweken met 13,4 cc 2,5% oxalaat werd de suspensie gedurende 15 minuten getrild met een Vibro-Mischer van Chemie-Apparatebau, Zürich met als resultaat een lutumgehalte van 26,4%.
- 3° Geheel volgens het „Voorschrift voor het onderzoek van Grondmonsters” van de Subcommissie 38b werd gevonden 28,6% $< 2 \mu$.
- 4° Volgens het voorschrift van 38b, echter zonder de verwijdering van humus en kalk, werd gevonden 28,7% $< 2 \mu$.
- 5° Met het peptisatiemiddel uit het voorschrift 38b werd de kleisuspensie gedurende 15 minuten gekookt, met als resultaat 29,5% $< 2 \mu$.
- 6° Na een nacht inweken met de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3$ peptisator werd de suspensie 15 minuten getrild met de Vibro-Mischer, waarna gevonden werd: 27,6% $< 2 \mu$.
- 7° Op dezelfde wijze werd de suspensie geroerd met een klokroerder van Janke & Kundel, waarna gevonden werd 28,0% $< 2 \mu$.
- 8° Op dezelfde wijze werd de suspensie geroerd met een zeskantroerder ontvangen door de welwillende medewerking van Prof. Winkler. Bij gebrek aan een geschikte huishoudmixer werd deze roerder gemonteerd in een gewone laboratoriumroerder. Door de centripetale kracht kon

de motor niet op volle toeren lopen. Het is dan ook niet verwonderlijk, dat op deze wijze slechts $25,8\% < 2 \mu$ gevonden werd als gemiddelde van bijzonder slecht kloppende duplo's.

- 9° Na een nacht inweken werd aan de suspensie zoveel ammonia toegevoegd, dat deze na verdunnen tot 1 l 0,01 n was. De suspensie werd 15 minuten geroerd met de zeskantroerder met als resultaat $12,5\% < 2 \mu$.
- 10° De van kalk en humus bevrijde klei werd volgens Puri (40) gepeptiseerd (Behandelen met 1 n NaCl, affiltreren, uitwassen met 0,1 n NaCl en water; dispergeren en met NaOH zwak alkalisch maken op fenolftaleïne). Gevonden werd $26,5\%$, $30,8\%$ en $31,0\% < 2 \mu$, hetgeen blijkbaar geweten moet worden aan het niet-voldoende uitwassen en te sterk alkalisch maken. Evenwel werd de indruk verkregen, dat bij een verbeterde technische uitvoering deze werkwijze geenszins eenvoudiger, maar wel exacter is dan het gebruikelijke koken met peptisatoren.
- 11° Van de ontcalcite en onthumuste klei werd volgens Puri een ammonium klei gemaakt door behandelen met 1 n ammoniumacetaat, uitwassen en ammoniakaal maken. Gevonden werd aldus $28,4\% < 2 \mu$.
- 12° Tenslotte werd de ontcalcite klei driemaal met 0,05 n HCl behandeld met water uitgewassen, gedispergeerd en met NaOH alkalisch op fenolftaleïne gemaakt, met als resultaat $28,5\% < 2 \mu$.

Overziet men deze resultaten, dan blijkt het voorschrift Keramisch Instituut (proef 1) goed overeen te komen met het gemodificeerde voorschrift Commissie 38b, wanneer 15 minuten gekookt wordt (proef 5).

Uit de proeven 3 en 4 blijkt, dat volgens het volledige voorschrift Commissie 38b geen verschil bestaat tussen het al dan niet verwijderen van organische stof en kalk, hetgeen erop wijst, dat beide stoffen $> 2 \mu$ zijn, terwijl het eveneens bekend is dat de echte humus ($< 2 \mu$) door H_2O_2 maar slecht geoxydeerd wordt. Van de beschikbare roeders geeft de klokroerder nog het beste resultaat (proef 7 in vergelijking met 6 en 8), zij het ook dat dit nog wat te laag is.

De werkwijze volgens Puri (proeven 10, 11 en 12) levert goede resultaten, maar is voor routine-onderzoek te bewerkelijk.

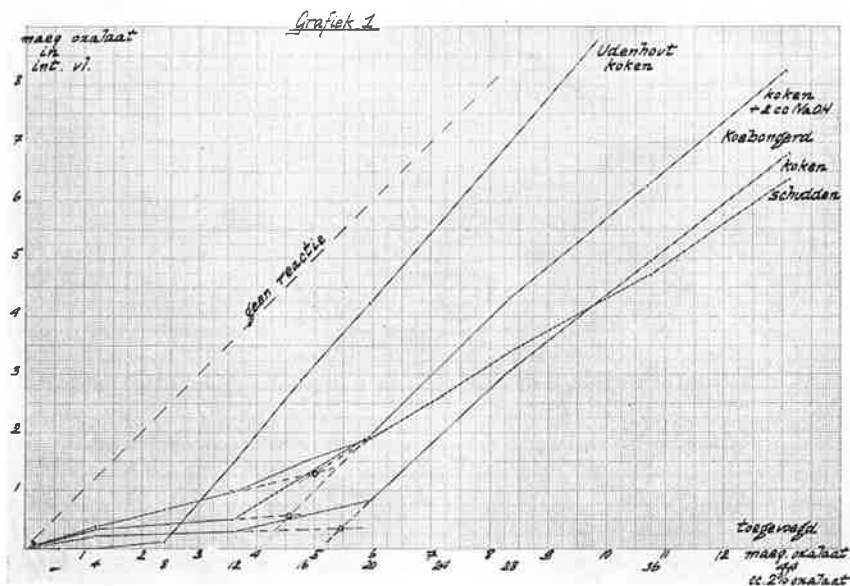
Van theoretisch belang is nog de vergelijking van de proeven 9 en 11, waaruit blijkt dat met ammonia alleen de geadsorbeerde Ca^{++} -ionen niet verwijderd worden.

Mechanisme

Evenals bij het onderzoek naar de inwerking van soda op klei (2) krijgt men door de bepaling van de hoeveelheid peptisator in de intermicellaire vloeistof als functie van de toegevoegde hoeveelheid een inzicht in de opgetreden reacties (zie bijvoorbeeld grafiek 1).

De drie voornaamste mogelijkheden zijn:

- a) Er heeft geen reactie tussen klei en peptisator plaats gevonden. In de grafische voorstelling van het bovengenoemde verband ontstaat dan een rechte lijn door de oorsprong onder een hoek van 45° .
- b) Er is uitsluitend een neutralisatie opgetreden. In dit geval ontstaat een lijn door de oorsprong met een kleinere hellingshoek (2).
- c) Er heeft een adsorptie of omwisseling plaats gevonden. In de grafiek



ontstaat dan in principe een lijn onder 45° die bij een bepaalde abcis-waarde begint.

Voor het onderzoek naar het mechanisme is gebruik gemaakt van twee peptisatoren karakteristiek voor de tweede en derde groep, te weten natriumoxalaat en natriumpyrofosfaat, aangezien het reactiemechanisme van de electrolyten van de eerste groep (basen) door een vorig onderzoek in principe reeds bekend is.

Natriumoxalaat

Voor het onderzoek naar het mechanisme van de peptisatie met oxalaat werd gebruik gemaakt van dezelfde Koebongerdklei (1,6% humus, 7,15% CaCO_3 , spec. vol. = 0,371 cc/g) en van een grondmonster uit Brabant, afkomstig van steenfabriek Udenhout (15,8% $< 2 \mu$, 0,45% CaCO_2 , 0,2% humus, spec. vol. = 0,370 cc/g).

Van deze kleisoorten werd 20 g gesuspenderd en behandeld met circa 200 cc vloeistof, waarin een toenemende hoeveelheid natriumoxalaat, daarna aangevuld tot 250 cc en vervolgens gecentrifugeerd. De bovenstaande vloeistof werd tenslotte nog gefiltreerd door een membraanfilter.

De Koebongerdklei werd op drie verschillende wijzen behandeld:

- 1° schudden gedurende 16 uur;
- 2° koken gedurende 15 minuten;
- 3° toevoegen van 2 cc 0,1 n NaOH en vervolgens 15 minuten koken.

Ter verificatie van de verkregen resultaten werd ook de Udenhoutklei getoetst en wel alleen door koken.

In het filtraat, dat ongeveer gelijk zal zijn aan de intermicellaire vloeistof, werd de hoeveelheid oxalaat bepaald door titratie met KMnO_4 .

De verkregen resultaten van deze bepalingen zijn samengevat in grafiek 1.

Uit deze grafiek blijkt, dat de lijn, die het verband tussen de hoeveelheid vrij oxalaat in de suspensie aangeeft als functie van de toegevoegde hoeveelheid, na het schudden van de suspensie, vlak verloopt en bijna recht is. Het geëxtrapolerde knikpunt in de curve bevindt zich bij een toevoeging van 5,0 maeq. oxalaat.

In vergelijking met de beide andere bewerkingen is de aanvankelijke hellingshoek groter, terwijl het verdere verloop van de lijn een veel kleinere hellingshoek dan 45° bezit. Dit wijst erop, dat de reactie tussen klei en oxalaat bij het schudden veel minder intensief is geweest. De lijn heeft schijnbaar het karakter van de onder b) genoemde neutralisatie. Ofschoon in deze geschudde suspensies helaas geen pH-metingen zijn uitgevoerd, blijkt uit grafiek 2, waarin de pH-waarden van de overeenkomstige gekookte Koebongerd-suspensies als functie van de toegevoegde hoeveelheid oxalaat zijn weergegeven, dat neutralisatie nauwelijks heeft plaatsgevonden, vooral als de reactie in de geschudde suspensies minder intensief moet zijn geweest. Daarentegen vertoont de lijn van het verband na het koken van de suspensie duidelijk het karakter van de onder c) genoemde omwisseling. Het geëxtrapolerde buigpunt bevindt zich bij 5,5 maeq. toegevoegde oxalaat.

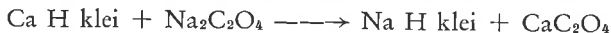
Indien tevoren aan de klei wat NaOH is toegevoegd, moet hiermee een partiële neutralisatie en peptisatie optreden. Dientengevolge zal de noodzakelijke hoeveelheid peptisator geringer kunnen zijn, in overeenstemming met het gevonden buigpunt bij 4,7 maeq. oxalaat. Eenzelfde proef, uitgevoerd met klei van Udenhout onder dezelfde omstandigheden, leverde een buigpunt bij slechts 2,4 maeq. oxalaat.

Terwijl bij een omwisselingsreactie het tweede lijnstuk een hellingshoek van 45° moet bezitten, blijkt deze voor de gekookte Koebongerd-suspensies slechts iets kleiner te zijn, vooral bij de hoogste toevoegingen, wijzend op een secundaire reactie. De aard van deze secundaire reacties kan hieruit niet zonder meer worden afgeleid.

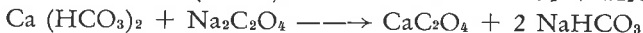
De hellingshoek van het tweede lijnstuk van de Udenhout-lijn is daarentegen duidelijk groter dan 45° . Dit kan wellicht geweten worden aan het feit, dat deze kleisoort betrekkelijk gemakkelijk oplosbaar humus bezit, die door KMnO_4 eveneens wordt geoxydeerd, waardoor een schijnbaar te hoog oxalaatgehalte resulteert.

Aangezien de Koebongerdklei ook een bruin gekleurd filtraat gaf bij de hogere oxalaatconcentraties, vooral in de gekookte suspensies, moet de bovenvermelde secundaire reactie ernstiger zijn dan zonder meer uit de grafiek blijkt.

Een curve van het type, vermeld onder c), zoals dus experimenteel gevonden is, kan verklaard worden uit het optreden van de omwisselingsreactie:

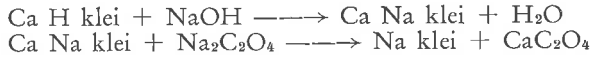


Indien CaCO_3 in de klei aanwezig is, moeten of kunnen ook de volgende ionenreacties plaats vinden:



In het geval van een omwisselingsreactie moet de toegevoegde hoeveelheid oxalaat tot aan het geëxtrapolerde buigpunt overeenkomen met de equivalente hoeveelheid adsorptief gebonden tweewaardige kationen, die een onoplosbaar oxalaat geven door dubbele omzetting.

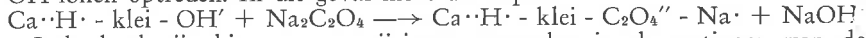
Indien aan de klei tevoren NaOH is toegevoegd, treden reacties op, die als volgt schematisch kunnen worden voorgesteld:



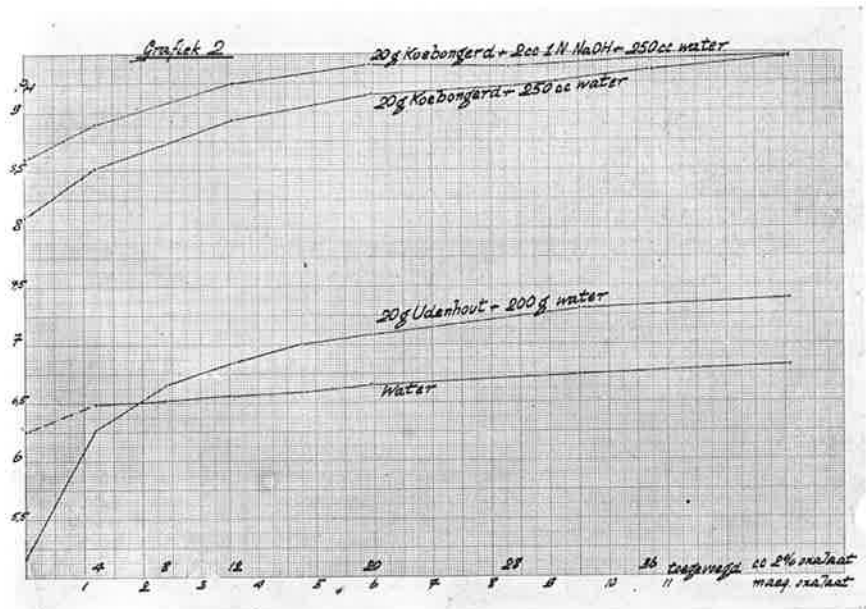
Als geen nevenreacties hadden plaats gevonden, had een buigpunt bij dezelfde hoeveelheid toegevoegd oxalaat moeten worden gevonden. Evenwel wordt door de NaOH-toevoeging de oplosbaarheid en de reactie met CO_2 van het aanwezige CaCO_3 verminderd, waardoor ook de hoeveelheid verbruikt oxalaat moet afnemen, in dit geval van 5,5 tot 4,7 maeq. Natriumoxalaat.

Behalve door een omwisselingsreactie kan een curve van het type c) ook verklaard worden door een anionfixatie. Het toegevoegde electrolyt wordt dan immers geadsorbeerd, totdat het beschikbare kleioppervlak verzadigd is, waarna een toegevoegde overmaat als zodanig in de suspensie blijft en dus afiltreerbaar is.

Afgezien van een Gibbs-adsorptie (15), kan ook een omwisseling tegen OH-ionen optreden. In dit geval moet de suspensie alkalischer worden.



Inderdaad zijn hiervoor aanwijzingen gevonden in de metingen van de suspensie-pH, voorgesteld in grafiek 2.



Terwijl zuiver water, waaraan oxalaat is toegevoegd, maar uiterst weinig alkalischer wordt, stijgt de pH van de onderzochte kleisoorten aanvankelijk snel en later maar weinig bij toevoeging van toenemende hoeveelheden oxalaat, ook zelfs van de Koebongerdklei, die op zichzelf al alkalischer is dan de geconcentreerdste oxalaatoplossing.

Zoals reeds vermeld, wordt voor de granulometrische analyse van Nederlandse kleisoorten 5 maeq. oxalaat gebruikt. Dit blijkt voor de onderzochte

Koebongerdklei ongeveer goed te zijn en voor de Udenhoutklei veel te hoog. Voor de vettere kleisoorten (Twente, Groningen) moet deze hoeveelheid dus te gering zijn.

Het geconstateerde vlakke optimum van de peptisatie (37) vormt dus wel een gelukkige omstandigheid voor de routine-uitvoering.

De per 10 cc suspensie toegevoegde hoeveelheid natriumoxalaat ten bedrage van 3,3 mg wordt als correctie afgetrokken van het gewicht van het gedroogde suspensiemateriaal.

Blijkens het boven beschreven onderzoek wordt dit zout ten dele omgezet in CaC_2O_4 , ten dele geadsorbeerd. In het eerstgenoemde geval kan de fout in deze correctie niet erg groot zijn, omdat de equivalentgewichten van Na (23) en Ca (20) weinig verschillen. Evenwel is de grootte van de gevormde CaC_2O_4 kristallen na het koken vrij uniform ongeveer 10 μ . In verband met de kristalvorm en het soortelijk gewicht (2,2) kan worden opgemerkt, dat bij de kleinste korrelfracties de correctie dus ten onrechte geschiedt. In het tweede genoemde geval van de anionadsorptie is de toegepaste correctie daarentegen globaal juist.

Natriumpyrofosfaat

Teneinde de bovenvermelde resultaten te verifiëren en uit te breiden, is eenzelfde proevenserie uitgevoerd met $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Een verbetering ten opzichte van de voorgaande series werd bereikt door de normale analysegang uit te voeren:

25 g klei in 200 cc water + x cc 4,46% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

een nacht inweken, 15 minuten koken, aanvullen tot 1 l en roeren.

Van deze homogene suspensie werd een voldoende hoeveelheid afgecentrifugeerd, vervolgens gefiltreerd door een membraanfilter en in het filtraat P_2O_5 , Ca en Mg bepaald.

De hoeveelheid vrije $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in de intermicellaire vloeistof als functie van de toegevoegde hoeveelheid blijkt volgens grafiek 3 weer een lijn te leveren, genoemd onder c), zowel voor gekookte als geschudde suspensies. Alleen is de reactie in de geschudde suspensies weer minder volledig geweest, tot uiting komend in een lijn, die evenwijdig aan en boven de kooklijn loopt.

Het geëxtrapoleerde buigpunt ligt voor de gebruikte Koebongerdklei bij 1,67 mmol/l, in overeenstemming met de doorgaans voorgestelde concentratie van 2 mmol/l.

Om een onderscheid te kunnen maken tussen een omwisselingsreactie en een anionfixatie, werden in het filtraat ook Ca en Mg bepaald, die door het pyrofosfaat-complex gebonden worden.

Door de vele bewerkingen en hoge omrekeningsfactoren kunnen deze bepalingen niet erg nauwkeurig zijn, maar het verloop is wel karakteristiek.

Aangenomen, dat de Koebongerdklei uitsluitend CaCO_3 en geen MgCO_3 bevat (rivierklei), moet het Mg adsorptief gebonden zijn. Dit klopt met het verloop van de lijn, die de hoeveelheid complex gebonden Mg aangeeft als functie van de toegevoegde hoeveelheid $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, die aanvankelijk snel stijgt, een buigpunt bezit ongeveer op de plaats van het buigpunt in de P_2O_5 -lijn en verder ongeveer evenwijdig aan de abcis loopt. Daarentegen geeft de aanwezigheid van CaCO_3 in de klei een complicatie, tot uiting komend in een ongeveer parabolisch stijgende lijn. Dit kan begrepen worden uit het feit, dat het CaCO_3 op ingewikkelde wijze meereageert in het op zichzelf al gecompliceerde systeem klei-water-pyrofosfaat, waarbij de verrichte bepalingen aan een nog niet in evenwicht verkerend systeem zijn uitgevoerd. In de evenwichtstoestand zou immers al het aanwezige CaCO_3 zijn opgelost, hetzij door reactie met CO_2

ren, terwijl ook de hydrolyse van de klei in de verdunde suspensie veel sterker is. De kationenwaarde van de Koebongerdklei bedraagt volgens een vroeger uitgevoerde bepaling, waaraan in verband met het aanwezige CaCO_3 niet teveel waarde mag worden gehecht, 19,7 maeq. Ba/100 g. Deze waarde had moeten worden gevonden in plaats van $26,7 - 10,7 = 16$ maeq./100 g, indien de kationenbezetting uitsluitend uit de neerslagvormende kationen Ca + Mg had bestaan. Evenwel zijn in het percolaat duidelijk Na en K aangetoond, maar de hoeveelheden werden niet bepaald. Terwijl voor de Udenhoutklei een hoeveelheid verbruikt oxalaat van $2,4 \times 5 = 12,0$ maeq./100 g gevonden is en uit grafiek 2 geconcludeerd moest worden, dat ook een anionadsorptie had plaatsgevonden van onbekende grootte, blijkt uit de vroeger behaalde kationenwaarde van 8,11 maeq. Ba/100 g, dat minimaal $12,0 - 8,1 = 3,9$ maeq. oxalaat per 100 g gefixeerd moet zijn.

Samenvattend blijkt uit dit onderzoek dus, dat bij de peptisatie van klei al de mogelijke reacties:

neutralisatie
kationenomwisseling
anionenadsorptie
ionenreacties in homogene oplossing

inderdaad voorkomen, waarbij de onderlinge verhouding afhangt van de aard van de klei (positieve ladingsplekken) en de kationenbezetting (pH).

Tenslotte dank ik ook langs deze weg mejuffrouw A. E. H. J. van Vugt voor de hulp verleend bij de uitvoering van de in het bovenstaande beschreven bepalingen.

LITERATUUR

- (1) P. H. Dal Klei 6 (1956) 283. Methodiek van de granulometrische analyse.
- (2) P. H. Dal Klei 7 (1957) 91. Invloed van soda op klei.
- (3) G. J. Bouyoucos Soil Sci 25 (1928) 365 en 473; 26 (1928) 233; 38 (1934) 335. Een serie artikelen handelend over de aerometermethode.
- (4) A. Casagrande Die Aräometermethode zur Bestimmung der Kornverteilung von Böden, Berlin 1934.
- (5) ASTM Standards 1952 Part 3.D422—51, onveranderd in supplementen 1953 en 1954.
- (6) D. T. Davidson—T. Y. Chu. Engineering Report The Iowa State College Bulletin No. 16 1952-53. Dispersion of loess for mechanical analysis.
- (7) H. G. F. Winkler Ber. D.K.G. 31 (1954) 337. Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkera-mischer Erzeugnisse.
- (8) A. Mathieu-Sicaud en G. Lavavas-seur C. R. Acad. Sci. Paris 228 (1949) 393 The ultrasonic dispersion of clay slips and the interpretation of the results with the electron microscope.
- (9) M. S. Crowley en A. P. Welch J. Am. Cer. Soc. 37 (1954) 433. Clay-particle dispersion bij ultrasons.
- (9a) T. A. Dickinson Cer. Age 65 (1955) no. 3.13. Ultrasonic dispersion of slips and glazes.
- (10) G. Wiegner Erg. Bd. Koll. Ztschr. 36 (1925) 341. Dispersität und Basenaustausch.
- (11) T. Y. Chu en D. T. Davidson The Iowa State College Bulletin Eng. Rep. No. 21 1954-55. Simplified air-jet dispersion apparatus for mechanical analysis of soils.
- (12) S. Odén Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala 16 (1919) 125. Ueber die Vorbehandlung der Bodenproben zur mechanischen Analyse.
- (13) A. L. Johnson en F. H. Norton J. Am. Cer. Soc. 24 (1941) 189. Mechanism of deflocculation in the clay-water system.
- (14) D. A. Holdridge Trans. Brit. Cer. Soc. 49 (1950) 286. The influence of clay colloids in ceramics.
- (15) H. W. van der Marel Dissertatie Wageningen 1935. Bijdrage tot de kennis van de kationen- en anionen-adsorptie van tropische en Nederlandse gronden.
- (16) A. L. S. Bär Dissertatie Wageningen 1936. Over de systematische veranderingen in uitwisselingscapaciteit van klei.
- (17) L. B. Olmstead, L. T. Alexander,

- H. E. Middleton* U. S. Dept. Agric. Techn. Bull. No. 170 (1930).
A pipette method of mechanical analysis of soils based on improved dispersion procedure.
- (18) *W. D. Kingery* J. Am. Cer. Soc. 34 (1951) 242.
Note on the effect of fluoride ions on a clay suspension.
- (19) *H. E. Samson* Clay Minerals Bulletin 1 (1952) 266.
Fluoride adsorption by clay minerals and hydrated alumina.
- (20) *R. E. Grim* Clay Mineralogy. New York, Toronto, London 1953 p. 156.
- (21) *E. Ungerer* Ztschr. Pfl. ernähr. A 21 (1931) 129.
Die Festlegung der Phosphorsäure durch Titan (IV) oxyd.
- (22) *K. C. Sen* Z. anorg. allg. Chem 182 (1929) 118.
Adsorption of metallic hydroxides. Adsorption of acid ions in relation to their power of coagulation and to their strength.
- (23) *A. J. Pugh* Soil Sci. 38 (1934) 161.
The laws of soil colloidal behavior II. Ionic exchange with hydroxides.
- (24) *S. Mattson* Soil Sci. 32 (1931) 343.
The laws of soil colloidal behavior VI. Amphoteric behavior.
- (25) *R. Coleman* Proc. Soil Sci. Soc. Am. 9 (1944) 72.
J. Am. Soc. Agron. 36 (1945) 1013.
The mechanism of phosphate fixation by montmorillonitic and kaolinitic clays.
- (26) *P. F. Low, C. A. Black*. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 12 (1947) 180.
Soil Sci. 70 (1950) 273.
Reactions of phosphate with kaolinite.
- (27) *P. H. Dal* Klei 6 (1956)
Literatuuroverzicht over de bepaling van oplosbaar sulfaat in klei en gebakken keramisch materiaal.
- (28) *H. R. Shell, W. P. Cortelyou* J. Am. Cer. Soc. 26 (1943) 179.
Soluble sulfate content of pottery bodies during preparation.
- (29) *A. L. Johnson, G. B. Hughes* J. Am. Cer. Soc. 31 (1948) 194.
Effect of the sulfate ion on the plasticity of brick clays.
- (30) *G. Barbier, J. Chabannes* Compt. Rend. 226 (1948) 1036.
Relation between adsorption of anions by clays and their flocculation (volgens C. A. 42 (1948) 6480).
- (31) *R. K. Schofield, H. R. Samson* Clay Min. Bull. 2 (1953) no. 9. 45.
The deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption.
- (32) *R. K. Schofield, H. R. Samson* Disc. Faraday Soc. 1954 no. 18. 135.
Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces.
- (33) *A. Mehlich* Fourth Intern. Congress Soil Sci. Amsterdam 1950 Vol. I 133.
Cation exchange-anion exchange ratios of kaolinitic soil colloids.
- (34) *H. van Olphen* Diss. Delft 1951
Chemical treatment of drilling fluids.
- (35) *T. F. Ford, A. G. Loomis, J. F. Fildam* J. physic. chem. 44 (1940) 1.
The colloidal behavior of clays as related to their crystal structure.
- (36) *K. Zimmermann* Ber. D.K.G. 14 (1933) 28.
Die Anwendung des Andreasen'schen Sedimentationsapparates im grobkörnischen Laboratorium.
- (37) *F. W. Hisschemöller* Meded. Vlamovenstraatklinker IJsselstein (1932) p. 10.
Onderzoekingen over de slibanalyse.
- (38) *K. Zimmermann* Ziegelindustrie 5 (1952) 322.
Zur Korngrößenbestimmung von Tonen.
- (39) *H. Lippmann* Ziegelindustrie 6 (1953) 44.
Die Methoden der Korngrößenanalysen von Ziegeltonen und die Darstellung ihrer Ergebnisse.
- (40) *A. N. Puri* Soil Sci. 33 (1932) 241.
A new type of hydrometer for the mechanical analysis of soils.
- (41) *E. H. Tyner* Proc. Soil Sci. Soc. Am. 4 (1939) 106.
The use of sodium metaphosphate for dispersion of soils for mechanical analysis.

