

M. G. M. Bruggenwert

Adsorptie van Al-ionen aan het kleimineraal montmorilloniet

With a summary

Adsorption of aluminium ions on the
clay mineral montmorillonite



1972 *Centrum voor landbouwpublikaties en landbouwdocumentatie*
Wageningen

2062865

Abstract

BRUGGENWERT, M. G. M. (1972) Adsorptie van Al-ionen aan het kleimineraal montmorilloniet (Adsorption of aluminium ions on the clay mineral montmorillonite). Versl. landbouwk. Onderz. (Agric. Res. Rep.) 768. pp. (iv)+120, tables 19, figs. 41. Eng. and Dutch summaries. ISBN 90220 0387 6.

Also: Doctoral thesis, Wageningen.

The adsorption of aluminium ions onto sodium and calcium montmorillonite was studied. Under the experimental conditions (pH 3.5 and 5 and different total salt concentrations) the adsorbed aluminium ions were found to be in the form Al^{3+} , except when adsorbed onto calcium montmorillonite at pH 5. The similarity of the adsorption isotherms of Al^{3+} and La^{3+} onto montmorillonite and the similarity of these adsorption isotherms to the adsorption isotherms of Al^{3+} and La^{3+} onto resin (Dowex) suggested that adsorption properties of Al^{3+} onto montmorillonite were due to electrostatic properties and not to a specific property of aluminium nor of montmorillonite. Thermodynamic exchange constants (K) and the 'water factor' (responsible for dependence of K on concentration) were calculated. The 'water factor' corrected most of the variation in K .

A hypothesis was developed and confirmed by experimental results. It resolved contradictions in the literature on the hydrolysis of aluminium ions in the presence of clay minerals. The influence is mentioned of the adsorbed aluminium ions on the cation-exchange capacity, the titration curve and the stability of clay mineral aggregates.

ISBN 90 220 0387 6

De auteur promoveerde op 21 juni 1972 aan de Landbouwhogeschool te Wageningen op een gelijk-luidend proefschrift tot doctor in de landbouwwetenschappen.

© Centrum voor landbouwpublicaties en landbouwdocumentatie, Wageningen, 1972.

Niets uit deze uitgave mag worden veeleenvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotocopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

No part of this book may be reproduced or published in any form by print, photoprint, microfilm or any other means without written permission from the publishers.

Inhoud

1 Inleiding	3
1.1 De invloed van geadsorbeerde Al- en H-ionen op enige eigenschappen van kleimineralen in de bodem	5
1.2 Doelstelling	6
2 Het omwisselevenwicht van Al-ionen aan kleimineralen	8
2.1 Inleiding	8
2.2 Literatuurgegevens	9
2.3 De standaard vrije enthalpie van de omwisselreactie	11
2.4 Complicaties bij onderzoek van het M-Al-evenwicht	20
3 Hydrolyse en polymerisatie van Al-ionen in waterige oplossing	21
3.1 Inleiding	21
3.2 Hydrolyse van het monomere Al^{3+} -ion in oplossingen van Al-zouten	22
3.3 Hydrolyse- en polymerisatie-reacties in een Al-oplossing bij toevoeging van een base	27
3.4 Conclusie en samenvatting	31
4 Hydrolyse van Al-ionen onder invloed van klei	34
4.1 Inleiding en literatuurgegevens	34
4.2 De verschuiving van de hydrolysegraad van Al-ionen onder invloed van klei: een werkhypothese	36
4.2.1 Berekeningen van de hydrolysegraad en het pH-verloop bij toevoeging van V_0 ml oplossing van Al-zout aan 1 meq homoione M-klei	39
4.2.2 Berekeningen van de hydrolysegraad tijdens de extractie van M-Al-klei met oplossingen van M-(H)-zouten	45
5 Materiaal en methoden	47
5.1 Inleiding, keuze van experimentele condities	47
5.2 Het meten van de adsorptie-isothermen	48
5.2.1 Het bereiden van een Na- c.q. Ca-Al-klei	48
5.2.2 De analyse van de evenwichtsoptlossingen	51
5.2.3 Het berekenen van de geadsorbeerde hoeveelheden van de respectievelijke kationen	54
5.3 Het materiaal	55

6 Experimentele resultaten	57
6.1 De adsorptie-isothermen	58
6.2 De thermodynamische omwisselconstante en het verloop van de activiteitscoëfficiënten in de adsorptiefase	69
6.2.1 Al- c.q. La-Na-montmorilloniet systemen	69
6.2.2 Al- c.q. La-Ca-montmorilloniet systemen	82
6.3 De verschuiving van de hydrolysegraad van Al-ionen onder invloed van de klei	86
6.4 Evaluatie van de hypothese betreffende de invloed van kleimineralen op de hydrolysegraad van Al-ionen	91
7 De invloed van geadsorbeerde Al-ionen op enige eigenschappen van de bodem	94
7.1 De invloed van de geadsorbeerde Al-ionen op de CEC en hiermee samenhangende grootheden	94
7.2 De invloed van geadsorbeerde Al-ionen op de titratiecurve	96
7.3 De invloed van geadsorbeerde Al-ionen op de structuur van kleimine-raal-aggregaten	99
Samenvatting	103
Summary	106
Literatuur	109
Appendix	114

1 Inleiding

Chernov (1947) en Jenny (1961) beschreven hoe het inzicht tot stand is gekomen dat ook Al-ionen de negatieve lading van klei-mineralen kunnen neutraliseren. In 1914 stelde Daikuhara (cit. Chernov) reeds dat geadsorbeerde Al- en Fe-componenten in de bodem uitgewisseld kunnen worden door neutrale zouten. Kappen (1916) concludeerde dat Al^{3+} -ionen in de bodem geadsorbeerd en omgewisseld kunnen worden en dat de preferentie voor Al-ionen groter is dan die voor H-ionen. Kappen bepaalde in KCl-extracten van minerale gronden een hoeveelheid titreerbaar zuur dat gelijk was aan het aluminiumgehalte van deze extracten. De in deze KCl-extracten voorkomende H-ionen zouden een gevolg zijn van hydrolyse van de uitgewisselde Al-ionen. Hiermee onderstreepte Kappen de tot ongeveer 1920 algemeen aanvaarde opvatting dat geadsorbeerde Al- en eventueel Fe-species de oorzaak zijn dat minerale gronden zuur kunnen reageren.

In de twintiger jaren werd dit Al-concept voornamelijk in West-Europa en in de Verenigde Staten vervangen door de hypothese dat geadsorbeerde H-ionen juist de oorzaak zijn van een zure reactie van de boden. Belangrijke oorzaken voor deze verandering in zienswijze waren de resultaten van titraties en electrodialyse van zure grondsuspensies. De titratiecurven van deze gronden wekten de indruk dat het zwakke zuren zijn. Bovendien reageren deze gronden ook zuur zonder dat zout toegevoegd wordt. Bij electrodialyse van een grondsuspensie komen de geadsorbeerde kationen in het kathode-compartiment. Zure gronden gaven echter geen Al-ionen in het kathode-compartiment. Niet beseffend dat door de hoge pH bij de kathode de Al-ionen als $Al(OH)_3$ neerslaan op het membraan tussen het suspensie- en kathode-compartiment, werd uit de resultaten geconcludeerd dat zure gronden geen Al-ionen in de adsorptiefase bevatten. Wilson (1928, 1929) vond zelfs bij electrodialyse van een met Al-acetaat behandelde grond geen aluminium-ionen in de kathode-ruimte, en concludeerde dat aan klei geen Al-ionen adsorberen. Ook andere aanhangers van de H-klei-hypothese waren deze mening toegedaan. Zo veronderstelden Kelley & Brown (1926) dat Al-ionen in een waterige oplossing door toevoeging van een klei-suspensie zo sterk hydrolyseren dat slechts H-ionen adsorberen en dat $Al(OH)_3$ neerslaat. De hiermee in strijd lijkende waarnemingen van Kappen en andere onderzoekers, dat in extracten van zure gronden met oplossingen van neutrale zouten Al-ionen voorkomen, verklaarden de verdedigers van de H-klei-hypothese als zijnde het gevolg van het oplossen van Al-verbindingen (Al-hydroxyden-oxyden) door de uitgewisselde H-ionen. Alle eigenschappen van zure gronden leken te verklaren met de H-klei-hypothese, die in West-Europa en in de Verenigde Staten algemeen werd aanvaard. Zelfs Kappen herriep in

zijn later werk (1932) het Al-klai concept.

Maar ook de H-klai-hypothese zou weer achterhaald worden. Bijna in hetzelfde jaar dat Kappen het Al-klai concept verwierp, kwamen Paver & Marshall (1934), door vergelijking van de Al-adsorptie met die van Fe- en La-ionen aan geëlectrodialyseerde montmorilloniet en beidelliet, tot de conclusie dat Al-ionen wel aan klai kunnen adsorberen en dat geëlectrodialyseerde klai een Al-klai is. De Al-adsorptie aan deze klai bleek zeer gering te zijn ten opzichte van de Fe- en La-adsorptie. In een tweede experiment vonden Paver & Marshall dat geëlectrodialyseerde klai, al of niet behandeld met AlCl_3 , na extractie met 1 N NH_4Cl steeds evenveel Al^{3+} -ionen in oplossing opleverde. Een en ander is een bewijs voor de aanwezigheid van Al^{3+} -ionen in de geëlectrodialyseerde klai.

Chernov (1947) toonde aan dat de preferentie van bodemonsters voor Al-ionen groter blijkt te zijn dan die voor H-ionen. Hij percoleerde grondmonsters met CaCl_2 -oplossingen welke HCl of AlCl_3 bevatten. In aanwezigheid van AlCl_3 werd minder Ca geadsorbeerd dan bij aanwezigheid van eenzelfde concentratie HCl.

De opvatting dat Al-ionen geadsorbeerd aan klai voorkomen en een belangrijke rol spelen bij zure gronden werd geleidelijk algemeen. In 1949 sprak Schofield zich op grond van zijn onderzoekingen voor deze opvatting uit. Stanford (1948) toonde aan dat de K-fixatie aan bentoniet toeneemt door een NaF-behandeling en concludeerde hieruit dat interlayer Al de K-fixatie gedeeltelijk voorkomt. In de Verenigde Staten werd het Al-klai-concept in de eerste helft van de vijftiger jaren algemeen aanvaard. De onderzoekingen van Coleman & Haward (1953, 1954) en van Low (1955) hebben hiertoe een belangrijke bijdrage geleverd. Coleman & Haward vergeleken de titratiecurven en de neutralisatiewarmte van H-hars met die van Al-hars. Op dezelfde wijze vergeleken zij een Al-bentoniet met een met HCl gepercoleerde en met een geëlectrodialyseerde bentoniet. De resultaten toonden aan dat Al-ionen aan klai geadsorbeerd worden, dat geëlectrodialyseerde klai een Al-klai is en verder dat een H-klai zich bij verouderen spontaan omzet in een Al-klai. Low (1955) behandelde Ag-bentoniet met een AlCl_3 -HCl-oplossing van wisselende samenstelling. Het resultaat was een Al-H-bentoniet waarvan de potentiometrische en conductometrische titratiecurven twee buigpunten vertoonden. Het eerste buigpunt werd veroorzaakt door de H-ionen, het tweede door de Al-ionen, welke beide ionensoorten kwantitatief werden teruggevonden. Door titratiecurven van geëlectrodialyseerde bentoniet te vergelijken met de bereide Al-H-bentoniet bevestigde Low dat electrodialyse leidt tot bezetting van het adsorptie-complex met Al- en H-ionen. Op dezelfde wijze bevestigde Low dat een kunstmatig bereide H-klai spontaan overgaat in een Al-klai. Een en ander werd kwantitatief bevestigd door Eekman & Laudelout (1960) die de kinetica van de spontane aluminisatie van H-kleien bestudeerden.

Door deze resultaten heeft de H-klai-hypothese plaats gemaakt voor de thans algemeen aanvaarde opvatting dat aan het adsorptiecomplex van zure minerale gronden zowel H- als Al-ionen voorkomen. Van sommige gronden, zoals vele kattekleien en verschillende tropische gronden, kan een zeer hoog percentage (> 50%) van het adsorptiecomplex met Al- en H-ionen bezet zijn.

1.1 De invloed van geadsorbeerde Al- en H-ionen op enige eigenschappen van kleimineralen in de bodem

Geadsorbeerde Al-ionen beïnvloeden de grootte van de CEC en het verloop van de titratiecurve van kleimineralen, alsook de stabiliteit van kleimineraal-aggregaten.

Door de aanwezigheid van geadsorbeerde Al-ionen kan de waarde van de CEC sterk variëren met de bepalingmethode, vooral met de pH waarbij geëxtraheerd wordt. Pratt & Holowaychuk (1954) suggereerden reeds dat de verschillen in de CEC bij het variëren van de extractiemethoden veroorzaakt worden door geadsorbeerde Al-species. Om de pH-afhankelijkheid van de CEC te karakteriseren gebruiken Coleman et al. (1959) de termen 'permanent charge' en 'pH-dependent-charge'. De 'permanent charge' wordt gedefinieerd als gelijk aan de hoeveelheid van alle kationen welke door oplossingen van een neutraal zout worden uitgewisseld. De 'pH-dependent-charge' is dat deel van de lading dat wordt geneutraliseerd door geadsorbeerde, zuur reagerende kationen, welke niet door oplossingen van neutrale zouten worden uitgewisseld. Vele onderzoekers (Rich, 1960; Hsu & Rich, 1960; Shen & Rich, 1962; Dixon & Jackson, 1962; Coleman & Thomas, 1964; McLean, 1965) toonden aan dat de 'pH-dependent-charge' van de minerale fase veroorzaakt wordt door moeilijk uitwisselbaar geadsorbeerde Al- en eventueel Fe-polymeren. Deze polymeren hebben een lading die afneemt bij stijgende pH waardoor de CEC toeneemt. Zoals in hoofdstukken 4 en 7 nader wordt toegelicht blijken de begrippen 'permanent-charge' en 'pH-dependent-charge' de betekenis van de geadsorbeerde Al-species onvoldoende te beschrijven. Het onderscheid tussen beide begrippen is niet ondubbelzinnig, omdat de uitwisselbaarheid van Al- en H-ionen afhankelijk is van de wijze waarop met neutrale zouten geëxtraheerd wordt; bovendien kunnen de oplossingen hiervan de niet uitwisselbare Al-polymeren deprotoniseren en daarmee de fixatie bevorderen.

Met het aanvaarden van het Al-klei-concept wordt ook de betekenis van het geadsorbeerde Al voor de zwak zure eigenschappen van de anorganische fase van de bodem duidelijk onderkend. Heddlestone et al. (1960) stelden vast dat H-hars een titratiecurve heeft die overeenkomt met die van een sterk zuur, terwijl de titratiecurve van Al-hars overeenkomt met die van een zwak zuur. Al- (en ook Fe-) klei-suspensies vertonen een zeer regelmatige stijging in pH bij toevoeging van NaOH (Coleman & Thomas, 1964). Dit wijst op een geleidelijke overgang van monomeren en laag-polymeren tot hoog-polymere Al-species, waarbij steeds vele species tegelijk aanwezig zijn. Sommige onderzoekers (Jackson, 1963; Schwertmann & Jackson, 1964) vonden in de titratiecurven van Al-klei-suspensies meer of minder zwak ontwikkelde buigpunten die erop kunnen wijzen dat in bepaalde pH-trajecten slechts enkele Al-species tegelijk aanwezig zijn. Het behoeft geen betoog dat de geadsorbeerde Al-species en dus ook de adsorptie ervan bekend moeten zijn om de invloed van Al-species op de titratiecurve nader te kunnen kwantificeren.

Geadsorbeerde Al-species hebben ook een groot effect op de stabiliteit van kleimineraal-aggregaten. Röntgenopnamen van Al-klei tonen aan dat plaatcondensatie optreedt waarbij de afstand tussen de kleiplaatsjes 4 Å wordt (Hsu & Bates, 1964). In

de natuur is door verschillende onderzoekers een zogenaamd 14 Å (basal spacing) mineraal aangetroffen en beschreven als een overgangsvorm tussen montmorilloniet en chloriet dan wel vermiculiet en chloriet. De afstand tussen de kleiplaten van dit 14 Å mineraal wordt niet verkleind na K-verzadiging met 1 N KCl en daarna drogen bij 100 °C, en ook niet vergroot door glycerolverzadiging. De plaatcondensatie van dit 14 Å mineraal werd door Rich & Obenshain (1955), Klages & White (1957) en Rich (1960) toegeschreven aan Al-polymeren tussen de kleiplaten. Dixon & Jackson (1962) tonen tevens aan dat de 14 Å piek in het Röntgendiffractiebeeld verschuift naar 10 Å indien het mineraal met een Al-complexvormer wordt geëxtraheerd en daarna verzadigd met 1 N KCl. Dit toont duidelijk aan dat Al-species een sterke (en ten opzichte van neutrale zouten irreversibele) plaatcondensatie kunnen veroorzaken.

De hoge lading van sommige Al-monomeren en laag-polymeren wijst erop dat ook reversibel geadsorbeerde Al-ionen de stabiliteit van de kleimineraal-aggregaten zouden kunnen bevorderen. Naast de gegevens van Hsu & Bates (1964), die met verzadigde Al-klei werkten, zijn hierover nog weinig gegevens beschikbaar. Ook hier geldt weer dat een nadere kwantificering van deze stabiliteit-bevorderende werking eerst gegeven kan worden nadat de geadsorbeerde Al-species en het adsorptieproces zelf bekend zijn.

1.2 Doelstelling

Zoals uit het voorgaande blijkt is het voor het verkrijgen van een inzicht in de rol van het Al in de bodem noodzakelijk om de adsorptie van Al-ionen aan het adsorptie-complex nader te onderzoeken. In het onderhavige onderzoek wordt het omwissel-evenwicht tussen Al-ionen en andere positieve ionen (Na- en Ca-ionen) aan kleimineralen (montmorilloniet) bestudeerd.

Hierbij komen verschillende problemen naar voren die in de hoofdstukken 2, 3 en 4, voorafgaande aan het experimentele gedeelte, behandeld worden. In de eerste plaats wordt aandacht geschonken aan het verschijnsel dat de adsorptie-isothermen van kationen aan klei in het algemeen afhankelijk zijn van de ionsterkte. Dit betekent dat ook de waarden van de te berekenen voorkeursfactoren (zie vergelijkingen 2.2 en 2.3) in het algemeen afhankelijk zijn van de zoutconcentratie. In hoofdstuk 2 wordt hier nader op ingegaan door de 'waterterm' (zie sectie 2.3), welke voorkomt in de formulering van de thermodynamische omwisselconstante volgens Gaines & Thomas (1953), nader te concretiseren.

Bij de bestudering van de omwissel-evenwichten waar Al-ionen bij betrokken zijn doen zich bijzondere complicaties voor welke samenhangen met de hydrolyse- en polymerisatie-neiging van de Al-ionen (zie ook sectie 2.4). Zowel voor het vaststellen van de experimentele omstandigheden als voor de verwerking van de resultaten is kennis van hydrolyse- en polymerisatie-processen noodzakelijk. Daarom is een literatuurstudie uitgevoerd betreffende de hydrolyse en polymerisatie van Al-ionen in waterige oplossingen (hoofdstuk 3).

In aanwezigheid van kleimineralen leidt de hydrolyse- en polymerisatie van de Al-

ionen tot extra complicaties. In de adsorptiefase kan de Al-concentratie zeer hoog oplopen waardoor de polymerisatie van Al-ionen bevorderd wordt. Daarnaast zal onder invloed van de selectieve adsorptie van Al-ionen een verschuiving van de hydrolysegraad kunnen optreden. Het mechanisme volgens welke deze verschuiving plaatsvindt is nog slecht bekend. Zelfs betreffende de richting waarin de hydrolysegraad verschuift spreken de onderzoekers elkaar tegen. In hoofdstuk 4 is betreffende de verschuiving van de hydrolysegraad een hypothese opgesteld die alle in de literatuur gegeven resultaten kan verklaren. Ook eigen metingen (zie sectie 6.3) bevestigen deze hypothese.

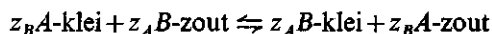
Na deze uitgebreide theoretische benaderingen worden in het experimentele gedeelte de adsorptie-isothermen van Al aan Na- c.q. Ca-montmorilloniet gemeten en de voorkeursfactoren en thermodynamische omwisselconstanten berekend (hoofdstuk 5 en 6).

Tot slot wordt in hoofdstuk 7, aan de hand van de gevonden adsorptie-eigenschappen, in het kort ingegaan op de invloed van geadsorbeerde Al-ionen op de CEC, de titratiecurve en de stabiliteit van de kleimineraal-aggregaten.

2 Het omwisselevenwicht van Al-ionen aan kleimineralen

2.1 Inleiding

Voor een bepaald ionenpaar bestaat bij evenwicht een bepaalde relatie tussen de bezetting van het adsorptiecomplex en de ionensamenstelling van de evenwichtsooplossing.¹ De eenvoudigste weergave van een incidentele evenwichtssituatie geschiedt met behulp van de selectiviteitscoëfficiënt, S , gedefinieerd als de verhouding van de hoeveelheden van de respectieve ionen aan het complex gedeeld door de verhouding in de evenwichtsooplossing. Deze selectiviteitscoëfficiënt heeft uiteraard alleen incidentele betekenis, en van oudsher heeft men gezocht naar een veralgemenisering van de relatie tussen de bezetting van het adsorptiecomplex en de samenstelling van de evenwichtsooplossing. Gebruik makend van de stoichiometrie van de omwisselreactie (welke berust op de electroneutraliteit van het adsorptiecomplex) kan men een omwisselconstante invoeren op basis van de algemene reactievergelijking



als

$$K \equiv (B\text{-klei})^{z_A} (A\text{-zout})^{z_B} / (A\text{-klei})^{z_B} (B\text{-zout})^{z_A} \quad (2.1)$$

waarin z de waardigheid van de betrokken kationen A en B aangeeft en tussen ronde haken de activiteit van de betrokken reactanten vermeld staat. De berekening van K uit meetgegevens veronderstelt uiteraard een bekende samenhang tussen de meetgrootheden, zoals bijvoorbeeld de fractie geadsorbeerd, de concentratie in de evenwichtsooplossing en de betrokken activiteiten. In paragraaf 2.3 zal nader op de uitwerking hiervan worden ingegaan. Voor praktische toepassingen wordt dikwijls volstaan met het direct invullen van de meetgegevens in vergelijkingen van het type (2.2) en (2.3) waarmee dan een voorkeursfactor wordt gedefinieerd, zoals bijvoorbeeld:

$$K_N \equiv \frac{N_A^{z_B}}{N_B^{z_A}} \cdot \frac{(B)^{z_A}}{(A)^{z_B}} \quad (2.2)$$

en

¹ Onder evenwichtsooplossing, ook wel bulkoplossing genoemd, wordt hier verstaan dat gedeelte van de natte fase waarin de totale normaliteit van de kationen gelijk is aan de totale normaliteit van de anionen.

$$K'_N = \frac{N_A^{z_B}}{N_B^{z_A}} \cdot \frac{[B]^{z_A}}{[A]^{z_B}} \quad (2.3)$$

waarin N de equivalent-fractie (het gedeelte van de adsorptiefase dat bezet is door het betrokken kation) is, terwijl tussen ronde en rechte haken de activiteit respectievelijk de concentratie van de kationen in de evenwichtoplossing staat. Deze preferentiefactoren K_N en K'_N zijn vergelijkbaar met de K_c en K'_c -waarden van evenwichtsreacties in oplossingen en zouden kunnen worden opgevat als 'voor de stoichiometrie gecorrigeerde selectiviteitscoëfficiënten'. Hoewel er geen reden is om aan te nemen dat K_N en K'_N constanten zijn voor de betrokken reactie, blijkt niettemin dat voor vele omwisselreacties deze voorkeursfactoren over beperkte omwisseltrajecten slechts weinig variëren. Hieraan wordt dan in de praktijk een reële geschiktheid voor het doen van voorspellingen ten aanzien van de systeemsamenstelling ontleend.

2.2 Literatuurgegevens

Wat betreft de preferentie van klei en grond voor Al-ionen ten opzichte van andere kationen zijn in de oudere literatuur (Chernov, 1947) reeds kwalitatieve bepalingen vermeld. Meer kwantitatieve bepalingen dateren van de laatste tien jaren. Nye et al. (1961) bepaalden de preferentie van Al ten opzichte van Na, Ca en K aan montmorilloniet, kaoliniet en twee grondmonsters. Zij percoleerden de monsters met oplossingen waarin de verhouding Al ten opzichte van een van de andere kationen en ook de totale zoutconcentratie varieerde. Na evenwichtsinstelling werd het aanwezige zout met alcohol verwijderd waarna door percoleren met 1 N NH_4Cl resp. 1 N KCl de geadsorbeerde kationen werden bepaald.

Uit de resultaten blijkt dat S_{M-Al} zowel voor $M = Na$ als voor $M = Ca$ in het gehele omwisseltraject groter is dan 1, zelfs bij een zoutconcentratie van 1 N . Voor $M = K$ blijkt S zowel groter als kleiner dan 1 te kunnen zijn: bij lage K-bezetting (10%) wordt zelfs bij lage zoutconcentratie (0,006 N) S kleiner dan 1. Bij hogere zoutconcentraties wordt K ook preferent geadsorbeerd bij hogere K-bezettingen. Nye et al. (1961) berekenden voor het K-Al-systeem tevens de waarde van K'_N , welke sterk afhankelijk blijkt zowel van de bezettingsgraad als van de zoutconcentratie: K'_N kan voor de resp. monsters bij constante zoutconcentraties variëren met een factor 20–60 over het gehele omwisseltraject, en met een factor 6 bij constante K-bezetting en variërende zoutconcentraties. Voor Al-Na en Al-Ca-systemen worden door Nye et al. geen K'_N -waarden gegeven.

Clark & Turner (1965) onderzochten de preferentie voor Al ten opzichte van Ca, Na en K aan montmorilloniet. Zij volgden dezelfde werkwijze als Nye et al. (1961) met het verschil dat niet werd uitgewassen met alcohol na verkregen evenwicht. Clark & Turner berekenden K'_N -waarden die voor de Ca-Al-omwisseling onafhankelijk bleken van de bezetting van de klei en onafhankelijk van de zoutconcentratie (0,05 N resp. 1 N). De S -waarde voor Al ten opzichte van K is lager dan voor Al ten opzichte van Ca.

Turner et al. (1963) bepaalden de preferentie voor Al ten opzichte van Ca door Al-bentoniet te titreren met $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zij bepaalden de concentraties Al en Ca in de oplossing en berekenden met behulp van de CEC en de gebruikte hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de geadsorbeerde hoeveelheid Ca en Al. Als resultaat vonden zij: $\text{p}K'_N = -1,5$ per 3 meq klei voor de omwisseling $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$ bij 0,01 N. De waarde varieert niet met de Al-bezetting (vergelijk ook hoofdstuk 6).

Turner (1965) mat met dezelfde titratietechniek de preferentie voor Al ten opzichte van Ca aan Wyoming bentoniet, Fithian illiet en kaoliniet. De geadsorbeerde Al werd nu bepaald door desorptie met 1 N NaCl. Al bleek ten opzichte van Ca preferent geadsorbeerd te worden ($S > 1$). Opmerkelijk was dat de preferentie voor Al ten opzichte van Ca voor al het materiaal dezelfde was, met $\text{p}K'_N = -1,6$ per 3 meq klei. Voor de $\text{Na} \rightarrow \text{Al}$ omwisseling aan bentoniet gold $\text{p}K'_N = -2,3$ per 3 meq klei. De zoutconcentratie waarbij de metingen verricht zijn worden door Turner niet opgegeven. Ook Chen (1965) gebruikte dezelfde titratietechniek als Turner et al. (1963). Hij berekende voor de $\text{K} \rightarrow \text{Al}$ en $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Al}$ omwisseling aan bentoniet $\text{p}K'_N$ -waarden van respectievelijk $-0,85$ en $-0,35$ terwijl de $\text{p}K'_N$ -waarden van de $\text{Li} \rightarrow \text{Al}$ omwisseling varieerden met de Li-bezetting.

Coulter & Talibudeen (1968) bepaalden de preferentie voor Ca ten opzichte van Al, en Coulter (1969) de preferentie voor Al ten opzichte van K van Wyoming bentoniet, Montana vermiculiet, Fithian illiet en twee gronden door deze te bezetten met Ca resp. K en daarna in evenwicht te brengen met wisselende hoeveelheden 0,01 N AlCl_3 . Zij bepaalden het geadsorbeerde Al door de hoeveelheid Al te meten die verdwijnt uit de oplossing. De hoeveelheid geadsorbeerde Ca en K werd met behulp van de radioactieve-isotopen-verdunnings-methode gemeten. De preferentie voor Al ten opzichte van Ca (S -waarde) was groot en varieerde bij dezelfde Cl-concentratie met de ladingsdichtheid van de adsorbens: vermiculiet $>$ illiet $>$ montmorilloniet. Bij montmorilloniet vonden Coulter & Talibudeen (1968) een $\text{p}K'_N$ voor $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$ van $-1,8$ per 6 meq klei bij 0,01 N. Deze waarde blijkt onafhankelijk van de Ca-bezetting en van de pH in het traject 3,0–4,3. Coulter vond dat voor montmorilloniet $S > 1$ voor $\text{K} \rightarrow \text{Al}$, terwijl bij illiet en vermiculiet S zowel groter als kleiner dan 1 kon zijn, afhankelijk van de Al-bezetting.

Bovenstaande studies zijn in zoverre van belang, dat er duidelijk een indruk gegeven wordt van de S -waarde van kleimineralen voor Al ten opzichte van Na, Ca en K. In het kader van wat in de vorige paragrafen besproken is, moet echter aan de kwantitatieve betekenis van de K'_N -waarden enige beperkingen worden gesteld. In de studies waarin het geadsorbeerde Al bepaald werd door extractie met oplossingen van neutrale zouten is de omwisseling waarschijnlijk onvolledig geweest ten gevolge van de genomen hydrolyse van de Al-species tijdens de extractie zoals in hoofdstuk 4 zal worden uiteengezet. Door Hsu & Rich (1960), Rich (1960), Frink (1960), Kaddah & Coleman (1967) is deze onvolledige omwisseling van Al-species aangetoond. Deze onvolledige omwisseling is mogelijk ook opgetreden bij de extracties van Nye et al. (1961), Clark & Turner (1965) en Turner (1965). De methode geïntroduceerd door Turner et al. (1963) en verder toegepast door Turner (1965) en Chen (1965), waarbij

de K'_N -waarden bepaald worden door een Al-klei te titreren met het hydroxyde van het concurrerende kation, lijkt zeer dubieus. Door toevoeging van het hydroxyde verschuift het evenwicht tussen de geadsorbeerde Al-species in de richting van $\text{Al}(\text{OH})_3$. Het ladingsverlies van de Al-species wordt gecompenseerd door adsorptie van het toegevoegde hydroxyde. De waarde van K'_N , waar naarmate de 'omwisseling' voortschrijdt de species veranderen, lijkt moeilijk interpreteerbaar. De methode van Coulter & Talibudeen (1968) en Coulter (1969) is van de bovenomschreven methoden nog het meest aanbevelenswaardig. Het werken met carrier free tracers leidt echter gemakkelijk tot fouten; misschien moet het opmerkelijke meetresultaat, dat de som van omgewisselde Ca-ionen en de isotopisch uitwisselbare Ca-ionen aan het complex toeneemt naarmate meer Al wordt toegevoegd aan de Ca-klei, hiermee in verband worden gebracht. Bij de berekening van de omwisselconstanten hielden Coulter & Talibudeen rekening met geadsorbeerd gehydrolyseerd Al. Op basis van de extractie-experimenten van Hsu & Rich (1960), Rich (1960), Frink (1960), Hsu & Rich (1962), Frink & Peech (1963) namen zij namelijk aan dat de geadsorbeerde Al-species Al^{3+} en $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ zijn, indien de Al-klei-suspensie een pH heeft groter dan 4,0. Zoals in hoofdstuk 4 uiteengezet zal worden, neemt bij de extractie van Al-kleien de hydrolysegraad van de geadsorbeerde Al-species toe naarmate de extractie vordert zodat inderdaad niet uitwisselbare Al-species met een lading van één of minder per Al-atoom aan de klei achterblijven. Coulter & Talibudeen werkten echter in systemen waar geen extractie heeft plaatsgevonden. De door hen toegepaste correctie voor de gehydrolyseerde Al-ionen is daarom vermoedelijk onjuist. Bij de berekening van de resultaten maakten zij geen melding rekening te hebben gehouden met de H-ionen die zeker bij de lage pH's (2 en 3) ten opzichte van de 0,01 N AlCl_3 een rol kunnen spelen.

Samenvattend kan worden gesteld dat ten aanzien van de bepaling van de voorkeursfactoren voor Al ten opzichte van andere kationen nog vele vragen resteren. Daarom werd een uitgebreid experiment opgezet (zie hoofdstuk 5) teneinde de K'_N - en K -waarden voor de omwisseling $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$ en $\text{Na} \rightarrow \text{Al}$ aan montmorilloniet nauwkeurig vast te stellen bij een aantal waarden van de zoutconcentratie en enige pH-niveaus.

2.3 De standaard Vrije Enthalpie van de omwisselreactie

Het verschil in Vrije Enthalpie van de reactanten en de produkten van een veronderstelde omwisselreactie, voor beide groepen opgegeven per eenheid stof en betrokken op een daarvoor gekozen standaard toestand, wordt aangeduid als ΔG^0 , de standaard Vrije Enthalpie van de reactie. Deze grootte is gerelateerd aan de in vergelijking (2.1) gedefinieerde (thermodynamische) omwisselconstante, K , volgens:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.4)$$

Zoals in vergelijking 2.1 reeds werd aangegeven bevat K de activiteiten van de betrokken componenten, zoals die optreden in een systeem dat in evenwicht is. Voor de betrokken zouten stelt men nu $a = j \cdot c$, waarbij a de activiteit, c de molaire concen-

tratie en j de activiteitscoëfficiënt in de oplossing weergeeft. De activiteitscoëfficiënt is met redelijke nauwkeurigheid te schatten met behulp van de Debye-Hückel vergelijking. Aangezien in de vergelijking voor K altijd de verhouding van de activiteiten van de betrokken zouten voorkomt, mag hiervoor ook geschreven worden de verhouding van de activiteiten van de kationen in de oplossing.

Voor de geadsorbeerde fase valt a priori geen verband te voorspellen tussen de gezochte activiteiten en de beschikbare meetgegevens c.q. de geadsorbeerde equivalentfracties van de betrokken kationen. Gaines & Thomas (1953) geven echter een methode aan waarmee, gebruik makend van de Gibbs-Duhem vergelijking, de activiteiten in de geadsorbeerde fase kunnen worden berekend. Hiervoor dient men over een redelijk volledig beeld te beschikken van het omwisselgedrag van het relevante ionenpaar bij een bepaalde ionenwisselaar. Dit betekent dat bij een bepaald electrolietniveau de voorkeursfactor K_N over het gehele omwisseltraject bepaald moet worden. Gezien het belang van de berekening van de activiteiten in de geadsorbeerde fase en K wordt hieronder de afleiding van deze berekening weergegeven voor de omwisselreactie:



In navolging van Gaines & Thomas (1953) wordt als de standaard toestand van de geadsorbeerde fase gekozen de homoïone klei aanwezig in een oneindig verdunde oplossing van het desbetreffende zout, zodat $(M\text{-klei}) = 1$ voor $N_M = 1$ en $C_e \rightarrow 0$, waarin de ronde haken weer de activiteit aanduiden, N_M de equivalent-fractie van de adsorptiefase bezet met kation M , en C_e de electroliet-concentratie in de omringende evenwichtsoptelling voorstellen. De activiteit van de geadsorbeerde fase wordt nu gemakshalve gerelateerd aan de direct meetbare equivalent fractie N , volgens:

$$(M\text{-klei}) \equiv f_M \cdot N_M \quad (2.6)$$

waarin f_M de activiteitscoëfficiënt van de M -klei, c.q. die van de geadsorbeerde M -ionen voorstelt.

Met behulp van de vergelijkingen (2.6), (2.2) en (2.1) vindt men nu voor het onderhavige systeem:

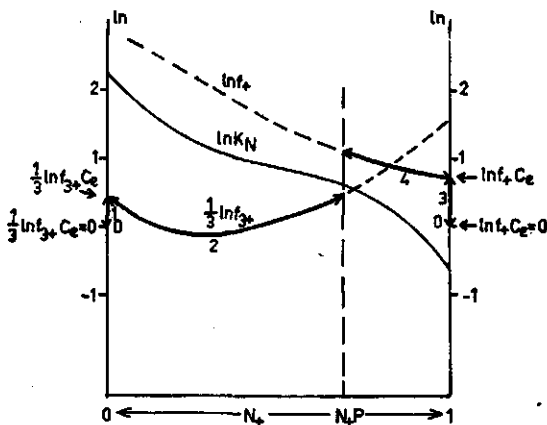
$$K = K_N \cdot \sqrt[3]{f_{3+}/f_+} \quad (2.7)$$

waarin f_{3+} en f_+ de activiteitscoëfficiënten van de Al-klei respectievelijk die van de Na-klei weergeven. K en K_N worden zoals vergelijkingen (2.5) en (2.7) aangeven gespecificeerd per equivalent klei. Differentiatie van de ln-vorm van vergelijking (2.7) geeft:

$$d \ln K = d \ln K_N + \frac{1}{3} d \ln f_{3+} - d \ln f_+ = 0 \quad (2.8)$$

De geadsorbeerde fase volgens de gekozen definitie van Gaines & Thomas (1953) omvat klei met geadsorbeerde kationen en een hoeveelheid water. De Gibbs-Duhem vergelijking voor deze fase wordt nu:

$$m_+ d\mu_+ + m_{3+} d\mu_{3+} + m_w d\mu_w = 0 \quad (2.9)$$



Figuur 1. $\ln f_+$, $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ en $\ln K_N$ als functie van N_+ .

Figure 1. $\ln f_+$, $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ and $\ln K_N$ as a function of N_+ .

waarin m het aantal molen per equivalent klei en μ de chemische potentiaal van de componenten voorstelt. Aangezien $m_+ = N_+$ en $m_{3+} = \frac{1}{3}N_{3+}$ kan vergelijking (2.9) geschreven worden als:

$$N_+ d \ln f_+ + \frac{1}{3} dN_+ + \frac{1}{3} N_{3+} d \ln f_{3+} + m_w d \ln a_w = 0 \quad (2.10)$$

Combinatie van vergelijkingen (2.8) en (2.10) geeft de activiteitscoëfficiënten van de kationen in de geadsorbeerde fase in expliciete vorm volgens:

$$\frac{1}{3} d \ln f_{3+} = -\frac{2}{3} dN_+ - N_+ d \ln K_N - m_w d \ln a_w \quad (2.11)$$

$$d \ln f_+ = -\frac{2}{3} dN_+ + N_{3+} d \ln K_N - m_w d \ln a_w \quad (2.12)$$

Door substitutie van (2.11) en (2.12) in (2.8) waarna integratie is K te berekenen. Zo kan men de waarden van $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ en $\ln f_+$ in een willekeurige toestand p berekenen door vergelijkingen (2.11) en (2.12) elk in twee gedeelten te integreren. Het eerste gedeelte van deze integraties heeft betrekking op het verhogen van de zoutconcentratie van $C_e \approx 0$ tot C_{ep} , in figuur 1 weergegeven door stappen 1 en 3. Het tweede gedeelte van de integratie heeft betrekking op de verandering van de activiteitscoëfficiënten bij het veranderen van de complex-samenstelling uitgaande van de respectieve homoione kleien naar samenstelling N_{+p} in de figuur weergegeven door de stappen 2 en 4.

Het resultaat van de integraties is:

stap 1:

$$\frac{1}{3} \int_{C_e=0}^{C_{ep}} d \ln f_{3+} = - \int_{C_e=0}^{C_{ep}} m_w d \ln a_w$$

stap 2:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \int_{N_+=0}^{N_{+p}} d \ln f_{3+} &= -\frac{2}{3} \int_{N_+=0}^{N_{+p}} dN_+ - \int_{N_+=0}^{N_{+p}} N_+ d \ln K_N - \int_{N_+=0}^{N_{+p}} m_w d \ln a_w = \\ &= -\frac{2}{3} N_{+p} - N_{+p} \ln K_{N_p} + \int_{N_+=0}^{N_{+p}} \ln K_N dN_+ - \int_{N_+=0}^{N_{+p}} m_w d \ln a_w \end{aligned}$$

stap 3:

$$- \int_{C_e=0}^{C_{ep}} d \ln f_+ = + \int_{C_e=0}^{C_{ep}} m_w d \ln a_w$$

stap 4:

$$\begin{aligned} - \int_{N_+=1}^{N_+=p} d \ln f_+ &= + \frac{2}{3} \int_{N_+=1}^{N_+=p} dN_+ - \int_{N_+=1}^{N_+=p} N_{3+} d \ln K_N + \int_{N_+=1}^{N_+=p} m_w d \ln a_w = \\ &= + \frac{2}{3} N_{+p} - \frac{2}{3} - \ln K_{Np} + N_{+p} \ln K_{Np} - \\ &- \int_{N_+=1}^{N_+=p} \ln K_N dN_+ + \int_{N_+=1}^{N_+=p} m_w d \ln a_w \end{aligned}$$

Optellen van deze vergelijkingen levert:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \ln f_{3+p} - \ln f_{+p} &= \int_{N_+=0}^{N_+=1} \ln K_N dN_+ - \ln K_{N+p} - \\ &- \int_{N_+=0, a_w=1}^{N_+=p, a_{wp}} m_w d \ln a_w + \int_{N_+=1, a_w=1}^{N_+=p, a_{wp}} m_w d \ln a_w - \frac{2}{3} \end{aligned}$$

Introductie van (2.13) in de ln-vorm van (2.7) geeft dan:

$$\begin{aligned} \ln K &= -\frac{2}{3} + \int_{N_+=0}^{N_+=1} \ln K_N dN_+ - \int_{N_+=0, a_w=1}^{N_+=p, a_{wp}} m_w d \ln a_w + \\ &+ \int_{N_+=1, a_w=1}^{N_+=p, a_{wp}} m_w d \ln a_w \end{aligned} \quad (2.14)$$

Hieruit blijkt dat de verschuiving van de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ met het zoutniveau bepaald wordt door de verandering van de som van de laatste twee termen van vergelijking (2.14); de term $m_w d \ln a_w$ wordt in het vervolg aangeduid als waterterm. Voor de berekening van $\ln K$ en daarmee van ΔG^0 is het dus noodzakelijk te beschikken hetzij over K_N -waarden over het volledige traject van $N_+ = 0 \rightarrow 1$ bij een voldoende aantal zoutniveau's zodat extrapolatie van $\ln K_N$ naar het systeem $C_e \rightarrow 0$ mogelijk wordt (waarbij de waterterm vervalt) dan wel over de K_N -waarden voor een bepaald electrolietniveau plus een schatting van de grootte van de waterterm voor dat electrolietniveau.

Een dergelijke schatting kan als volgt worden verkregen. Uit de definitie van de geadsorbeerde fase als anion-vrije fase volgt dat m_w gelijk is aan het anion-vrije volume per equivalent van de omwisselaar. In aansluiting op de uitvoerige berekeningen van De Haan (1965) over het exclusievolume van de anionen in kleisystemen kan nu worden gesteld:

$$0.018 m_w = D^- / \Gamma \quad (2.15)$$

waarin D^- de equivalent afstand van exclusie is in cm^3 per cm^2 oppervlak en Γ de ladingsdichtheid in meq per cm^2 oppervlak. Voorts kan de activiteit van het water berekend worden als:

$$\ln a_w = \ln (1 - \Sigma M) / 55,56$$

waarin ΣM de totale molariteit van de ionenspecies in de evenwichtoplossing voorstelt.

De waterterm wordt dus:

$$m_w d \ln a_w = (D^- / \Gamma) \cdot d \ln (1 - \Sigma M) \quad (2.16)$$

Indien ΣM klein is ten opzichte van de waarde 1, kan (2.16) worden geschreven als:

$$m_w d \ln a_w \approx -(D^- / \Gamma) \cdot d \Sigma M \quad (2.17)$$

ΣM is nu verder nog uit te drukken in de normaliteit C_e van de evenwichtoplossing volgens:

$$\Sigma M = b \cdot C_e$$

waarin b afhankelijk is van de ionenverhouding in de oplossing. Dit heeft als resultaat voor de waterterm:

$$m_w d \ln a_w \approx (-D^- / \Gamma) db C_e \quad (2.18)$$

Met behulp van vergelijking (2.18) kan de waterterm voor elk van de vier stappen geëvalueerd worden.

De waterterm in stap 3 (betreft het op zoutniveau C_e brengen van de homoïone Na-klei) wordt volgens (2.18):

$$\int_{a_w=1}^{a_w} m_w d \ln a_{w(N+1)} \approx - \int_{C_e=0}^{C_e} (D^- / \Gamma) db C_e \quad (2.19)$$

Voor montmorilloniet geldt $\Gamma = 10^{-7}$ meq/ cm^2 , terwijl voor een zuivere NaCl-oplossing $b = 2$. Voorts geldt volgens De Haan (1965) voor deze homoïone Na-montmorilloniet suspensie:

$$D^- = 2/\sqrt{\beta C_e} - 4/\beta \Gamma \quad (2.20)$$

waarin $\beta = 1.06 \times 10^{15}$ cm/mmol bij 25 °C. Een en ander ingevuld in (2.19) geeft als waterterm voor stap 3:

$$- \int_{C_e=0}^{C_e} (D^- / \Gamma) d(b C_e) \approx - \int (1/\Gamma) (2/\sqrt{\beta C_e} - 4/\beta \Gamma) d2C_e \approx -2.53 \sqrt{C_e} + 0.755 C_e \quad (2.21)$$

In tegenstelling tot de Na-klei (welke een zeer uitgebreide dubbellaag bezit) is de exclusie-afstand voor de Al-klei, blijkens metingen, altijd zeer gering, dit wil zeggen enkele Å (vergelijk hoofdstuk 7). Het lijkt daarom verantwoord hiervoor een van het zoutniveau onafhankelijke afstand van 4 Å te nemen. Voor een zuivere AlCl_3 -

Tabel 1. Relatie tussen N_+ en b , resp. D^-/Γ .

N_+	b^1	$55,56D^-/\Gamma$			
		$C_e = 0,1$	$C_e = 0,05$	$C_e = 0,01$	$C_e = 0,005$
1,0	2,0	1,55	2,36	5,73	8,24
0,9	1,9998	—	—	—	—
0,8	1,9996	—	—	—	—
0,7	1,9994	$m_w = 1,2N_+ + 0,4$	—	—	—
0,6	1,9992	—	—	—	—
0,5	1,9990	—	$m_w = 2,0N_+ + 0,4$	—	—
0,4	1,9988	—	—	—	—
0,3	1,998	—	—	$m_w = 5,3N_+ + 0,4$	—
0,2	1,994	—	—	—	—
0,1	1,973	—	—	—	$m_w = 7,8N_+ + 0,4$
0,05	1,95	—	—	—	—
0,0	1,33	0,4	0,4	0,4	0,4

1. De waarde van b is in het traject $0,0 < N_+ < 0,1$ enigszins afhankelijk van de zoutconcentratie.

Table 1. Relation between N_+ and b and D^-/Γ , respectively.

oplossing geldt $b = \frac{4}{3}$. De waterterm in stap 1 (het op zoutniveau C_e brengen van de homoïone Al-klei) wordt nu:

$$- \int_{C_e=0}^{C_e} m_w d \ln a_w \approx D^-/\Gamma \cdot \frac{4}{3} \cdot C_e \approx 0.53C_e \quad (2.22)$$

Het berekenen van de waterterm in de stappen 2 en 4 (betreft de omwisseling zelf) heeft twee moeilijkheden: zowel D^- als b zijn een functie van N_+ . Voor D^- is getracht op overeenkomstige wijze als in stap 3 het verband vast te stellen tussen D^- en N_+ . De formulering die dit verband weergeeft voor de mono-tri-valente omwisseling is moeilijk oplosbaar. Om de orde van grootte van de waterterm in de stappen 2 en 4 vast te stellen wordt als eerste benadering een lineair verband tussen D^- en N_+ verondersteld. Het verband tussen b en N_+ is te berekenen uit de adsorptie-isothermen. Bij elke N_+ is de samenstelling van de evenwichtsoplossing af te leiden en b te berekenen als het gewogen gemiddelde tussen $2C_e$ en $\frac{4}{3}C_e$ volgens de relatieve concentratie van Na^+ - en Al^{3+} -ionen in de evenwichtsoplossing. Tabel 1 geeft het verband tussen N_+ en b resp. m_w voor montmorilloniet.

De bijdrage van de waterterm in stappen 2 en 4 is nu, gebruik makend van (2.18) en tabel 1 te berekenen. Het resultaat is:

$$- \int_{N_+=0}^{N_+=1} m_w d \ln a_w = \int_{N_+=0}^{N_+=1} D^-/\Gamma db C_e \approx 0,292C_e \quad (\text{voor } C_e = 0,1) \quad (2.23)$$

$$\approx 0,30C_e \quad (\text{voor } C_e = 0,005)$$

De waterterm in het traject $0,1 \geq C_e \geq 0,005N_+$ is dus vrijwel onafhankelijk van het

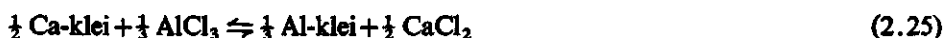
zoutniveau. De reden hiervan is dat de verandering van b slechts van betekenis is in het traject $0,2 > N_+ > 0,0$, terwijl de waarde van D^-/Γ dan laag is.

Invullen van het resultaat van de integraties van de watertermen in (2.14) geeft dan:

$$\ln K = -\frac{2}{3} - 2.53 \sqrt{C_e} + 1.59 C_e + \int_{N_+ = 0}^1 \ln K_N dN_+ \quad (2.24)$$

Zoals blijkt uit (2.24) is de verandering van de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ direct te koppelen aan de verandering van C_e via de waterterm. Het overgrote deel van de waterterm komt daarbij van stap 3 waarin de homoïone Na-klei op het gewenste zoutniveau gebracht wordt. De bijdrage van de overige integratie-stappen is slechts gering. Dit betekent dat de eventuele onjuistheid van de aangenomen exclusie-afstand van 4 Å voor de homoïone Al-klei in stap 1 verwaarloosbaar is. Dit geldt evenzo voor de aangenomen onafhankelijkheid van b van het zoutniveau en het lineaire verband tussen de exclusie-afstand en de Al-bezetting bij de stappen 2 en 4.

Voor de omwisselreactie:



is de berekening van $\ln K$ op dezelfde wijze door te voeren als in het voorgaande voor de Na-Al-omwisselreactie in detail is gedaan. Voor reactie (2.25) geldt als thermodynamische evenwichtsconstante:

$$K = K_N \sqrt[3]{f_{3+}} / \sqrt{f_{2+}} \quad (2.26)$$

$$d \ln K = d \ln K_N + \frac{1}{3} d \ln f_{3+} - \frac{1}{2} d \ln f_{2+} = 0 \quad (2.27)$$

waarin f_{2+} de activiteitscoëfficiënt van de Ca-klei, c.q. van de geadsorbeerde Ca-ionen voorstelt. De Gibbs-Duhem vergelijking voor de adsorptiefase kan geformuleerd worden als:

$$\frac{1}{2} N_{2+} d \ln f_{2+} + \frac{1}{6} d N_{2+} + \frac{1}{3} N_{3+} d \ln f_{3+} + m_w d \ln a_w = 0 \quad (2.28)$$

waarin N_{2+} de equivalent-fractie van de adsorptiefase bezet met Ca-ionen weergeeft. Door combinatie van de vergelijkingen (2.26) en (2.27) kunnen $\ln f_{3+}$ en $\ln f_{2+}$ gegeven worden als:

$$\frac{1}{3} d \ln f_{3+} = -\frac{1}{6} d N_{2+} - N_{2+} d \ln K_N - m_w d \ln a_w \quad (2.29)$$

en

$$\frac{1}{2} d \ln f_{2+} = -\frac{1}{6} d N_{2+} + N_{3+} d \ln K_N - m_w d \ln a_w \quad (2.30)$$

Door substitutie van (2.29) en (2.30) in (2.27) en integratie van (2.27) is K te berekenen. De waarden van $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ en $\frac{1}{2} \ln f_{2+}$ zijn nu weer in een willekeurige toestand te berekenen door de vergelijkingen (2.29) en (2.30) elk in twee gedeelten te integreren. Het eerste gedeelte van elke integratie (stap 1 en stap 3) heeft weer betrekking op het op zoutniveau brengen van de respectieve homoïone kleien. Het tweede gedeelte van elke integratie (stap 2 en stap 4) heeft betrekking op de verandering van de complex

samenstelling uitgaande van de respectieve homoïone kleien naar de samenstelling N_{2+p} . Het resultaat van de integraties is:

stap 1: (betreft het op zoutniveau C_{ep} brengen van de homoïone Al-klei),

$$\frac{1}{3} \int_{C_e=0}^{C_{ep}} d \ln f_{3+} = - \int_{C_e=0}^{C_{ep}} m_w d \ln a_w$$

stap 2: (betreft het veranderen van de complex-bezetting van de homoïone Al-klei naar een bezetting N_{2+p}),

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \int_{N_{2+}=0}^{N_{2+p}} d \ln f_{3+} &= -\frac{1}{6} \int_{N_{2+}=0}^{N_{2+p}} dN_{2+} - \int_{N_{2+}=0}^{N_{2+p}} N_{2+} d \ln K_N - \\ &- \int_{N_{2+}=0}^{N_{2+p}} m_w d \ln a_w = -\frac{1}{6} N_{2+p} - N_{2+p} \ln K_N + \\ &+ \int_{N_{2+}=0}^{N_{2+p}} \ln K_N dN_{2+} - \int_{N_{2+}=0}^{N_{2+p}} m_w d \ln a_w \end{aligned}$$

stap 3: (betreft het op zoutniveau C_{ep} brengen van de homoïone Ca-klei),

$$-\frac{1}{2} \int_{C_e=0}^{C_{ep}} d \ln f_{2+} = + \int_{C_e=0}^{C_{ep}} m_w d \ln a_w$$

stap 4: (betreft het veranderen van de complex-bezetting van de homoïone Ca-klei naar een bezetting N_{2+p}),

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \int_{N_{2+}=1}^{N_{2+p}} d \ln f_{2+} &= +\frac{1}{6} \int_{N_{2+}=1}^{N_{2+p}} dN_{2+} - \int_{N_{2+}=1}^{N_{2+p}} N_{2+} d \ln K_N + \\ &+ \int_{N_{2+}=1}^{N_{2+p}} m_w d \ln a_w = +\frac{1}{6} N_{2+p} - \frac{1}{6} - \ln K_N + N_{2+p} \ln K_N - \\ &- \int_{N_{2+}=1}^{N_{2+p}} \ln K_N dN_{2+} + \int_{N_{2+}=1}^{N_{2+p}} m_w d \ln a_w \end{aligned}$$

Opstellen van deze vergelijkingen en invullen in de ln-vorm van vergelijking (2.26) geeft:

$$\begin{aligned} \ln K &= -\frac{1}{6} + \int_{N_{2+}=0}^{N_{2+}=1} \ln K_N dN_{2+} - \\ &- \int_{N_{2+}=0, a_w=1}^{N_{2+p}, a_w=p} m_w d \ln a_w + \int_{N_{2+}=1, a_w=1}^{N_{2+p}, a_w=p} m_w d \ln a_w \end{aligned} \quad (2.31)$$

Integratie van de watertermen heeft als resultaat:

De waterterm in stap 1 heeft uiteraard dezelfde grootte als bij de Na-Al-omwissel-reactie nl. $0,53C_e$. Voor stap 3 is de waterterm:

Tabel 2. Relatie tussen N_{2+} en b , resp. D^-/Γ .

N_{2+}	b	$55,56D^-/\Gamma$			
		$C_e = 0,1$	$C_e = 0,05$	$C_e = 0,01$	$C_e = 0,005$
1,0	1,50	1,35	1,9	4,25	6,0
0,9	1,499	—	—	—	—
0,8	1,496	$m_w = 1,1N_{2+} + 0,2$	—	—	—
0,7	1,493	—	—	—	—
0,6	1,490	—	$m_w = 1,7N_{2+} + 0,2$	—	—
0,5	1,486	—	—	—	—
0,4	1,480	—	—	$m_w = 4,1N_{2+} + 0,2$	—
0,3	1,473	—	—	—	—
0,2	1,455	—	—	—	—
0,1	1,440	—	—	—	$m_w = 5,8N_{2+} + 0,2$
0,05	1,420	—	—	—	—
0,0	1,333	0,2	0,2	0,2	0,2

Table 2. Relation between N_{2+} and b and D^-/Γ , respectively.

$$\int_{C_e=0}^{C_e} m_w d \ln a_w = \int_{C_e=0}^{C_e} (D^-/\Gamma) d \ln b C_e$$

waarin $b = \frac{3}{2}$ en voor D^- geldt (De Haan, 1965)

$$D^- = \sqrt{6} - \sqrt{2}/\sqrt{\beta C_e} - 4/\beta \Gamma 2, \text{ zodat,}$$

$$\int_{C_e=0}^{C_e} (D^-/\Gamma) d \ln b C_e = 0,955 \sqrt{C_e} + 0,283 C_e$$

Het berekenen van de watertermen in de stappen 2 en 4 heeft weer dezelfde complicaties als bij de Na-Al-omwisselreactie. Ook nu zijn D^- en b beide een functie van N_{2+} . Teneinde de orde van grootte van de waterterm vast te stellen, wordt ook nu weer een lineair verband verondersteld tussen D^- en N_{2+} terwijl het verband tussen b en N_{2+} afgeleid wordt uit de adsorptie-isothermen. Hierbij wordt b berekend als het gewogen gemiddelde van $\frac{4}{3}C_e$ en $\frac{3}{2}C_e$ volgens de relatieve concentraties van Ca^{2+} -ionen en Al^{3+} -ionen in de evenwichtoplossing. Tabel 2 geeft het verband tussen N_{2+} en b respectievelijk $m_w(D^-/\Gamma)$. De waterterm in de stappen 2 en 4 is nu:

$$\int_{N_{2+}=0}^{N_{2+}=1} (D^-/\Gamma) db C_e = 0,26 C_e$$

Invullen van het resultaat van integraties van de respectieve watertermen in vergelijking (2.31) heeft als resultaat:

$$\ln K = -\frac{1}{6} + \int_{N_{2+}=0}^1 \ln K_N dN_{2+} - 0,955 \sqrt{C_e} + 0,26 C_e \quad (2.32)$$

Alhoewel ook hier de verandering van de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ via de water-

term gekoppeld is aan de verandering van C_e , blijkt uit vergelijking (2.32) dat bij de Ca-Al-omwisselreactie de waterterm slechts gering is vergeleken bij de Na-Al-omwisselreactie. Vergelijking (2.32) leidt dus tot de belangrijke conclusie dat de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ slechts weinig van de zoutconcentratie afhankelijk is.

2.4 Complicaties bij het onderzoek van het M-Al-evenwicht

In tegenstelling tot de bestudering van het omwisselevenwicht van de alkali- en aardalkali-ionen in het bodemsysteem wordt het M-Al-evenwicht gekenmerkt door een aantal complicaties. Deze zijn alle terug te voeren op de sterke neiging tot hydrolyse en polymerisatie van de Al-ionen. Gevolg hiervan is dat in principe nooit sprake is van een enkelvoudig evenwicht zoals bijv. bij het Na-Ca-evenwicht. Al^{3+} -ionen zijn in waterig milieu direct onderhevig aan een beduidende hydrolyse, waarbij minstens zowel $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ - als H^+ -ionen worden gevormd. Weliswaar kan deze hydrolyse worden onderdrukt door opvoering van de H^+ -ionen concentratie, maar dit betekent dan tevens dat het M-Al-evenwicht wordt uitgebreid tot het tripartite systeem M-Al-H. Omgekeerd zal het weghalen van H-ionen door toevoeging van MOH onmiddellijk aanleiding zijn tot hydrolyse onder vorming van Al^{2+} , evt. Al^+ -ionen.¹

Naast deze hydrolyse kan bovendien polymerisatie optreden waarbij diverse species van verschillende atoomgrootte en lading worden gevormd, met als limiet de vorming van amorf of kristallijn $\text{Al}(\text{OH})_3$. Hieruit volgt onmiddellijk dat het vaststellen van bepaalde voorkeursfactoren, c.q. een ΔG^0 -waarde voor 'het' Al-M-systeem zeer moeilijk is. Een en ander wordt verder gecompliceerd door de onmogelijkheid, de identiteit van de Al-species in het systeem op eenvoudige wijze experimenteel vast te stellen.

De bestudering van het Al-M-systeem zal dan ook vooraf moeten worden gegaan door een nadere beschouwing van de hydrolyse-en polymerisatie-reacties van het Al-ion in waterig milieu, waardoor hopelijk een nader inzicht wordt verkregen in de aard en concentratie van de verschillende Al-species onder bepaalde gekozen omstandigheden. In de navolgende hoofdstukken wordt daarom achtereenvolgens het gedrag van het Al-ion in de bulkoplossing en in de adsorptiefase afgetast, waaruit wellicht aanwijzingen zijn te verkrijgen over de afgrenzing van het gebied waarin het Al-M-systeem zich nog het beste leent voor een kwantitatieve beschrijving.

Voorts wordt in het experimentele gedeelte van deze studie met vrucht gebruik gemaakt van een vergelijkend onderzoek van het La-M-systeem waardoor het gedrag van een niet-hydrolyserend, en dus enkelvoudig, trivalent ion als standaard voor interpretatie kan worden gebruikt. Daarnaast wordt het Al-M-evenwicht aan synthetische ionenwisselaars bestudeerd om daarmee een inzicht te krijgen in de aanwezigheid van Al-polymeren, er van uitgaande dat adsorptiekrachten van niet-Coulomb aard in het bijzonder van belang zijn voor de combinatie Al-hydroxyde en klei gezien de structuur van het kleioppervlak.

¹ Deze schrijfwijze zal in het vervolg korthedshalve regelmatig gebruikt worden voor $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ resp. $\text{Al}(\text{OH})^+$.

3 Hydrolyse en polymerisatie van Al-ionen in waterige oplossing

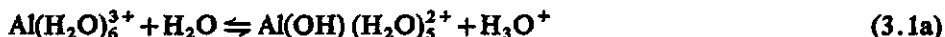
3.1 Inleiding

De electropositiviteit van het kleine Al^{3+} -ion is zo groot dat in waterige oplossingen een beduidende hydrolyse van neutrale Al-zouten plaats vindt. Hierbij wordt, naar verondersteld, in eerste instantie het tweewaardige $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ -ion gevormd volgens de reactie:



Voor zover de concentratie van de gevormde H-ionen binnen bepaalde grenzen wordt gehouden, blijkt verdere hydrolyse op te treden, terwijl er tevens aanwijzingen zijn voor polymerisatie van de polaire hydrolyseprodukten. Geleidelijk voortgaande onttrekking van H-ionen aan oplossingen van Al-zouten leidt tenslotte tot precipitatie van doorgaans amorf Al-hydroxyde dat de chemische samenstelling $\text{Al}(\text{OH})_3$ dicht benadert.

Het lijkt niet onwaarschijnlijk dat de zeer geleidelijke overgang van Al^{3+} naar $\text{Al}(\text{OH})_3$ via hydrolyse en polymerisatie in de hand gewerkt wordt doordat het hydratatiepatroon van Al^{3+} -ionen in water eenzelfde structuur heeft als de kern van het stabiele gibbsiet-kristal; namelijk een octaëdrische stapeling van zes O-atomen rondom het Al-ion. De eerste hydrolysereactie (reactie 3.1) kan dan worden opgevat als het wegdrukken van een der twaalf protonen uit de hydratatiemantel naar de oplossing waarbij aldaar H_3O^+ -ionen ontstaan volgens de vergelijking:



Doorzetten van deze redenering geeft als verwachting dat bij voortschrijdende ontlading van de Al-ionen de grote negatieve waarde van de roosterenergie van gibbsiet aanleiding geeft tot koppeling van de gedeeltelijk ontladen sterk polaire Al-ionen. Dit leidt tot de vorming van dimeren en polymeren, aldus de precipitatie van $\text{Al}(\text{OH})_3$ inzettend. De mate waarin het precipitaat amorf of kristallijn zal zijn, is afhankelijk van de omstandigheden. Bij snelle ontlading (i.e. snelle titratie) vindt men een amorf precipitaat van Al-hydroxyde met een samenstelling welke nog beduidend kan afwijken van $\text{Al}(\text{OH})_3$. De opbouw van een driedimensionele regelmaat, vereist voor de kristallijne fase, vraagt tijd. Aanwijzing voor de onvolledige polymerisatie van een bij snelle titratie gevormd precipitaat van Al-hydroxyde is het relatieve gemak waarmee dit precipitaat weer oplost bij toevoeging van een overmaat OH-ionen onder vorming van $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ionen. Ook door toevoeging van een overmaat H-ionen lost dit precipi-

taat veel gemakkelijker op dan het gibbsiet. De roosterenergie van amorf Al-hydroxyde is klaarblijkelijk te weinig negatief om de aan deze oplossing voorafgaande depolymerisatie te voorkomen. Bij zeer langzame titratie of door verouderen van een snel gevormd precipitaat van amorf Al-hydroxyde, vormt zich een kristallijne fase van Al-hydroxyde zoals gibbsiet, bayeriet, boehmiet, ondermeer afhankelijk van de temperatuur.

Naast een invloed van de tijd is er ook een invloed van de in de oplossing aanwezige anionen. Vooral de bij snelle precipitaatvorming ingesloten anionen werken uiteraard versturend op de vorming van de kristallijne fase. Een relatief lage concentratie aan 'vreemde' anionen vergemakkelijkt de vorming van de kristallijne fase. Dit blijkt bijvoorbeeld bij toevoeging van metallisch Al aan geconcentreerde AlCl_3 -oplossingen. Ook blijkt dit uit de snelle kristallisatie van amorf Al-hydroxyden wanneer deze gedialyseerd worden tegen water.

Vele onderzoekers hebben getracht de reactie-mechanismen, volgens welke de ontladingen en precipitatie van het Al verloopt, vast te stellen. In de hierna volgende paragrafen zullen deze onderzoeken besproken worden waarna een samenvattend overzicht volgt.

3.2 Hydrolyse van het monomere Al^{3+} -ion in oplossingen van Al-zouten

In een waterige oplossing van een neutraal Al-zout verloopt het hydrolyseproces volgens vele auteurs zoals Ley (1899), Denham (1908), Bjerrum (1907), Wood (1908), Kullgren (1913), Brönsted & Volqvartz (1928), Faucherre (1954), Schofield & Taylor (1954), Kenttämäa (1955), Kubota (1956), Frink (1960) in eerste instantie volgens de reactie (3.1).

Op basis van hun meetresultaten veronderstellen voorts enige auteurs (Denham, 1907; Wood, 1913; Frink, 1960) dat naast deze eerste, nog een tweede hydrolyse van het monomere Al-ion kan plaatsvinden, volgens:



Geloso & Faucherre (1948) en ook Kenttämäa (1955) concludeerden uit hun metingen dat het hydrolysemechanisme afhangt van de concentratie van het Al. Bij lage Al-concentraties zou reactie (3.1) domineren terwijl bij hoge Al-concentraties de hydrolyse gepaard gaat met een dimerisatie van het Al^{3+} -ion volgens de reactie:



Volgens deze auteurs zou deze laatste reactie optreden bij een Al-concentratie $> 0,01 M$ en reactie (3.1) bij een Al-concentratie $< 0,005 M$. In het concentratietraject van $0,005$ – $0,01 M$ zouden beide reacties naast elkaar voorkomen.

Brosset et al. (1954) stelden als hydrolysereactie van het monomere Al-ion voor:



Uit het bovenstaande blijkt dat in de literatuur verschillende visies voorkomen om-

trent het mechanisme volgens welke de hydrolyse van het monomere Al-ion kan plaatsvinden. Hieronder zullen deze mechanismen nader worden besproken.

Ter karakterisering van een bepaalde reactie maakt men gebruik van de bijbehorende thermodynamische evenwichtsconstante. Voor een verondersteld reactiemechanisme kan deze constante worden berekend uit de activiteiten van de reactanten bij evenwicht. Indien deze uit meetgegevens berekende grootte, behorende bij de veronderstelde reactie, bij willekeurige veranderingen aan activiteiten van de reactanten in het systeem inderdaad dezelfde waarde behoudt, is dit een aanwijzing dat de beschouwde reactie inderdaad onder de gegeven omstandigheden kan optreden.

Bij de hydrolysereacties van het monomere Al-ion zijn alleen de activiteit van het H-ion en de totale Al-concentratie te meten; de concentratie van het niet gehydrolyseerde Al-ion en de gehydrolyseerde species zijn niet afzonderlijk te bepalen. Uit de gemeten pH en de totale Al-concentratie kunnen echter de activiteiten van de verschillende Al-species, behorende bij een veronderstelde reactievergelijking, worden geschat. Een grote moeilijkheid hierbij is de mogelijke aanwezigheid van 'vrij-zuur', dit wil zeggen H-ionen die niet afkomstig zijn van de hydrolysereactie. In de literatuur worden verschillende mogelijkheden genoemd om dit vrije zuur te bepalen, zoals (a) complexeren van Al (bijvoorbeeld met fluoride), waarna het vrije zuur kan worden getitreerd (Blaedel & Panos, 1950; Pepkowitz et al., 1952), (b) titratie van het zout in een apolair medium (Krupsky, 1964). Deze correctie voor het vrije zuur is belangrijk, omdat reeds geringe concentraties hiervan (10^{-5} – 10^{-3} M) spoedig de orde van grootte hebben van de door hydrolyse vrijgekomen H-ionen-concentratie.

Voor de eerste hydrolysereactie (reactie 3.1) kunnen, uit de totale Al-concentratie en de voor het vrije zuur gecorrigeerde pH, de activiteiten van de reactanten worden afgeleid met behulp van de betrekkingen:

$$(H^+) = [H^+] \cdot j_{H^+};$$

$$[H^+] = [Al(OH)^{2+}];$$

$$[Al_{tot}] = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}];$$

$$(Al^{3+}) = [Al^{3+}] \cdot j_{Al^{3+}};$$

$$(Al(OH)^{2+}) = [Al(OH)^{2+}] \cdot j_{Al^{2+}};$$

waarin j_X de activiteitscoëfficiënt van species X voorstelt, en tussen ronde en rechte haken de activiteit resp. de concentratie van de betreffende species staat. De activiteitscoëfficiënten $j_{Al^{3+}}$ en $j_{Al(OH)^{2+}}$ kunnen worden geschat met behulp van de vergelijking van Debye-Hückel waarbij, bij gebrek aan andere informatie de 'distance of closest approach' voor beide gelijk wordt verondersteld. De thermodynamische evenwichtsconstante¹ K_{11} is nu te berekenen volgens:

¹ In verband met de vele te bespreken reactiemechanismen wordt de bijbehorende K -waarde voorzien van een dubbel subscript welke de samenstelling van het gevormde Al-species karakteriseert. Het eerste getal wijst hierbij op het aantal Al-atomen, het tweede op het aantal OH-groepen.

$$K_{11} = (\text{Al}(\text{OH}^{2+})(\text{H}^+)/(\text{Al}^{3+}) \quad (3.5)$$

In de oude literatuur van ± 1900 –1920 (Ley, 1899; Bjerrum, 1907; Wood, 1908; Kullgren, 1913) wordt in de gebruikte Al-oplossingen niet het gehalte aan vrij zuur bepaald, terwijl de bereiding van de gebruikte Al-zouten ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$) de aanwezigheid van vrij zuur niet uitsluit. Daarnaast blijken de in deze periode meestal gebruikte methoden om de H-concentratie te bepalen minder betrouwbaar dan de tegenwoordige potentiometrische pH-bepalingen. Bij de berekeningen van de evenwichtsconstante werd in deze periode voorts geen gebruik gemaakt van activiteitscoëfficiënten. Bovenstaande kritiek geeft aan dat de resultaten onbetrouwbaar zijn en bovendien slechts ' K_c -waarden' betreffen (hierna aangeduid als K').

In 1928 verscheen een studie van Brönsted-Volqvartz. Deze auteurs besteedden grote aandacht aan de bereiding van een $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -oplossing en bepaalden daarin het gehalte aan vrij zuur (base). Bij de berekening van de evenwichtsconstante pasten zij een correctie toe voor de zoutconcentratie. Ofschoon de opzet van de correctie juist is, zijn de resultaten van Brönsted-Volqvartz niet eenduidig. Voor chroom hebben de auteurs namelijk een verband tussen de evenwichtsconstante en ionensterkte vastgesteld volgens:

$$\log K_{11} = \log K'_{11} - 2\sqrt{\mu} + 4\mu$$

Zij menen nu voor Al^{3+} ongeveer dezelfde correctie toe te mogen passen als voor Cr^{3+} . Met behulp van deze correctie berekenden zij een $\text{p}K_{11} = 4,9$ uit een $\text{p}K'_{11} = 5,26$ bij $\sqrt{\mu} = 0,35$ (bij 15°C). Narekenen met de voor Cr gebruikte correctie geeft echter $\text{p}K_{11} = 5,05$.

Schofield & Taylor (1954) bepaalden de thermodynamische evenwichtsconstante door met glas- en calomelelectroden de pH van AlCl_3 - en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -oplossingen te meten. Zij controleerden de oplossingen niet op de aanwezigheid van vrij zuur. Bij de berekeningen pasten zij activiteitscoëfficiënten toe volgens de formulering van Debye-Hückel (Garrels & Christ, 1965):

$$-\log f_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \alpha\beta \sqrt{\mu}}$$

Zij stelden $\alpha \cdot \beta$ hierbij gelijk aan 1, dwz. α wordt gelijk aan $3 \text{ \AA}$ genomen, terwijl dit voor H^+ - en Al^{3+} -ionen in de orden van $9 \text{ \AA}$ moet zijn (Kielland, 1935). Bij 25°C vonden Schofield & Taylor voor AlCl_3 een $\text{p}K_{11}$ -waarde van 4,98. Een herberekening als boven gesuggereerd heeft als resultaat $\text{p}K_{11} = \pm 5,04$, terwijl tevens bij invoeren van $\alpha = 9 \text{ \AA}$, de $\text{p}K_{11}$ -waarde minder zoutgevoelig wordt dan bij gebruik van $\alpha = 3 \text{ \AA}$. Waardevol is de bepaling van de temperatuurcoëfficiënt van de reactie door Schofield & Taylor, welke gelijk blijkt te zijn aan ongeveer $-0,03^\circ\text{C}$ (voor het waterevenwicht geldt dezelfde temperatuurcoëfficiënt).

Kubota (1956) en Frink (1960) bepaalden de thermodynamische evenwichtsconstante van de hydrolyse van Al in $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ - resp. AlCl_3 - en $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -oplossingen. Beide auteurs maten de pH met behulp van glas- en calomelelectroden. Frink stelde

daarbij vast dat bij een Al-concentratie van 10^{-2} – 10^{-5} M geen invloed van de 'liquid-junction' potentiaal waar te nemen is. Beiden besteedden veel zorg aan de zuivering van de chemicaliën en maten in de oplossingen de concentratie van het aanwezige vrije zuur (Frink doet dit zelfs op drie verschillende manieren). Bij de berekeningen maakten beide auteurs gebruik van activiteitscoëfficiënten berekend volgens Debye-Hückel. Kubota berekende aldus $pK_{11} = 5,03 \pm 0,01$ bij 25 °C; Frink vindt bij dezelfde temperatuur $pK_{11} = 5,02 \pm 0,02$. Deze waarden bleven constant over de gehele gebruikte concentratietrajecten. Dit traject was bij Kubota: $2,5 \times 10^{-4}$ – $3,2 \times 10^{-2}$ M en bij Frink: 10^{-5} – 10^{-2} M. Beiden concludeerden dat de eerste hydrolysereactie (reactie 3.1) in de gebruikte concentratietrajecten een volledige verklaring van de meetresultaten kan zijn.

In zeer sterk verdunde $AlCl_3$ -oplossingen (10^{-5} – 10^{-6} M) nam Frink een sterkere hydrolyse waar dan volgens de eerste hydrolysereactie mogelijk is. Aannemende dat in deze oplossingen naast de eerste hydrolyse een tweede hydrolyse van het monomeer optreedt volgens reactie (3.2), is de thermodynamische evenwichtsconstante hiervan te berekenen met behulp van een formulering die het verband aangeeft tussen K_{11} , (Al_{tot}) , (H^+) en K_{12} . Frink meent dat in de verdunde oplossingen deze hydrolysereactie kan optreden en dat de thermodynamische evenwichtsconstante pK'_{12} ongeveer gelijk is aan 6.¹

Kenttåmaa (1955) wees erop dat het hydrolysemechanisme van Al-zouten afhangt van de Al-concentratie. Bij lage Al-concentratie zou de hydrolyse overwegend plaatsvinden volgens reactie (3.1), terwijl bij hogere concentraties reactie (3.3) ook zou optreden. Deze auteur berekende voor pK_{11} een waarde van 4,96 (25 °C) en voor pK_{22} (dimerisatie in combinatie met hydrolyse van het Al^{3+} -ion) een waarde van 7,55. Opgemerkt wordt nog dat Kenttåmaa niet corrigeerde voor het eventueel aanwezig vrij zuur.

Ook de metingen van Faucherre (1954) wijzen op de rol van de Al-concentratie bij hydrolyse en polymerisatie. De benadering van deze auteur is echter in hoge mate empirisch, waarbij, zonder correctie voor activiteitscoëfficiënten, het verloop van de titratiecurve wordt gebruikt om de grootheid dpH/dV (V = volume) te bepalen. Deze grootheid wordt beschouwd als kenmerkend voor het aantal protonen vrijgemaakt per Al-atoom, volgens de 'algemene' reactievergelijking:



Hij concludeert uit een en ander dat bij Al-concentraties kleiner dan 0,005 M reactie (3.1) kenmerkend is, terwijl bij concentraties groter dan 0,01 M reactie (3.3) zou optreden. Al moet aan de door Faucherre berekende pK_{22} -waarde sterk getwijfeld worden, toch geven zijn metingen aanleiding te veronderstellen dat bij hogere Al-concen-

¹ Het verband tussen K_{11} , (Al_{tot}) , (H^+) en K_{12} door Frink afgeleid in zijn thesis lijkt echter onjuist. Enige meetgegevens van Frink ingevuld in een door mij afgeleide formulering rechtvaardigen nauwelijks het bestaan van een K_{12} . In zeer verdunde oplossingen treden grote problemen op bij de bepaling van de Al-concentratie; Al-adsorptie aan glaswand wordt zeer belangrijk, terwijl de gebruikte methoden om de Al-concentratie voldoende nauwkeurig te bepalen niet verder gaan dan $\pm 10^{-5}$ M.).

traties mogelijk een hydrolyse gepaard gaande met dimerisatie kan optreden. Hier-tegenover staat dat Frink (1960) en Kubota (1956) in concentraties tot 0,01 resp. 0,032 *M* geen aanwijzingen vonden voor het bestaan van een dimerisatiereactie.

Blijft als laatste te behandelen mechanisme de reactie volgens vergelijking 3.4 zoals voorgesteld door Brosset et al. (1954) met als thermodynamische evenwichtsconstante K_{23} . Brosset et al. besloten tot dit mechanisme door toepassing van de 'core and link' theorie van Sillén (1954) op de titratiegegevens van $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$. De theorie van Sillén betreft een wiskundige verwerking van de meetgrootheden: Al_{tot} , pH en toegevoegde OH -ionen. Met behulp van Sillén's theorie kunnen de optredende hydrolyse en polymerisatie mechanismen afgeleid en de bijbehorende evenwichtsconstanten worden berekend. Brosset et al. (1954) vonden voor Al een reactiemechanisme waarvan vergelijking (3.4) de eerste stap beschrijft. De thermodynamische constante voor deze reactie heeft volgens Brosset et al. de waarde $K_{23} = 5 \times 10^{-11}$. Uit de theorie van Sillén blijkt echter dat deze reactie slechts een der mogelijke stappen is. Omdat Frink voor zijn resultaten niet een constante K_{23} kan vinden en ook de overige auteurs geen aanwijzingen voor het bestaan van deze specifieke reactie hebben, moet aan het door Brosset voorgestelde mechanisme en de daarbij berekende K_{23} sterk getwijfeld worden.

Samenvattend kan omtrent de hydrolyse van het neutrale Al-zout het volgende worden geconcludeerd:

1. De resultaten van de metingen wijzen uit dat de hydrolyse hoogstwaarschijnlijk verloopt volgens reactie (3.1). De volgens auteur gerangschikte waarden van $\text{p}K_{11}$ zijn hierbij:

Brönsted-Volqvartz:	4,9–5,05	(15 °C) $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$
Schofield-Taylor:	4,98–5,04	(25 °C) $(\text{AlCl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kenttämää:	4,96	(25 °C) $(\text{AlCl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kubota:	$5,03 \pm 0,01$	(25 °C) $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$
Frink	$5,02 \pm 0,02$	(25 °C) $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ en $(\text{AlCl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Het lijkt alleszins verantwoord als gemiddelde waarde bij 25 °C aan te houden $\text{p}K_{11} = 5,0$.

2. Het voorkomen van de reactie (3.2) is twijfelachtig. Een enkele aanwijzing geeft voor deze reactie een $\text{p}K_{12}$ -waarde van ongeveer zes. Dit wijst erop dat, mocht de reactie inderdaad plaatsvinden, de concentratie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ altijd uiterst laag zal zijn.

3. Er zijn duidelijke aanwijzingen dat bij voldoende hoge Al-concentraties ($>0,01$ *M* volgens Faucherre, $>0,1$ *M* volgens Kenttämää) de hydrolyse geheel (Faucherre) of gedeeltelijk (Kenttämää) verloopt volgens reactie (3.3). Voor deze reactie vindt Kenttämää een $\text{p}K_{22}$ van 7,55.

4. Voor het plaatsvinden van de reactie (3.4) zoals voorgesteld door Brosset et al. (1954) wordt door andere auteurs geen aanwijzingen gevonden.

Voor de berekeningen in het onderhavige onderzoek van de concentraties van de Al-species, aanwezig ten gevolge van de hydrolyse van het monomere Al^{3+} -ion zal gebruik gemaakt worden van reactie (3.1) met $\text{p}K_{11} = 5,00$. Voor Al-concentraties $>0,01$ *M* zal rekening gehouden worden met de aanwezigheid van vierwaardige dimeren.

3.3 Hydrolyse- en polymerisatie-reacties in een Al-oplossing bij toevoeging van een base

In een Al-oplossing waaraan een base toegevoegd wordt, treden naast elkaar hydrolyse- en polymerisatie-reacties op. Velerlei polynucleaire complexen kunnen hierbij gevormd worden. Naarmate de neutralisatie van het Al toeneemt, worden de polymeren groter en zal zich een precipitaat vormen. Het eindpunt van de neutralisatie wordt bereikt bij de verhouding $\text{OH}/\text{Al} = 3$, het precipitaat heeft dan de theoretische formule $\text{Al}(\text{OH})_3$.

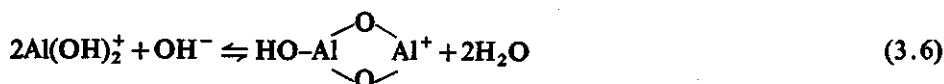
De bestudering van de processen die plaatsvinden bij het toevoegen van een base aan een Al-oplossing wordt bemoeilijkt doordat:

1. Naast elkaar verschillende species voor kunnen komen die allen aan verschillende evenwichten deel kunnen nemen (Jander-Jahr, 1936).
2. De anionen een invloed hebben op de evenwichten (Kenttåmaa, 1956).
3. De Al-concentratie van invloed is op typen species die zich kunnen vormen (Kenttåmaa, 1955).
4. De evenwichtsinstelling tijdsafhankelijk is (Treadwell & Zürcher, 1932; Kubota, 1956).

De laatste drie punten zijn vaak de oorzaak van de verschillen in de resultaten van de op verschillende wijzen uitgevoerde onderzoeken. Het gevolg is dat vele mechanismen voorgesteld en kwalitatief beschreven worden. Een kwantitatieve beschrijving wordt slechts door enkele auteurs (en dan nog meestal voor een enkel proces) gegeven.

Nadat aan een Al-oplossing base toegevoegd is (zodat de molaire verhouding $\text{OH}/\text{Al} < \pm 2,5$), kan de pH gedurende lange tijd afnemen. In deze periode lossen de tijdens de base-toevoeging gevormde precipitaten weer op, waarna in de heldere oplossing weer een troebeling kan optreden. Deze waarnemingen tonen aan dat bij toevoegen van OH-ionen snelle reacties plaatsvinden die leiden tot de vorming van instabiele species. Deze species worden door langzame reacties omgezet in sterker gehydrolyseerde produkten.

Treadwell & Zürcher (1932) zijn een van de eerste onderzoekers die deze reacties nader bestudeerden. Bij snelle titratie van een AlCl_3 -oplossing werd in de pH-curve slechts een buigpunt gevonden bij een molaire verhouding OH/Al van 3. Daarnaast werd een basische Al-oplossing getitreerd, dwz. een voor $2/3$ geneutraliseerde AlCl_3 -oplossing waarin de langzame processen tijd hadden zich te voltrekken. De pH-curve van deze oplossing vertoonde bij toevoegen van base nu buigpunten bij $\text{OH}/\text{Al} = 2,5$ en $3,0$. Treadwell & Zürcher concludeerden uit deze metingen dat bij snelle titratie van een AlCl_3 -oplossing een voortdurend veranderende serie species gevormd worden waardoor vóór het neutralisatiepunt geen buigpunt optreedt. In de basische Al-oplossing hebben zich voor de titratie reeds bepaalde identieke species gevormd waardoor tijdens de titratie vóór het neutralisatiepunt een buigpunt kan optreden. Zij veronderstelden als reactie in het buigpunt bij $\text{OH}/\text{Al} = 2,5$:



Een bevestiging van reactie (3.6) meenden Treadwell & Boner (1934) te vinden in de samenstelling van het precipitaat dat oxalaat met de voor $\frac{5}{8}$ geneutraliseerde basische Al-oplossingen geeft nl: $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4$. Zij mogen uit de samenstelling van het Al-oxalaat echter niet concluderen dat reactie (3.6) ook inderdaad moet plaatsvinden, omdat vele andere Al-species met oxalaat een neerslag van deze gelijke samenstelling blijken te vormen.

Ook Jander & Jahr (1936) kwamen tot de conclusie dat bij toevoeging van base aan een Al-oplossing een serie voortdurend veranderende species gevormd worden. Deze auteurs trachtten de samenstelling van de Al-houdende kationen in een $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing waaraan base toegevoegd is af te leiden uit de diffusiecoëfficiënt van het Al-ion. Bij stijgende OH-gift neemt de diffusiecoëfficiënt voortdurend af. Zij concludeerden hieruit dat de molecuulgrootte voortdurend toeneemt en dat er geen bepaald pH-traject is waarin slechts één type aluminiumhoudend kation aanwezig is. De gemeten diffusiecoëfficiënt geeft slechts een gemiddelde waarde van de diffusiecoëfficiënten van de aanwezige Al-species. Uit de waarneming dat de diffusiecoëfficiënt over het gehele neutralisatietraject niet steeds even snel met de OH-gift afneemt, concludeerden de onderzoekers dat de polymerisatie in bepaalde trajecten (bij $\text{OH}/\text{Al} \approx 1$, resp. ≈ 2) langzamer verloopt dan in de andere trajecten. Uit de grootte van de diffusiecoëfficiënten wordt berekend dat bij $\text{OH}/\text{Al} = 1$ het gemiddelde aluminiumhoudend kation moet voldoen aan de formulering $(\text{Al}(\text{OH})\text{NO}_3\text{aq})_2$ terwijl bij $\text{OH}/\text{Al} \approx 2,5$ deze formulering $(\text{Al}-\text{O}-\text{NO}_3)_8$ zou moeten zijn. Deze berekeningen hebben slechts een betrekkelijke waarde omdat ze gebaseerd zijn op de veronderstelde aanwezigheid van het $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2^+$ -complex in een Al-oplossing waaraan geen base toegevoegd is. Het bestaan van dit complex wordt niet aangetoond. De metingen hebben verder een beperkte waarde omdat de tijd niet vermeld is tussen base-toevoeging en het meten van de diffusiecoëfficiënt.

De invloed van de tijd op de aard van de aanwezige Al-species wordt duidelijk aangetoond door de onderzoeken van Kubota (1956). Deze onderzoeker voegde aan een serie $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -oplossingen verschillende complementaire hoeveelheden NaOH en NaClO_4 toe, zodanig dat bij 0,1 M totaal Al en een ionensterkte van 1 M de molaire verhouding OH/Al varieerde van 0–2,75. Tijdens de base-toevoeging bleek zich een lokaal neerslag te vormen dat na enige minuten tot enige dagen (bij hoge OH-gift) weer verdween. Na twee weken verscheen in de systemen met de hoogste OH-gift een troebeling, later trad deze troebeling ook op in de systemen met een lagere OH-gift. De systemen met $\text{OH}/\text{Al} \leq 0,5$ bleven helder tot het einde der waarnemingen (60 dagen). Gedurende deze periode daalde de pH van de systemen, behalve bij de oplossingen met $\text{OH}/\text{Al} \leq 0,5$. De tijdens de OH-toevoeging snel gevormde precipitaten bleken zeer snel in zuur oplosbaar, terwijl de neerslagen die na enige weken gevormd werden zelfs in een milieu van 6 mol H/mol Al na 2 maanden nog niet opgelost waren. Kubota concludeerde hieruit:

1. tijdens toevoeging van OH-ionen vinden snel verlopende reversibele reacties plaats waarbij instabiele species gevormd worden;
2. na toevoeging van OH-ionen vinden langzame processen plaats waarbij species ge-

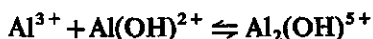
vormd worden die sterker gehydrolyseerd zijn dan de tijdens de OH-toevoeging gevormde species; de langzame reacties zijn in hoge mate irreversibel;

3. de vorming van de species in systemen met een molaire OH/Al-verhouding $\leq 0,5$ lijkt te gaan volgens reacties die snel tot stabiele species van laag molecuulair gewicht leiden.

Een nauwkeuriger onderzoek van systemen met OH/Al $\leq 0,5$ bij lage ionensterkte leidde voorts tot de conclusie dat in deze systemen overwegend een dimerisatie optreedt volgens:



Voor reactie (3.7) vond Kubota een thermodynamische evenwichtsconstante $K_{22} = 6 \times 10^3$. Voor andere mechanismen zoals:



kon Kubota geen evenwichtsconstanten bepalen. Echter ook voor de gevonden K_{22} geldt dat deze regelmatig afneemt bij stijgende Al-concentratie; dit geldt vooral bij OH/Al $\approx 0,5$. Er zullen dus ook nog andere reacties optreden. Kubota onderzocht die eventuele andere reacties niet: dit geldt ook voor de reactiemechanismen die plaatsvinden bij OH/Al $> 0,5$.

De waarnemingen van Kubota zijn identiek aan die van Frink (1960) die ook met $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ werkt. Frink zag in zijn waarnemingen geen aanleiding om een bepaald hydrolyse-polymerisatie-mechanisme voor te stellen. Hetzelfde geldt voor Ruff (1959), die oplossingen bereidde van $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ waarbij de aluminiumconcentratie varieerde van 0,1–1,0 M en de molaire OH/Al-verhouding varieerde van 0–2,5. Na zes maanden mat Ruff de lichtreflectie. Uit de metingen kreeg hij (zwakke) aanwijzingen dat de aluminiumionen verdeeld zijn over een aantal type polymeren waarbij de molecuulgewichten van de polymeren toenemen met toenemende OH/Al-verhouding.

Brosset et al. (1954) deden wel voorstellen voor een reactiemechanisme. Zij titreerden $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -oplossingen van wisselende concentraties bij hoge ionensterkte (2 M NaClO_4). Op de gemeten pH-curven pasten Brosset et al. de 'core and link' theorie van Sillén (1959) toe. De data van Brosset laten ook hier niet toe te besluiten dat slechts één bepaald mechanisme optreedt. Binnen de nauwkeurigheid van de meetgegevens zijn verschillende reactie-typen te plaatsen die in overeenstemming zijn met de theorie. Zo kunnen de gegevens de vorming van een enkel soort complex $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ verklaren, maar daarnaast ook de vorming van een serie complexen $\text{Al}(\text{Al}_2(\text{OH})_5)_n^{3+n}$ in het traject OH/Al < 3 .

Van Couwelaert (1968) deed de metingen en berekeningen van Brosset (1952) resp. Brosset et al. (1954) nauwkeurig na met $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -oplossingen. Teneinde over betere gegevens te beschikken dan Brosset (1952) onderzocht Van Couwelaert een groter aantal titratiecurven. De conclusie van deze onderzoeken was dat de 'core and link

theorie van Sillén als meest waarschijnlijk mechanisme de vorming aanwijst van een serie complexen met als samenstelling: $\text{Al}(\text{Al}_3\text{O}_8)_n$.

Brosset (1952) en Van Couwelaert (1968) voerden de titraties uit bij verhoogde temperaturen (Brosset 40 °C en Van Couwelaert 30 en 40 °C) om snel evenwicht te bereiken. Brosset besteedde veel aandacht aan de snelheid waarmee de reacties verlopen. Hij nam evenals Kubota (1956) en andere onderzoekers waar dat bij kamertemperatuur de pH na toevoeging van de base aan de Al-oplossing gedurende weken kan veranderen (i.e. afnemen in het traject $\text{OH}/\text{Al} < 3$). Met andere woorden: de reacties die leiden tot de vorming van (meer) stabiele Al-species verlopen zeer langzaam. Of hierbij een van de molaire OH/Al-verhouding afhankende serie species gevormd worden dan wel altijd dezelfde species gevormd worden is niet geheel duidelijk. Er zijn in de literatuur gegevens die er op wijzen dat de tweede mogelijkheid meer voor de hand ligt.

Kohlschütter & Hantelmann (1941) voegden oxalaat toe aan verouderde AlCl_3 -oplossingen waarbij de molaire OH/Al-verhouding varieerde van 0,6–2,6. In het traject van 0,6–2,0 voldeed het Al-oxalaat neerslag steeds aan de formulering $(\text{Al}_2(\text{OH})_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Auteurs concludeerden dat voor het gehele traject (0–2,5) de vorming van $(\text{Al}_2(\text{OH})_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ de voornaamste reactie is. Soortgelijke onderzoeken deden Denk & Bauer (1952). Zij toonden aan dat SO_4 toegevoegd aan een AlCl_3 -oplossing met een molaire OH/Al-verhouding variërend van 0,2–2,5, altijd een precipitaat geeft met de samenstelling $(\text{Al}_2(\text{OH})_5)_2\text{SO}_4\text{aq}$. Dit neerslag ontstaat snel en is kristallijn. Uit deze waarnemingen is echter nog niet de samenstelling van de Al-kationen gegeven. In dit opzicht verstrekken de metingen van Kenttåmaa (1955) aanvullende gegevens. Uit cryoscopische metingen bepaalt Kenttåmaa dat in AlCl_3 met een molaire OH/Al verhouding van 2,5 de Al-kationen gemiddeld $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ moeten zijn. Bij $\text{OH}/\text{Al} = 2,0$ zou het Al-kation gemiddeld $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ moeten zijn. Helaas zijn deze metingen gedaan in betrekkelijk verse systemen (slechts 2 uur verouderd), zodat de langzame processen nog weinig species gevormd hebben. Uit potentiometrische metingen concludeerde Kenttåmaa dat bij een OH/Al verhouding van 2,5 het Al species $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}^{2+}$ zou moeten zijn. Hij schreef de afwijking van de cryoscopische meting toe aan de aanwezigheid van grotere polymeren. Dit lijkt heel wel mogelijk omdat de oplossing nog niet verouderd was. Uit de potentiometrische metingen van Kenttåmaa volgt verder dat de vorming van basische aluminiumzouten een langzaam proces is, terwijl de vorming van het $\frac{5}{6}$ basische zout snel verloopt. Deze waarneming komt goed overeen met die van Treadwell & Zürcher (1932) die een $\frac{2}{3}$ basische zoutoplossing (verouderd) snel titreerden met base en een buigpunt vonden bij $\text{OH}/\text{Al} = 2,5$.

Tot slot volgen nog enkele opmerkingen over de invloed van begeleidende éénwaardige anionen in waterige Al-zoutoplossingen.

Op de eerste plaats wordt opgemerkt dat over complexvormingen tussen Al-species en éénwaardige anionen voor zover bekend geen kwantitatieve gegevens beschikbaar zijn. Wellicht zal het Cl^- -ion met Al-species gemakkelijker een complex kunnen vormen dan het ClO_4^- en het NO_3^- -ion. Deze laatste ionen hebben een grotere affiniteit voor water dan het Cl^- -ion, waardoor het Cl^- -ion een grotere mogelijkheid heeft het

coördinatief gebonden water uit de hydratatiemantel van het Al-ion te verdringen en met de Al-species complexen te vormen. Een aanwijzing dat er enig verschil in complexvormend vermogen is, volgt uit het onderzoek van Treadwell & Boner (1934) waaruit bleek dat een AlCl_3 -oplossing langer helder blijft dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ of $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ oplossingen. Ook een vergelijking van de cryoscopische metingen van Kenttåmaa (1955) die met AlCl_3 werkte met die van Jahr & Brechlin (1952) die met $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ werkten, wijzen uit dat in de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing sterkere polymerisatie kan optreden. Volgens Kenttåmaa is dit verschil gelegen in de sterkere dissociatie van het Al- NO_3 species vergeleken met het Al-Cl species. Verder toonde Kenttåmaa (1956) aan dat ook bij $\text{OH}/\text{Al} \approx 0$ hydrolyse van $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ sterker is dan van AlCl_3 . Het verschil is bij $\sqrt{C_{\text{anion}}} = 0,2$ nog bijna nihil, maar wordt ongeveer 0,2 $\text{p}K_{11}$ -eenheid bij $\sqrt{C_{\text{anion}}} = 1,0$. Kenttåmaa meende dat dit verschil zeker gedeeltelijk toegeschreven moest worden aan het groter complexvormende vermogen van het Cl-ion ten opzichte van ClO_4 -ion.

3.4 Conclusie en samenvatting

Zoals uit het voorafgaande blijkt, bieden de talrijke onderzoeken weinig houvast voor een volledige beschrijving van de Al-species in waterige oplossingen. De volgende conclusies lijken te verantwoorden:

1. De ontlading van het monomere Al^{3+} -ion komt zeker niet voorbij het species $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ en mogelijk zelfs niet voorbij $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$. De ontlading van het monomere Al^{3+} -ion verloopt hierbij volgens de reactie (3.1) met als thermodynamische evenwichtsconstante $\text{p}K_{11} = 5,00$.
2. Er zijn geen duidelijke experimentele resultaten die op het voorkomen van een tweede hydrolysereactie van het monomere Al-ion wijzen.
3. Toename van de Al-concentratie bevordert de polymerisatie van de Al-ionen. Vele onderzoekers hebben dit kwalitatief aangetoond in oplossingen waarvan de molaire OH/Al-verhouding varieert van 0-2,5. Experimentele resultaten van enige onderzoekers geven aanwijzingen dat bij voldoende hoge Al-zout concentratie ($>0,01 M$) de eerste hydrolysereactie gepaard kan gaan met dimerisatie volgens de reactie (3.3) met als thermodynamische evenwichtsconstante $\text{p}K_{22} = 7,55$. Met betrekking tot de adsorptie van Al-ionen aan kleimineralen kan het voorkomen van deze reactie belangrijke consequenties hebben. Toevoegen van een Al-zout met een concentratie $0,01 M$ zou de mogelijkheid kunnen bieden dat $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ -ionen geadsorbeerd worden. De preferentie van de klei voor deze vierwaardige ionen zal zeer hoog zijn; hoger dan voor de Al^{3+} - en $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ -ionen. Ten gevolge van deze preferente adsorptie van $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ -ionen zou dus de hydrolyse van de Al-species in de oplossing bevorderd kunnen worden. Voorts zou in het algemeen de hoge concentratie van de Al-ionen in de weinig diffuse Al-adsorptiefase tot gevolg kunnen hebben dat dimerisatie van de Al^{3+} -ionen aldaar in versterkte mate plaats vindt; met andere woorden ook op deze wijze zou de hydrolyse bevorderd kunnen worden.

Figuur 2. Hydrolyse- en polymerisatie-diagram van aluminiumionen.

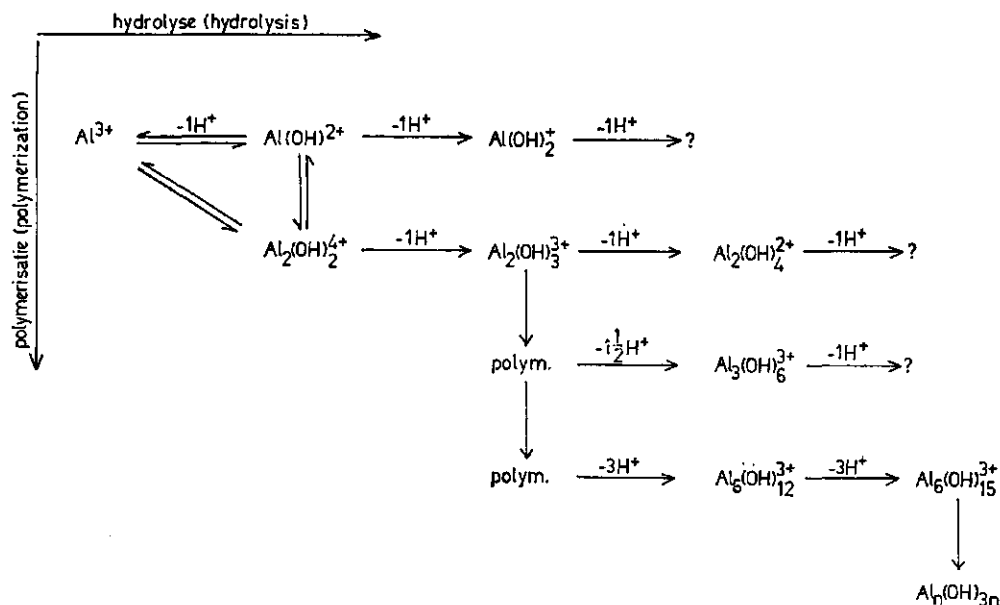


Figure 2. Hydrolysis and polymerization diagram of aluminum ions.

4. Bij snelle onttrekking van H-ionen aan een Al-zout-oplossing vormt zich een groot assortiment Al-species zoals blijkt uit het ontbreken van buigpunten in de titratiecurven. Verouderen van snel gevormde precipitaten dan wel zeer langzame titratie leidt tot de vorming van een kleiner aantal species die bij verder toevoegen van OH-ionen op snelle wijze kunnen overgaan in Al-species met een OH/Al verhouding van 2,5. Alhoewel de samenstelling van deze Al-species niet met zekerheid is vast te stellen wijzen de onderzoekresultaten erop dat het mogelijk $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ kan zijn. In dit verband wordt genoemd dat Hsu & Bates (1964) ook wijzen op de waarschijnlijkheid van het voorkomen van $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ omdat deze polymeer dezelfde ringstructuur heeft als gibbsiet.

5. Mogelijk gaat de eerste fase van de reacties bij de onttrekking van H^+ -ionen door toevoeging van OH^- -ionen aan een Al-zout-oplossing volgens de reactie (3.7) met $\text{p}K_{22} = -3,8$.

6. De in de Al-zout-oplossingen aanwezige anionen hebben een duidelijke invloed op het verloop van de reacties. Een relatief lage anionenconcentratie van vreemde anionen (dwz. niet OH-ionen) bevordert de ordening van de Al-kationen en aldus de kristallisatie van gevormde precipitaten.

Ofschoon de kennis van de Al-species en de optredende reacties bij onttrekking van H-ionen slechts beperkt is, wordt in figuur 2 een schematisch overzicht gegeven van de reacties die mogelijk optreden.

De in dit schema aangegeven hydrolyse onder invloed van onttrekking van protonen

(verschuiving naar rechts) werkt hierbij uiteraard bevorderend op de polymerisatie (verschuiving naar beneden), door de afname van de lading van de Al-ionen. Evenzeer wordt polymerisatie bevorderd door concentratieverhoging van de Al-ionen. Hieruit volgt reeds, in overeenstemming met de waarnemingen, dat voor oplossingen van 'neutraal' AlCl_3 een blokkeringsmechanisme optreedt: verhoging van de concentratie betekent hier immers eveneens verhoging der H^+ -ionen-activiteit, waardoor zowel polymerisatie als hydrolyse voorbij het AlOH^{2+} -ion niet mogelijk lijkt. Verlaging van de concentratie geeft wel toenemende hydrolyse, doch de polymerisatie wordt onderdrukt door de lage concentraties. Daarentegen zullen bij toevoeging van OH-ionen aan een geconcentreerde AlCl_3 -oplossing zowel hydrolyse als polymerisatie (verschuiving volgens de diagonaal) gelijktijdig optreden.

Bij gebruiken van de bovenvermelde pK -waarden kan men tevens ruwweg aangeven in welk gebied van concentratie en pH bepaalde species praktisch afwezig zullen zijn.

4 Hydrolyse van Al-ionen onder invloed van klei

4.1 Inleiding en literatuurgegevens

Zoals in het vorige hoofdstuk beschreven is, blijkt het in het algemeen moeilijk in de bulkoplossing de verschillende Al-species en de respectieve hoeveelheden hiervan te bepalen. In een begreind gebied van vrij lage pH-waarden en matige concentraties blijkt echter de Al-oplossing vrijwel geheel beheerst te worden door het eerste hydrolyse-evenwicht waarvan de evenwichtsconstante met vrij grote nauwkeurigheid bekend is.

In de adsorptiefase is op het eerste gezicht de situatie aanzienlijk gecompliceerder. Zelfs wanneer men er van uitgaat dat de hydrolyse- en polymerisatie-constanten onveranderd mogen worden gehandhaafd (hetgeen neerkomt op een verschuiving van de moeilijkheden naar het verband tussen concentratie en activiteit van de verschillende species in de adsorptiefase), en vervolgens aanneemt dat de activiteitscoëfficiënten voor eenzelfde concentratie in de bulkfase en adsorptiefase van dezelfde grootteorde zijn, blijft het probleem dat in de adsorptiefase de concentraties aanzienlijk groter zijn dan in de bulkfase. Dit houdt in dat de veiligheidsmarge van 'matige concentraties', goed hanteerbaar in de bulkfase, hier niet zonder meer houdbaar is. Introductie van een *M*-klei in een oplossing van Al-zout met bekende samenstelling betekent een selectieve accumulatie van de verschillende species in de adsorptiefase, waardoor de verhouding van de concentraties in de zoutoplossing verstoord wordt. Dit probleem is door vele auteurs geconstateerd en heeft geleid tot hypothesen betreffende de verschuiving van de hydrolysegraad. Deze hypothesen laten echter belangrijke vragen onbeantwoord en zijn bovendien met elkaar in strijd wat betreft de richting waarin de hydrolysegraad onder bepaalde omstandigheden verschuift.

Rich (1960) extraheerde Al-klei met een oplossing van een neutraal zout. De verhouding H/Al in het extract bleek groter dan werd gevonden in oplossingen van neutraal AlCl_3 bij dezelfde Al-concentratie. Rich geeft hiervoor als verklaring dat Al^{3+} -ionen door de kationen van het zout uitgewisseld worden en, in oplossing gekomen, gedeeltelijk hydrolyseren. De hierbij gevormde hydrolyseproducten (positief geladen hydroxy-Al-ionen) worden nu door de klei irreversibel geadsorbeerd en daarmee aan de oplossing onttrokken.

Ragland & Coleman (1960) bezetten montmorilloniet met aluminium door de klei te percoleren met 0,1 *N* AlCl_3 . De overmaat AlCl_3 werd verwijderd door te percoleren met water waarna de klei in contact gebracht werd met 10^{-3} of 10^{-4} *M* AlCl_3 . Na respectievelijk 15 minuten en 6 dagen contacttijd werd de 'evenwichtoplossing' ge-

analyseerd waarbij bleek dat de Al-concentratie afgenomen en de H^+ -concentratie toegenomen was. Dit effect was na 6 dagen groter dan na 15 minuten contacttijd. Ragland & Coleman verklaren dit effect door aan te nemen dat hydrolyseproducten van $AlCl_3$ preferent geadsorbeerd worden waardoor de hydrolyse van Al-species in aanwezigheid van klei moet toenemen ten opzichte van de hydrolysegraad in een $AlCl_3$ -oplossing zonder klei. Ragland & Coleman concluderen zelfs dat het geadsorbeerde hydrolyseproduct ongeladen $Al(OH)_3$ moet zijn. Deze conclusie is gebaseerd op de waarnemingen dat het uit de oplossing verdwenen Al niet tot verhoging van het uitwisselbare Al aan de klei noch tot verhoging van de CEC leidt, terwijl dit uit de oplossing verdwenen Al in deze oplossing vervangen wordt door een equivalente hoeveelheid H^+ -ionen.

Tegenover de veronderstelling dat door selectieve adsorptie van hydrolyseproducten de hydrolyse van Al-species bevorderd wordt ("increased hydrolyses") stellen Frink (1960) en Frink & Peech (1963) dat onder invloed van de klei de hydrolyse van de Al-species juist onderdrukt wordt ("suppressed hydrolyses"). Zij baseren deze mening op de volgende redenering. De kationen Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ en H^+ worden elk volgens eigen lading preferent geadsorbeerd. De concentratie op een gegeven plaats in de adsorptiefase wordt gegeven door de Boltzmann-vergelijking. Voor de activiteit van de beschouwde kationen in het systeem geldt dan:

$$(Al^{3+})_a = (Al^{3+})_e \cdot B^3$$

$$(Al(OH)^{2+})_a = (Al(OH)^{2+})_e \cdot B^2$$

$$(H^+)_a = (H^+)_e \cdot B$$

waarin de subscripten a en e duiden op respectievelijk de adsorptiefase en de evenwichtsooplossing en B de Boltzmann-factor ($\exp(-e\phi/kT)$) voorstelt. De hydrolyseconstante K_{11} voor de eerste hydrolysereactie blijft nu zowel in de evenwichtsooplossing als in de adsorptiefase gelden, volgens:

$$\begin{aligned} K_{11} &= (Al(OH)^{2+})_e \cdot (H^+)_e / (Al^{3+})_e = \\ &= (Al(OH)^{2+})_e \cdot B^2 \cdot (H^+)_e \cdot B / (Al^{3+})_e \cdot B^3 \end{aligned}$$

De hydrolysegraad in de oplossing en die in de adsorptiefase zijn nu:

$$\alpha_e = (Al(OH)^{2+})_e / \{(Al^{3+})_e + (Al(OH)^{2+})_e\}$$

en

$$\alpha_a = (Al(OH)^{2+})_e \cdot B^2 / \{(Al^{3+})_e \cdot B^3 + (Al(OH)^{2+})_e \cdot B^2\}$$

Hieruit volgt dan:

$$\alpha_a = \alpha_e / (1 - \alpha_e) B + \alpha_e, \quad \text{of} \quad \alpha_a < \alpha_e,$$

dwz. de hydrolysegraad in de beide fasen is verschillend. Frink & Peech (1963) vergeleken α_e met de hydrolysegraad van een Al-zoutoplossing die niet in contact met klei is geweest. Redenerend dat de preferente adsorptie door de klei volgens de Boltzmann-vergelijking moet leiden tot een relatieve aanrijking in de oplossing van de laagwaardige kationen, concludeerden zij dat

$$\alpha_e < \alpha_o$$

Door combinatie van beide ongelijkheden besluiten zij:

$$\alpha_a < \alpha_e < \alpha_o.$$

Als slotconclusie in zijn thesis stelde Frink (1960) dat zowel de hydrolysegraad van de Al-species in de adsorptiefase, als die in de evenwichtoplossing lager is dan de hydrolysegraad van een zelfde hoeveelheid Al in een oplossing die niet met klei in contact is geweest. Deze conclusie is volgens Frink in overeenstemming met de waarneming dat uitgewisseld aluminium altijd Al^{3+} is en het verklaart volgens Frink ook de afwezigheid van basische Al-polymeren in de adsorptiefase en in de evenwichtoplossing.

Bovenstaande hypothesen laten vragen betreffende de verschuiving van de hydrolysegraad onbeantwoord. Zo blijkt in het betoog van Ragland & Coleman (1960) de reden van de vorming van het ongeladen $\text{Al}(\text{OH})_3$ onverklaard. Ook de preferente adsorptie van de hydrolyseprodukten wordt bij Rich (1960) niet aannemelijk gemaakt. Met de hypothese van Frink & Peech (1963) kunnen echter ook niet alle verschijnselen verklaard worden. De conclusie dat juist door de onderdrukking van de hydrolyse geen Al-polymeren zouden voorkomen in de adsorptiefase en in de evenwichtoplossing is zelfs in strijd met hun eigen waarnemingen. Extractie met 0,1 N NaCl van een met 1 N AlCl_3 verzadigde Al-montmorilloniet leidt inderdaad tot de verwachte extractie van Al^{3+} -ionen, maar er blijft een hoeveelheid niet uitwisselbaar Al aan de klei met een gemiddelde lading van minder dan één per geadsorbeerd Al-atoom. Voor de vorming van dit Al-polymeer heeft de hypothese van Frink geen verklaring.

Dat de werkelijke mechanismen betreffende de verschuiving van de hydrolysegraad in klei-systemen nog onbekend zijn, blijkt ook uit het onderzoek van Kaddah & Coleman (1967). Met Al verzadigd vermiculiet wordt geëxtraheerd met neutrale zoutoplossingen. In de extracten blijkt steeds de molaire $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ -verhouding groter te zijn dan in een AlCl_3 -oplossing van dezelfde concentratie die niet in contact is geweest met klei. De verhouding $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ en het totaal H^+ - en Al^{3+} -species blijkt te variëren met de concentratie en het type kation van de gebruikte zoutoplossing. Voor deze variaties in de extracten kunnen de auteurs geen verklaring geven.

In de volgende paragraaf wordt een hypothese uitgewerkt waarmee een eenduidige verklaring van bovenvermelde literatuurgegevens mogelijk blijkt.

4.2 De verschuiving van de hydrolysegraad van Al-ionen onder invloed van klei: een werkhypothese

De in voorafgaande literatuurbespreking gesignaleerde verschuiving van de hydro-

lysegraad van Al-systemen door toevoeging van klei is het gevolg van de selectieve accumulatie van de verschillende species in de adsorptiefase. Hierbij dient een onderscheid gemaakt te worden tussen het effect van de accumulatie op zich zelf, en het effect van het, voornamelijk op de waardigheid gebaseerde, selectieproces tijdens deze accumulatie.

Teneinde beide effecten te kwantificeren wordt voorlopig uitgegaan van een aantal vereenvoudigde aannamen. De beschouwing wordt hierbij beperkt tot de eerste hydrolysereactie (vergelijking 3.1), en de activiteiten van de betrokken species worden gelijk gesteld aan de molaire concentraties, zowel in de evenwichtoplossing als in de adsorptiefase. Korthedshalve worden voorts de molaire concentraties van de betrokken ionen aangegeven als A_3 , A_2 en H voor Al^{3+} -ionen, $Al(OH)^{2+}$ -ionen en H^+ -ionen, en voorzien van het subscript a voor de adsorptie-fase, e voor de evenwichtoplossing en o voor een gekozen uitgangspunt van $AlCl_3$, welke niet in contact is geweest met de klei. De totale molaire concentratie van Al wordt aangeduid met $At \equiv A_3 + A_2$.

In een oplossing van neutraal $AlCl_3$ geldt dan voor het eerste hydrolyse evenwicht:

$$K_{11} = H \cdot A_2/A_3 = A_2^2/(At - A_2) \quad (4.1)$$

Voorts is de hydrolysegraad α gedefinieerd als

$$\alpha \equiv A_2/At \quad (4.2)$$

zodat

$$\alpha_n^2/(1 - \alpha_n) = K_{11}/At \quad (4.3)$$

met welke vergelijking de hydrolysegraad van een oplossing van neutraal $AlCl_3$, α_n , is gekoppeld aan de totale molaire concentratie van Al, en daarmee aan het accumulatie-effect.

Aangezien echter de accumulatie selectief verloopt zal in het algemeen de verhouding H/A_2 niet gelijk zijn aan 1, zoals het geval is in de oplossing van neutraal $AlCl_3$. Voert men nu een protonenaanrijdingsfactor $1/\beta^2 \equiv H/A_2$ in, dan wordt vergelijking (4.3):

$$\alpha^2/(1 - \alpha) = K_{11} \cdot \beta^2/At = \alpha_n^2 \cdot \beta^2/(1 - \alpha_n) \quad (4.4)$$

Met deze vergelijking zijn het accumulatie-effect en het effect van de protonenaanrijking gescheiden van elkaar, waarbij tevens voor kleine waarden van α de grootheid β kan worden aangemerkt als de relatieve hydrolysegraad ten gevolge van de protonenaanrijking, i.e.:

$$\alpha/\alpha_n \approx \beta \quad \text{voor} \quad \alpha \ll 1 \quad (4.5)$$

Een en ander toegepast op een systeem bestaande uit een oplossing van neutraal $AlCl_3$, met hydrolysegraad α_o , waaraan een hoeveelheid M -klei wordt toegevoegd, vindt men direct:

$$\alpha_o/\alpha_{on} = 1, \quad \alpha_n/\alpha_{on} > 1, \quad \alpha_e/\alpha_{en} < 1,$$

aangezien in de adsorptiefase $A2 > H$ en in de evenwichtsoplossing $H > A2$. Combinatie van deze vergelijkingen geeft:

$$\alpha_a/\alpha_{an} > \alpha_o/\alpha_{on} > \alpha_e/\alpha_{en} \quad (4.6)$$

De relatieve hydrolysegraad van de adsorptiefase en evenwichtsoplossing zijn respectievelijk groter en kleiner dan de relatieve hydrolysegraad van de uitgangsooplossing, ook wanneer $\alpha_o/\alpha_{on} \neq 1$.

Het is interessant vergelijking (4.6) te vergelijken met de suggestie van Frink (1960), i.e. $\alpha_a < \alpha_e < \alpha_o$. De conclusie $\alpha_a < \alpha_e$ is daarvan juist. De verhouding α_{an}/α_{en} is ten gevolge van de accumulatie zeer veel kleiner dan 1 (ruwweg gelijk aan $B^{-3/2}$, waarin B de Boltzmann-factor is). Daarentegen werkt de selectieve adsorptie van $A2$ ten opzichte van H in tegenovergestelde richting, i.e. hydrolyse-versterkend, met $\beta_a/\beta_e > 1$ (ruwweg gelijk aan $B^{1/2}$). Combinatie levert dan

$$\alpha_a/\alpha_e \approx (\alpha_{an}/\alpha_{en}) \cdot (\beta_a/\beta_e) < 1.$$

Het tweede gedeelte van Frinks conclusie is echter incorrect: met betrekking tot de situatie in de evenwichtsoplossing in vergelijking tot de oorspronkelijke oplossing kan men slechts stellen dat $\alpha_e/\alpha_{en} < \alpha_o/\alpha_{on}$, en niet $\alpha_e < \alpha_o$, omdat naast de protonenaanrijking dikwijls een aanzienlijke verlaging van At optreedt. Voorspellingen omtrent het verloop van α_a en α_e ten opzichte van α_o zijn slechts te geven wanneer men over kwantitatieve gegevens beschikt omtrent de totale hoeveelheid Al welke uit de toegevoegde Al -oplossing naar de adsorptiefase verschuift. Om deze hoeveelheid te bepalen is het niet voldoende te beschikken over een geschatte waarde van de Boltzmann factor, B (welke factor het evenwicht tussen a en e karakteriseert), maar tevens dient men het capaciteitseffect van de optredende verschuivingen te kennen, welk aspect uiteraard samenhangt zowel met B als met de verhouding tussen de hoeveelheid klei, met zijn oorspronkelijke ionenbezetting en de hoeveelheden in de toegevoegde oplossing.

Doorgaande op het gevoerde betoog lijkt het mogelijk enige semi-kwantitatieve schattingen te maken van dit capaciteitsaspect. Hiervoor worden naast de reeds genoemde molaire concentraties At , $A3$, $A2$ en H de volgende karakteristieke grootheden ingevoerd. M_i = hoeveelheid M -ion in molen in het systeem of systeem onderdeel waarbij wordt onderscheiden: At_{at} , $A3_{at}$, $A2_{at}$, H_{at} voor de adsorptiefase, idem met subscript e voor de evenwichtsoplossing en idem met subscript o voor de oorspronkelijke oplossing. Voorts wordt gebruik gemaakt van de totale elektrolyetconcentratie (= anionenconcentratie) in het systeem, C ; de concentratie van één ander kation M (hier beschouwd als het eenwaardige Na -ion); het volume van de adsorptiefase, V_a in ml per meq klei; en het volume van de toegevoegde oplossing V_o in ml per meq klei.

De adsorptiefase wordt nu benaderd als een volume V_a waarin de kationen aanwezig zijn op een bepaald concentratieniveau M_a , welk niveau is gerelateerd aan de evenwichtsconcentratie van dezelfde species via een accumulatiefactor $a_z B^z$ (waarin z de waardigheid van de beschouwde species voorstelt). Bij gebrek aan informatie dienaangaande worden de specifieke accumulatiefactoren a (dit wil zeggen niet met de lading

samenhangende effecten) voor de uitgevoerde schattingsberekeningen gelijk aan 1 gehouden. Aanpassing van deze berekeningen aan een andere waarde van a geeft echter geen verdere complicaties.

4.2.1 Berekeningen van de hydrolysegraad en het pH-verloop bij toevoeging van V_o ml oplossing van Al-zout aan 1 meq homoione M-Klei.

De toegevoegde oplossing heeft een totale electrolietconcentratie van C_o eq/l, als chloride van Al, M ($= Na$) en H, met als resp. equivalentfracties $F_{Al} + F_{Na} + F_H = 1$, waarbij het Al als driewaardig ion wordt berekend. Het totaal aantal mmolen Al toegevoegd aan het systeem is dan:

$$At_i = V_o \cdot C_o \cdot F_{Al}/3 \quad (4.7)$$

De aanwezige hoeveelheid Al (At_i) is verdeeld over de fasen a en e , waarbij in beide fasen zowel twee- als driewaardige species voorkomen. Hierbij wordt ter vereenvoudiging van de berekeningen gesteld dat $V_e \equiv V_o$. De verdeling van At_i over de twee- en drie-waardige species wordt gegeven door de gemiddelde hydrolysegraad van het systeem volgens:

$$\alpha_g \equiv A2_i/At_i \quad (4.8)$$

men vindt dan:

$$A2_i = \alpha_g At_i \text{ en } A3_i = (1 - \alpha_g) At_i \quad (4.9)$$

Voorts wordt de hoeveelheid H in het systeem bepaald door de hoeveelheid toegevoegde HCl en de hoeveelheid vrijgekomen door hydrolyse volgens:

$$H_i = V_o \cdot C_o \cdot F_H + A2_i \quad (4.10)$$

Na instelling van het omwisselevenwicht geldt:

$$\begin{aligned} Na_{at} &= V_a \cdot Na_a = V_a \cdot Na_e \cdot B \\ A2_{at} &= V_a \cdot A2_e \cdot B^2 \\ A3_{at} &= V_a \cdot A3_e \cdot B^3 \\ H_{at} &= V_a \cdot H_e \cdot B \end{aligned} \quad (4.11a)$$

$$\begin{aligned} A2_{at} &= V_o \cdot A2_e \\ A3_{at} &= V_o \cdot A3_e \\ H_{at} &= V_o \cdot H_e \end{aligned} \quad (4.11b)$$

Teneinde de geadsorbeerde hoeveelheden te kunnen berekenen moet een schatting gemaakt worden van de parameters V_a en B . Hierop wordt nader ingegaan na vergelijking (4.18.)

Gebruik makend van de hiermee vastgestelde verdeling van de ionen over de beide fasen, kunnen nu de hoeveelheden van de respectieve species in de adsorptiefase en evenwichtoplossing worden berekend middels de in (4.7), (4.9) en (4.10) gevonden

totale hoeveelheden in het systeem, volgens:

$$\begin{aligned} A2_{at} &= V_o \cdot C_o \cdot \alpha_g (F_{Al}/3) V_a \cdot B^2 / (V_a \cdot B^2 + V_o) \\ A3_{at} &= V_o \cdot C_o \cdot (1 - \alpha_g) (F_{Al}/3) V_a \cdot B^3 / (V_a \cdot B^3 + V_o) \\ H_{at} &= V_o \cdot C_o \cdot (F_H + \alpha_g) (F_{Al}/3) V_a \cdot B / (V_a \cdot B + V_o) \end{aligned} \quad (4.12a)$$

$$\begin{aligned} A2_{et} &= V_o \cdot C_o \cdot \alpha_g \cdot F_{Al}/3 + V_o / (V_a \cdot B^2 + V_o) \\ A3_{et} &= V_o \cdot C_o (1 - \alpha_g) (F_{Al}/3) V_o / (V_a \cdot B^3 + V_o) \\ H_{et} &= V_o \cdot C_o (F_H + \alpha_g) (F_{Al}/3) V_o / (V_a \cdot B + V_o) \end{aligned} \quad (4.12b)$$

Berekening van α_g kan nu geschieden door de corresponderende concentraties per fase in te vullen in de uitdrukking voor de hydrolyseconstante K_{11} , voor die fase. Dit heeft als resultaat:

$$\begin{aligned} K_{11} &= \{V_o \cdot C_o (V_o + V_a \cdot B^3) / (V_o + V_a \cdot B) (V_o + V_a \cdot B^2)\} \cdot \\ &\cdot (F_H + \alpha_g F_{Al}/3) \cdot \alpha_g / (1 - \alpha_g) \end{aligned} \quad (4.13)$$

De expliciete vergelijking voor α_g wordt dan:

$$\alpha_g = [-P + \sqrt{P^2 + 4(P - F_H)F_{Al}/3}] / (2F_{Al}/3) \quad (4.14)$$

met

$$P = F_H + (K_{11}/C_o) \cdot (V_o + V_a \cdot B) (V_o + V_a \cdot B^2) / V_o (V_o + V_a \cdot B^3)$$

Vergelijking (4.13) kan tevens worden gebruikt voor de berekening van α_o , de hydrolysegraad in de $AlCl_3$ -oplossing vóór toevoeging aan de klei. In dat geval geldt $V_a = 0$, zodat:

$$\alpha_o = [-P_o + \sqrt{P_o^2 + 4(P_o - F_H)F_{Al}/3}] / (2F_{Al}/3) \quad (4.15)$$

met $P_o = F_H + K_{11}/C_o$.

Daarnaast kunnen met behulp van

$$\alpha / (1 - \alpha) = K_{11} / H \quad (4.16)$$

α_a en α_e worden berekend uit de respectieve locale concentraties van de H-ionen als:

$$\alpha_a = K_{11} / [K_{11} + C_o(\alpha_g F_{Al}/3 + F_H) \cdot V_o \cdot B (V_o + V_a \cdot B)] \quad (4.17a)$$

en

$$\alpha_e = K_{11} / [K_{11} + C_o(\alpha_g F_{Al}/3 + F_H) \cdot V_o / (V_o + V_a \cdot B)] \quad (4.17b)$$

Het eerder genoemde accumulatie-effect (concentratieverhoging c.q. verlaging van Af) vindt men dan via (4.3) als:

$$\alpha_{an} = (-Q_a + \frac{1}{2} \sqrt{Q_a^2 + 4Q_a}) \quad (4.18a)$$

en

$$\alpha_{en} = (-Q_e + \frac{1}{2} \sqrt{Q_e^2 + 4Q_e}) \quad (4.18b)$$

met

$$Q_a = K_{11}/At_a = K_{11}/(A3_a + A2_a)$$

en

$$Q_e = K_{11}/(A3_e + A2_e).$$

Hiermee zijn dan tevens de waarden van α_a/α_m en α_e/α_m te berekenen.

Afgezien van de beperkte geldigheid der gemaakte aannamen dient zoals reeds opgemerkt voor de uitvoering der berekening een schatting gemaakt te worden van de parameters V_a en B . Hierbij is echter de waarde $V_a \cdot B$ met vrij grote nauwkeurigheid te voorspellen, immers

$$V_a \cdot Na_e = V_a \cdot B \cdot Na_e.$$

Nu is voor homoïone Na-klei (uitgangspunt voor de berekeningen) $V_a \cdot Na_e$ gelijk aan 1 meq, zodat voor dit uitgangspunt geldt:

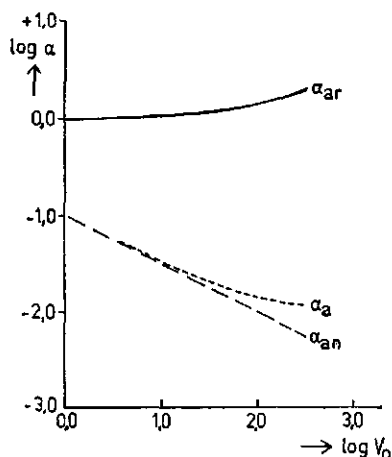
$$V_a \cdot B = 1/Na_e = 1/C_e \text{ liter.}$$

Indien echter aan de homoïone Na-klei een Al-zoutoplossing wordt toegevoegd met een Al-concentratie $At_0/3 = Na_e$, zal tengevolge van de preferente Al-adsorptie $1/Na_e$ slechts weinig dalen terwijl de hoeveelheid geadsorbeerde Na-ionen, Na_m , snel afneemt en dus $V_a \cdot B \cdot Na_e$ snel kleiner dan 1 wordt. Dit betekent dat $V_a \cdot B$ zal dalen. Bij beperking van de berekening tot bijvoorbeeld 30% Al aan de klei is de daling van $V_a B$ beperkt tot minder dan 30%.

De schatting van V_a is hierbij veel willekeuriger. Aangezien deze schatting dient ter afperking van de waarde van B , (dwz. de voorkeursfactor voor A2 ten opzichte van Na, alsmede B^2 , i.e. de voorkeur voor A3 ten opzichte van Na), lijkt het juist V_a te beperken tot een zone van geringe diepte langs het klei-oppervlak, in welke zone de accumulatie van Al voornamelijk zal plaats vinden. Neemt men voor deze zone 12 Å, dan wordt voor montmorilloniet (specifiek oppervlak $S \approx 8 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$, en CEC $\approx 1 \text{ meq/g}$) V_a juist gelijk aan 1 ml per meq klei. Voor de hier uitgevoerde berekeningen is deze waarde voor V_a aangehouden. Mogelijk zou een waarde van ongeveer een halve ml per meq klei mede overwogen dienen te worden. Aangezien het hier echter om een schatting van 'trends' gaat is hieraan verder geen aandacht besteed. Aldus is in systemen met $C_e = 10^{-2} N$ voor B een waarde van 100 aangehouden.

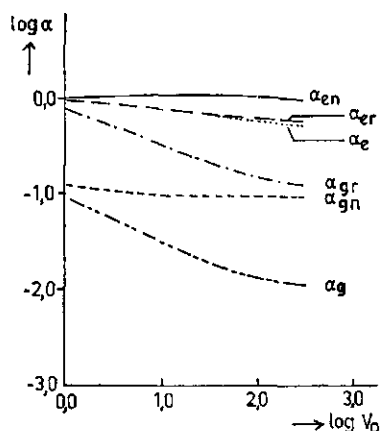
Het verloop van de hydrolysegraad bij toevoegen van een NaCl-AlCl₃-oplossing aan een Na-montmorilloniet wordt gegeven in figuur 3a en 3b. Deze berekeningsresultaten hebben betrekking op een systeem waarbij voor $B = 100$, $V_a = 1 \text{ ml}$, $C_e = 0,01 N$, $F_{Al} = 0,3$ en $F_H = 0,0$ is aangehouden. Omdat $F_H = 0$ geldt dat de hydrolysegraad in de toegevoegde oplossing, α_e , gelijk is aan de hydrolysegraad van een oplossing van neutraal AlCl₃. De specifieke invloed van de klei op de hydrolysegraad komt dus tot uiting door α te relateren aan α_e volgens $\alpha_r = \alpha/\alpha_e$.

Figuur 3a toont het verloop van de hydrolysegraad in de adsorptiefase. Bij toename van V_a stijgt de Al-concentratie in de adsorptiefase waardoor de waarden van α_e en



Figuur 3a. Hydrolysegraad van aluminiumionen in de adsorptiefase (α_a) als functie van de toegevoegde hoeveelheid aluminiumzoutoplossing (V_0).

Figure 3a. Degree of hydrolysis of aluminium ions in the adsorption phase (α_a) as a function of the added amount of an aluminium-salt solution (V_0).



Figuur 3b. Hydrolysegraad van aluminiumionen in de evenwichtoplossing (α_e) en de gemiddelde hydrolysegraad van de aluminiumionen in een montmorilloniet-suspensie (α_g) als functie van de toegevoegde hoeveelheid aluminiumzout-oplossing (V_0).

Figure 3b. Degree of hydrolysis of aluminium ions in the equilibrium solution (α_e) and the mean degree of hydrolysis of the aluminium ions in a suspension of montmorillonite (α_g) as a function of the added amount of an aluminium-salt solution (V_0).

α_{an} dalen. Ten gevolge van de selectieve accumulatie, waardoor in de adsorptiefase een relatieve aanrijking met Al^{3+} -ionen heeft plaats gevonden, daalt de waarde van α_a minder dan die van α_{an} . Dit betekent dat α_{ar} ($= \alpha_a/\alpha_{an}$) regelmatig stijgt bij toename van V_0 . Het verloop van de hydrolysegraad in de evenwichtoplossing en van de gemiddelde hydrolysegraad worden gegeven in figuur 3b. De hydrolysegraad in de evenwichtoplossing blijkt ten gevolge van de sterke Al-accumulatie in de adsorptiefase een hoge waarde te hebben. Tengevolge van de relatieve aanrijking van de evenwichtoplossing met H-ionen is de waarde voor α_e kleiner dan voor α_{en} . Omdat α_{en} slechts weinig van de waarde 1 afwijkt, is α_{er} slechts weinig groter dan α_e . De gemiddelde hydrolysegraad α_g daalt bij toename van V_0 . Het verloop van α_g wordt bijna volledig bepaald door α_a omdat bijna al het toegevoegde Al in de adsorptiefase accumuleert. Het verloop van α_{gn} vertoont bij lage V_0 waarden een geringe daling ten gevolge van de verdunning van het toegevoegde volume V_0 over V_a . Bij hogere waarden van V_0

Tabel 3. Verandering van de hydrolysegraad en het ionenproduct $[Al^{3+}][OH^-]^3$ in de resp. fasen bij toevoeging van een NaCl- $AlCl_3$ -oplossing ($C_e = 0,01$ N; $F_{Al} = 0,3$; $F_H = 0$) aan één meq Na-klei ($B = 100$; $V_a = 1$ ml).

V_o	$100\alpha_g$	$100\alpha_{gn}$	$10\alpha_{gr}$	$100\alpha_a$	$100\alpha_{an}$	α_{ar}	$10\alpha_e$	$10\alpha_{en}$	$10\alpha_{er}$	$10^{34} [Al^{3+}][OH^-]^3$
1,06	5,48	7,73	7,09	5,48	5,45	1,01	8,53	9,98	8,55	5,85
2,15	3,90	6,75	5,78	3,90	3,86	1,01	8,02	9,97	8,05	4,15
3,44	3,12	6,35	4,91	3,12	3,06	1,02	7,63	9,96	7,66	3,33
5,50	2,50	6,08	4,10	2,50	2,43	1,03	7,91	9,94	7,23	2,70
8,81	2,01	5,91	3,40	2,01	1,93	1,04	6,72	9,92	6,77	2,23
17,8	1,47	5,76	2,56	1,47	1,36	1,08	5,99	9,87	6,07	1,76
36,1	1,12	5,68	1,96	1,11	0,96	1,16	5,29	9,78	5,41	1,53
117,0	0,79	5,63	1,40	0,78	0,53	1,46	4,40	9,45	4,66	1,68

Table 3. Course of degree of hydrolysis and ion product $[Al^{3+}][OH^-]^3$ in different phases after addition of a NaCl/ $AlCl_3$ solution ($C_e = 0.01$ N; $F_{Al} = 0.3$; $F_H = 0$) to one meq Na clay ($B = 100$; $V_a = 1$ ml).

Tabel 4. Verandering van de hydrolysegraad en het ionenproduct $[Al^{3+}][OH^-]^3$ in de resp. fasen bij toevoeging van een NaCl- $AlCl_3$ -oplossing ($C_e = 0,01$ N; $F_{Al} = 0,01$; $F_H = 0$) aan één meq Na-klei ($B = 100$; $V_a = 1$ ml).

V_o	$10\alpha_g$	$10\alpha_{gn}$	$10\alpha_{gr}$	$10\alpha_a$	$10\alpha_{an}$	α_{ar}	$10\alpha_e$	α_{en}	$10\alpha_{er}$	$10^{33} [Al_{3+}][OH^-]^3$
1,06	2,65	3,54	7,47	2,65	2,63	1,00	9,73	1,00	9,73	3,63
2,15	1,96	3,16	6,18	1,96	1,94	1,01	9,60	1,00	9,61	2,48
3,44	1,59	3,00	5,29	1,59	1,57	1,02	9,50	0,999	9,50	1,96
5,50	1,29	2,90	4,46	1,29	1,26	1,03	9,37	0,999	9,38	1,56
8,81	1,05	2,83	3,72	1,05	1,01	1,04	9,22	0,999	9,22	1,28
17,8	0,78	2,76	2,83	0,78	0,72	1,08	8,94	0,998	8,96	1,00
36,1	0,60	2,73	2,18	0,60	0,51	1,16	8,63	0,998	8,66	0,86
117,0	0,42	2,71	1,56	0,42	0,29	1,45	8,14	0,994	8,19	0,94

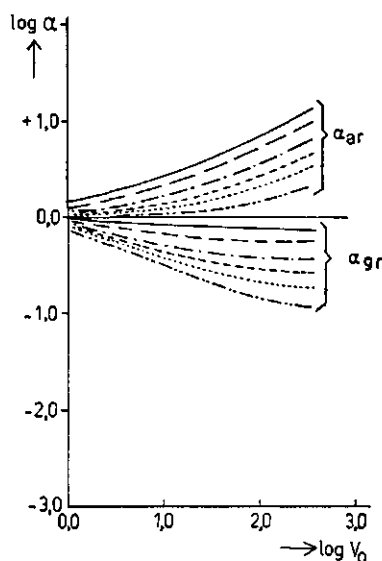
Table 4. Course of degree of hydrolysis and ion product $[Al^{3+}][OH^-]^3$ in different phases after addition of a NaCl/ $AlCl_3$ solution ($C_e = 0.01$ N; $F_{Al} = 0.01$; $F_H = 0$) to one meq Na clay ($B = 100$; $V_a = 1$ ml).

heeft V_a in dit opzicht geen betekenis meer en blijft de waarde van α_{gn} constant bij toename van V_o en gelijk aan α_o . Het verloop van α_{gr} geeft duidelijk aan dat door de klei de hydrolysegraad van de toegevoegde Al-ionen gemiddeld verlaagd wordt. Opgemerkt moet worden dat bij deze berekeningen over het gehele traject de waarde van V_a en B constant gehouden is. Zoals in het voorgaande reeds is opgemerkt neemt de waarde van B af naarmate de complex-bezetting met Al-ionen toeneemt. Indien deze afname van de waarde voor B in rekening gebracht zou worden, zou de hellingshoek voor $d\alpha_{er}/dV_o$ resp. $d\alpha_{gr}/dV_o$ groter en $d\alpha_{ar}/dV_o$ kleiner zijn.

Het is nu van belang te onderzoeken of tengevolge van de selectieve accumulatie in de kleisuspensie geen Al-polymeren of wellicht $Al(OH)_3$ gevormd zijn. De vorming van $Al(OH)_3$ is te berekenen met behulp van het oplosbaarheidsproduct K_{sp} . Voor K_{sp} worden in de literatuur uiteenlopende waarden gegeven: Lindsay (1956) berekent

voor zuiver kristallijn gibbsiet voor K_{sp} een waarde van 33,8, terwijl Szabo et al. (1960) voor vers $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitaat een waarde van 32,8 berekenen. Tabel 3 geeft nu naast de waarde van de hydrolysegraad ook die van het ionenproduct $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ in de resp. fasen. Bij stijgende waarde voor V_o daalt de waarde van dit produkt in de adsorptiefase (en dus ook in de evenwichtoplossing) ten gevolge van de afname van de capaciteitsfactor (steeds minder van het toegevoegde Al wordt geadsorbeerd). Ook bij de laagste waarde van V_o wordt het oplosbaarheidsprodukt niet bereikt, zodat geconcludeerd kan worden dat voor dit systeem geen $\text{Al}(\text{OH})_3$ zal worden gevormd. Wordt echter aan de Na-kei een zoutoplossing met dezelfde C_o maar met veel lagere F_{Al} toegevoegd dan is het mogelijk dat voor lage waarde van V_o het oplosbaarheidsprodukt juist wordt overschreden. Tabel 4 laat de hydrolysegraad en het ionenprodukt zien voor een zelfde systeem als boven omschreven alleen met lagere F_{Al} -waarden ($B = 100$, $V_a = 1$ ml, $b = 0,01$, $F_H = 0$, $F_{\text{Al}} = 0,03$). De resultaten tonen nu aan dat indien $V_o < \pm 5$ ml het oplosbaarheidsprodukt overschreden wordt. Dit berekeningsresultaat is van groot belang: het toont aan dat de toevoeging van Al in verdunde concentraties aan Na-montmorilloniet in de beginfase tot $\text{Al}(\text{OH})_3$ -vorming kan leiden. Bij percolatie met een verdunde Al-oplossing zal de evt. precipitatie van $\text{Al}(\text{OH})_3$ langer doorgaan omdat daarbij de met H aangerijkte evenwichtoplossing telkens wordt afgevoerd.

Zoals uit figuur 3b bleek, onderdrukt de klei de gemiddelde hydrolysegraad α_g van de toegevoegde Al-ionen. In dit opzicht heeft de klei hetzelfde effect als het toevoegen van H-ionen. Het is daarom mogelijk te spreken van een H-equivalent van de klei met betrekking tot de hydrolysegraad. Figuur 4 geeft nu het berekend effect van het toevoegen van OH-ionen aan een systeem.



Figuur 4. De relatieve hydrolysegraad van aluminium-ionen in de adsorptiefase (α_{ar}) en de relatieve gemiddelde hydrolysegraad van de aluminium-ionen in een montmorilloniet-suspensie (α_{gr}) als functie van de toegevoegde hoeveelheid aluminiumzout-oplossing (V_o) met gevarieerde molaire OH/Al verhouding: 0,0 (.....), 0,001 (....), 0,002 (----), 0,03 (---), 0,05 (---), 0,07 (—).

Figure 4. The relative degree of hydrolysis of aluminium ions in the adsorption phase (α_{ar}) and the relative mean degree of hydrolysis of aluminium ions in a suspension of montmorillonite (α_{gr}) as a function of the added amount of an aluminium salt solution (V_o) with a varying molar ratio of OH/Al: 0.0 (.....), 0.001 (....), 0.002 (----), 0.03 (---), 0.05 (---), 0.07 (—).

4.2.2 Berekeningen van de hydrolysegraad tijdens de extractie van M -Al-klei met oplossingen van M -(H)-zouten.

Naast de invloed van de selectieve accumulatie op het verloop van de hydrolysegraad bij bezetten van een M -klei met Al-ionen, is de verschuiving van de hydrolysegraad, in het bijzonder in de adsorptiefase, tijdens de extractie van de M -Al-klei met zoutoplossingen een probleem van belang. De berekeningen hiervan volgen direct uit het voorafgaande. Aldaar werd via berekeningen van de gemiddelde hydrolysegraad α_g in een systeem met bekende waarden voor F_{Al} , F_H , C_o , B en V_o , de waarde van alle relevante grootheden afgeleid.

Neemt men eenvoudigheidshalve een extractieprocedure waarbij het totale volume van de evenwichtsooplossing bij een bepaalde waarde voor V_o geheel wordt verwijderd en vervangen door eenzelfde hoeveelheid van een andere zoutoplossing, dan kunnen de nieuwe waarden voor At_i en Ht_i direct worden vastgesteld waarna de herdistributie van de Al- en H-ionen is te berekenen. Volledige extractie en vervanging van V_o geeft dan voor At_i en Ht_i na $(n-1)$ maal extractie:

$$At_i(n) = At_{at}(n-1)$$

en

$$Ht_i(n) = H_{at}(n-1) + \alpha_{gm} At_i(n) - A2_{at}(n-1) + F_H \cdot V \cdot C_o$$

$Ht_i(n)$ is dus gelijk aan de som van de in de adsorptiefase aanwezige H-ionen na $(n-1)$ maal extraheren en de totale hoeveelheid nieuw gevormde $A2$ -ionen $(= \alpha_{gm} At_i(n) - A2_{at}(n-1))$. De term $F_H \cdot V \cdot C_o$ geeft de hoeveelheid H-ionen aan die in de toegevoegde extractievloeistof aanwezig zijn: F_H is de H-ionen-fractie, V het extractie volume $(= V_o)$ en C_o de anionenconcentratie van het extract.

Voor een Na-montmorilloniet waarvan in het bovenstaande het verloop van de hydrolysegraad bij bezetten met Al-ionen werd berekend ($C_o = 0,01$ N, $B = 100$, $V_o = 1$ ml, $F_{Al} = 0,3$ en $F_H = 0$) wordt hier de verschuiving van de hydrolysegraad berekend bij extractie. In de uitgangssituatie voor de extractie is het adsorptiecomplex voor 30% bezet met Al-ionen. De extractie wordt uitgevoerd met een NaCl-oplossing van 0,01 N ($F_H = 0$), terwijl tijdens de extractie voor $B = 100$ wordt aangehouden. Bij elke extractie wordt de evenwichtsooplossing geheel verwijderd en vervangen door eenzelfde volume 0,01 N NaCl. Resultaten van de berekeningen van het verloop van de hydrolysegraad zijn gegeven in tabel 5, terwijl het verloop van de aanwezige hoeveelheid van de respectieve species in de adsorptiefase en evenwichtsooplossing alsmede het ionenproduct $[Al^{3+}][OH^-]^3$ in tabel 6 gegeven zijn.

Zoals tabel 5 laat zien verschuiven alle hydrolysegraden slechts in beperkte mate. Tabel 6 geeft echter duidelijk aan dat de consequenties van het extraheren vrij groot zijn. In de uitgangssituatie zijn bijna al de aanwezige Al-ionen in de adsorptiefase ($>99,9\%$). Dit betekent dat door het extraheren vrijwel geen Al verwijderd wordt. Van de totaal aanwezige H-ionen bevindt zich de helft in de evenwichtsooplossing. De verhouding van $Ht_i/At_i = \pm 50$ in de uitgangssituatie. Ofschoon deze verhouding daalt naarmate vaker geëxtraheerd is, worden per extractie steeds veel meer H-ionen

Tabel 5. Verandering van de hydrolysegraad in een Na-Al-montmorilloniet-suspensie als gevolg van extractie met 0,01 N NaCl.

	$100\alpha_g$	$100\alpha_{gn}$	$10\alpha_{gr}$	$100\alpha_a$	$1000\alpha_{an}$	α_{ar}	$10\alpha_e$	$10\alpha_{en}$	$10\alpha_{er}$
Begintoestand	1,41	9,56	1,48	1,40	9,95	1,40	5,86	9,77	6,00
Na 1 extractie	1,80	9,56	1,88	1,78	9,95	1,79	6,44	9,74	6,62
Na 2 extracties	2,15	9,56	2,25	2,13	9,95	2,14	6,85	9,71	7,06
Na 3 extracties	2,47	9,56	2,58	2,44	9,96	2,45	7,15	9,68	7,38
Na 4 extracties	2,76	9,56	2,88	2,73	9,96	2,74	7,37	9,66	7,64
Na 5 extracties	3,02	9,57	3,16	2,99	9,96	3,01	7,55	9,63	7,84

Table 5. Course of degree of hydrolysis in a suspension of sodium aluminium montmorillonite after 1 to 5 extractions with NaCl 0.01 N.

Tabel 6. Verandering van de hoeveelheden species (in meq/meq klei) en van het ionenproduct $[Al^{3+}][OH^-]^3$ in een Na-Al-montmorilloniet-suspensie als gevolg van extractie met 0,01 N NaCl.

	At_t	At_{at}	$10^6 At_{et}$	$10^3 Ht_t$	$90^4 Ht_{at}$	$10^4 Ht_{et}$	$10^{33}[Al^{3+}][OH^-]^3$
Begintoestand	0,1000	0,1000	24	1,41	7,06	7,06	0,28
Na 1 extractie	0,1000	0,1000	27	1,10	5,52	5,52	0,58
Na 2 extracties	0,0999	0,09987	31	0,92	4,60	4,60	1,00
Na 3 extracties	0,0999	0,09987	34	0,80	3,99	3,99	1,53
Na 4 extracties	0,0998	0,09976	37	0,71	3,56	3,56	3,15
Na 5 extracties	0,0998	0,09976	40	0,65	3,24	3,24	2,84

Table 6. Course of amount of species (meq/meq clay) and ion product $[Al^{3+}][OH^-]^3$ in a suspension of sodium aluminium montmorillonite after 1 to 5 extractions with NaCl 0.01 N.

dan Al-ionen verwijderd. Tengevolge hiervan vindt voortgaande hydrolyse plaats van de Al-ionen die bijna geheel in de adsorptiefase aanwezig zijn. Op deze wijze blijkt dus dat een verdunde zoutconcentratie, die nauwelijks Al-ionen kan extraheren, de geadsorbeerde Al^{3+} -ionen deprotoniseert. Zoals het ionenproduct $[Al^{3+}][OH^-]^3$ laat zien is de betekenis hiervan zeer groot, want bij de 6e extractie wordt het oplosbaarheidsproduct ($K_{sp} = 1,6 \times 10^{-33}$) reeds overschreden, en zal dan reeds $Al(OH)_3$ -vorming optreden. Daaraan voorafgaand heeft wellicht reeds polymerisatie van Al-ionen om de klei plaats gevonden.

Uiteraard hangt de verhouding van de geëxtraheerde hoeveelheid $H^+ - Al^{3+}$ en $Al(OH)^{2+}$ -ionen af van de samenstelling van het systeem en de extractievloeistof. Naarmate de zoutconcentratie en de waardigheid van het kation in de extractievloeistof groter zijn, zal de relatieve aanrijking met laagwaardige ionen (H^+ en $Al(OH)^{2+}$) in de extractievloeistof geringer zijn en het gedeelte van het geadsorbeerde Al dat geëxtraheerd wordt toenemen. Wordt dus een met Al verzadigd kleimineraal met NaCl respectievelijk $CaCl_2$ van dezelfde concentratie geëxtraheerd, dan zal bij extractie met NaCl de som van geëxtraheerde Al- + H-ionen kleiner zijn dan bij extractie met $CaCl_2$; bij de extractie met NaCl zal echter de verhouding geëxtraheerd H/Al groter zijn dan bij de extracties met $CaCl_2$.

5 Materiaal en methoden

5.1 Inleiding, keuze van de experimentele condities

Teneinde voorkeursfactoren c.q. thermodynamische omwisselconstanten te berekenen dienen de adsorptie-isothermen gemeten te worden van Al-ionen aan Na-respectievelijk Ca-montmorilloniet. Zoals in paragraaf 2.4 reeds uiteengezet is, wordt de bestudering van een omwisselevenwicht waarbij Al-ionen betrokken zijn, gecompliceerd door de sterke hydrolyse- en polymerisatie-neiging van deze ionen. Bij onderdrukking van hydrolyse en polymerisatie door toevoeging van H^+ -ionen blijft minimaal het tripartite systeem Al-H-Na- c.q. Ca, terwijl bij onttrekking van H^+ -ionen door toevoeging van OH-ionen verschillende Al-hydrolyse- en polymerisatie-producten gevormd worden. Aan deze complicatie kan, zoals in hoofdstuk 4 besproken is, de verschuiving van de hydrolysegraad onder invloed van de klei worden toegevoegd. Een en ander betekent dat de omstandigheden, waaronder de adsorptie bestudeerd wordt, met zorg gekozen moeten worden en dat aan de metingen speciale eisen moeten worden gesteld.

Voor het kiezen van de juiste omstandigheden is kennis van de hydrolyse- en polymerisatie-reacties van de Al-ionen in een waterige oplossing noodzakelijk. De literatuurstudie, zoals weergegeven in hoofdstuk 3, leert dat van de hydrolyse- en polymerisatie-reacties alleen de eerste hydrolysereactie, waarvoor een $pK_{11} = 5,0$ gevonden werd, voldoende betrouwbaar kwantitatief bekend is. Daarom is enerzijds een lage pH gewenst, zodat de hydrolyse onderdrukt wordt, anderzijds moet de hoeveelheid H-ionen in het systeem gering blijven ten opzichte van de hoeveelheid Na- c.q. Ca-ionen zodat de H-ionen bij de berekening van voorkeursconstanten verwaarloosbaar zijn, dan wel (mits de preferentie verschillen tussen Al en Na c.q. Ca voldoende groot zijn) met de Na- respectievelijk Ca-ionen kunnen worden samengevoegd. De pH mag bovendien niet zo laag zijn dat binnen de tijdsduur van de metingen (ongeveer 1 week) spontane aluminisatie merkbaar is. Als redelijk aanvaardbaar compromis kunnen nu als proefomstandigheden gekozen worden: een pH van 3,5, een totaal zoutniveau van 0,05 N en een kleiconcentratie van ongeveer 1 %, terwijl de evenwichtsinstelling plaatsvindt bij kamertemperatuur. Onder deze omstandigheden is de hydrolysegraad ongeveer 3 % (de verschuiving onder invloed van de klei buiten beschouwing gelaten), terwijl de totale hoeveelheid H-ionen die toegevoegd moet worden kleiner blijft dan ongeveer 5 % van de totale hoeveelheid Na- c.q. Ca-ionen. Verder is het effect van eventueel plaatsvindende spontane aluminisatie over een periode van zeven dagen onder genoemde omstandigheden niet aantoonbaar. Tot slot moet bij de metingen

van de adsorptie-isotherm aandacht besteed worden aan de verschuiving van de hydrolysegraad onder invloed van de klei. Deze verschuiving kan afgeleid worden uit de gemiddelde lading van de geadsorbeerde Al-atomen welke in principe te berekenen is uit de te meten hoeveelheid geadsorbeerde mmolen en meq Al.

Teneinde een beter inzicht te krijgen in de adsorptie van Al-ionen aan Na- respectievelijk Ca-montmorilloniet is het noodzakelijk de proefomstandigheden te variëren. Zo is het wenselijk de adsorptie-isotherm te meten bij enige verschillende zoutconcentraties waardoor het mogelijk wordt de juistheid te controleren van de te berekenen waterterm, die gebruikt wordt bij de berekening van de thermodynamische evenwichtsconstante. Daarnaast is het belangrijk ook bij een hogere pH (ongeveer 5,0) te werken waardoor het mogelijk moet zijn om uit de metingen af te leiden of de klei de hydrolyse van de Al-ionen onderdrukt dan wel bevordert.

Aangezien de hydrolyse- en polymerisatie-neiging van Al-ionen het adsorptie gedrag van deze ionen kan beïnvloeden, is het waardevol de adsorptie van een in waterige oplossing niet spontaan hydrolyserend driewaardig kation te vergelijken met de adsorptie van Al-ionen. Aangezien in de literatuur omtrent de mono- c.q. di-trivalente systemen slechts weinig gegevens beschikbaar zijn, werd de adsorptie van La-ionen aan Na- respectievelijk Ca-montmorilloniet gemeten onder dezelfde proefomstandigheden als de Al-adsorptie-isothermen gemeten zijn. Het La-ion is een in waterige oplossing een niet of nauwelijks hydrolyserend kation: Biederman (1961) geeft een pK_{11} van 9.99, terwijl eigen metingen wijzen op een pK_{11} van 6-7. Lantaan heeft het voordeel dat de radioactieve isotoop ^{140}La zich uitstekend leent voor het meten van adsorptie-isothermen aangezien met behulp daarvan zeer lage La-concentraties te meten zijn, zoals deze vaak voorkomen in de evenwichtso oplossingen bij een lage La-ionen bezetting. Om een indruk te krijgen in hoeverre de adsorptie van Al-ionen aan Na- c.q. Ca-montmorilloniet beïnvloed wordt door specifieke eigenschappen van het systeem, zoals de structuur van het kleioppervlak, werden zowel de adsorptie-isothermen van Al-ionen als van La-ionen aan montmorilloniet vergeleken met die aan een synthetische kationen-omwisselaar waarvoor Dowex-hars van het type 50w-x4 gebruikt werd.

In tabel 7 wordt een overzicht gegeven van de adsorptie-isothermen die geme-ten zijn.

Aangezien bij de adsorptie van Al-ionen de verschuiving van de hydrolysegraad van grote betekenis is, werden ter bevestiging van de in hoofdstuk 4 opgestelde hypothese enige experimenten uitgevoerd. Deze experimenten worden besproken in sectie 6.3.

5.2 Het meten van de adsorptie-isothermen

5.2.1 Het bereiden van een Na- c.q. Ca-Al-klei

Het bereiden van een Na- c.q. Ca-Al-klei, uitgaande van een homoione Al-klei, heeft grote bezwaren. De Al-ionen worden ten opzichte van de Na- c.q. Ca-ionen dusdanig preferent geadsorbeerd dat alleen bij toevoeging van zeer hoge (in de orde van

Tabel 7. Overzicht van de gemeten adsorptie-isothermen.

Adsorber	Type omwisseling	Experimentele omstandigheden				
		pH	zoutniveau (N)			
Na-Clay-Spur	Na → Al	3,5	0,1,	0,05,	0,01,	0,005
Ca-Clay-Spur	Ca → Al	3,5		0,05,	0,01	
Na-Clay-Spur	Na → La	3,5	0,1,	0,05,	0,01,	0,005
Ca-Clay-Spur	Ca → La	3,5		0,05,	0,01,	0,005
Na-Hars/resin	Na → Al	3,5	0,1,	0,05,	0,01,	0,005
Ca-hars/resin	Ca → Al	3,5		0,05,	0,01,	0,005
Na-hars/resin	Na → La	3,5	0,1,	0,05,	0,01,	0,005
Ca-hars/resin	Ca → La	3,5	0,1,	0,05,	0,01,	0,005
Na-Clay-Spur	Na → Al	5,0		0,05,	0,01	
Ca-Clay-Spur	Ca → Al	5,0		0,05,	0,01	
Na-Clay-Spur	Na → La	5,0		0,05,	0,01	
Ca-Clay-Spur	Ca → La	5,0		0,05,	0,01	
Ca-hars/resin	Ca → Al	5,0		0,05,	0,01,	0,005
Ca-hars/resin	Ca → La	5,0		0,05,	0,01,	0,005
Adsorbent	Type of exchange	pH	salt level (N)			
		Experimental conditions				

Table 7. Measured adsorption isotherms.

1 N) Na- of Ca-zoutoplossingen een redelijke Na- of Ca-bezetting bereikt kan worden. Deze bezetting kan ook bereikt worden door herhaalde extractie met lagere zoutconcentraties. Hierbij zal echter een verschuiving van de hydrolysegraad van de geadsorbeerde Al-ionen optreden waardoor Al-polymeervorming kan plaatsvinden. Ook de methode toegepast door Turner et al. (1963), Turner (1965) en Chen (1965), waarbij een homoione Al-klei getitreerd wordt met het hydroxyde van het concurrerende kation moet als onbruikbaar worden afgewezen omdat door de titratie de Al-species zullen veranderen en dus op basis van de meetresultaten geen omwisselconstanten berekend kunnen worden.

Uitgaande van een homoione Na- c.q. Ca-klei kan een Na-Al- dan wel Ca-Al-klei ook bereid worden door te percoleren met een Na- c.q. Ca-Al-oplossing tot evenwicht bereikt is. Nye et al. (1961) en Clark & Turner (1965) pasten deze methode toe bij de bestudering van de omwisselreacties van Al-ionen met Na-, Ca- en K-ionen. Ook deze methode heeft echter vele bezwaren. Tengevolge van de meestal zeer lage Al-concentratie in de evenwichtsooplossing is een zeer groot volume percolatievloeistof nodig om zelfs een geringe hoeveelheid klei gedeeltelijk met Al-ionen te bezetten. Belangrijker dan dit experimentele bezwaar is dat de uiterst lage concentratie in het percolaat en de lage concentratie van de evenwichtsooplossing een nauwkeurige bepaling van de hoeveelheid mmolen Al die uit de toegevoegde evenwichtsooplossing verdwenen zijn, niet mogelijk is, hetgeen betekent dat de hoeveelheid geadsorbeerde mmolen niet met

voldoende nauwkeurigheid is vast te stellen. Om deze hoeveelheid te bepalen, percoleerden Nye et al. (1961) en Clark & Turner (1965) met 1 N HH_4Cl , wat echter tengevolge van de gedeeltelijk irreversibele adsorptie van de Al-ionen principieel tot foutieve resultaten leidt. Een verder bezwaar tegen de percolatietechniek hangt samen met de in hoofdstuk 4 gegeven werkhypothese betreffende de verschuiving van de hydrolysegraad bij toevoegen van Al-ionen aan een M-klei, waarbij werd aangetoond dat in de beginfase van de adsorptie het oplosbaarheidsprodukt kan worden overschreden. Bij percolatie waarbij de met H verrijkte bulk-oplossing wordt verwijderd, zal de polymerisatie- en $\text{Al}(\text{OH})_3$ -vorming mogelijk op belangrijke schaal kunnen plaatsvinden. Als laatste bezwaar tegen percoleren wordt genoemd dat bij lage zoutconcentratie de klei kan gaan peptiseren en met het percolaat verdwijnt.

De methode toegepast door Coulter & Talibudeen (1969) waarbij aan M-klei bekende hoeveelheden van een Al-zout-oplossing van bekende concentratie werd toegevoegd lijkt beter bruikbaar. Het bezwaar bij deze methode is dat tijdens de toevoeging van de Al-oplossing in de suspensie lokaal een hoge Al-bezetting veroorzaakt wordt waardoor plaatcondensatie zou kunnen optreden. Tussen de gecondenseerde platen worden de Al-ionen preferenter geadsorbeerd dan aan niet gecondenseerde klei. Dit betekent dat de toegevoegde Al-ionen zich niet homogeen over het beschikbare klei-oppervlak zullen verdelen. Op deze wijze zou nu de preferentie van de klei-condensatie voor Al-ionen ten opzichte van Na- respectievelijk Ca-ionen bepaald worden terwijl de preferentie van Al-ionen aan niet gecondenseerde klei niet gemeten zou worden. Alhoewel dit een reëel bezwaar is, dient onder ogen gezien te worden dat ook bij homogene Al-distributie bij voldoende hoge Al-bezetting plaatcondensatie kan optreden, hetgeen zou betekenen dat men binnen één adsorptie-isotherm met twee typen preferenties te maken krijgt. Het berekenen van een thermodynamische omwisselconstante welke gebaseerd is op een volledige adsorptie-isotherm en betrekking heeft op de Al-adsorptie aan niet gecondenseerde systemen is dus wellicht onmogelijk.

Voor de meting van de adsorptie-isothermen werd aan Na- respectievelijk Ca-montmorilloniet een AlCl_3 -oplossing van bekende concentratie toegevoegd. Hierbij werd een eventueel reeds in vroeg stadium beginnende plaatcondensatie niet als principieel bezwaar gezien. Daarnaast is getracht de aldus verkregen adsorptie-isothermen te vergelijken met die verkregen met een methode waarbij de plaatcondensatie in het eerste traject van de adsorptie-isothermen wellicht niet zal optreden. Daartoe werd door herhaald toevoegen en afcentrifugeren van een zeer verdunde AlCl_3 -oplossing zeer geleidelijk Al-ionen aan de Na- respectievelijk Ca-klei toegevoegd. De met behulp van deze methode verkregen resultaten waren echter te weinig betrouwbaar om als vergelijkingsobject te kunnen dienen.

De gevolgde werkwijze is als volgt geweest. Van elke adsorptie-isotherm werden ongeveer 11 punten bepaald. Per meetpunt werd gebruik gemaakt van ongeveer 0,5 meq Na- respectievelijk Ca-montmorilloniet (± 20 ml van een 3% suspensie), waaraan een berekende hoeveelheid Na- c.q. CaCl_2 toegevoegd werd, zodat het systeem bij evenwicht het gewenste zoutniveau had. Daarna werden twee dialysezakjes, gevuld met elk ongeveer 10 ml gedemineraliseerd water, aan de suspensies toegevoegd ter bepaling

van de concentraties in de evenwichtoplossing. Door HCl respectievelijk NaOH toe te voegen werd de pH op het gewenste niveau gebracht. De benodigde hoeveelheid zuur c.q. base is bepaald door per adsorptie-isotherm in twee tot drie meetpunten in separate monsters de titratiekrommen te meten. Bij de bepaling van de Al-adsorptie werd na de zuur- c.q. base-toevoeging een bekende hoeveelheid radioactief ^{22}Na respectievelijk ^{45}Ca toegevoegd, waarna de gewenste hoeveelheid AlCl_3 werd toegevoegd. Bij de bepaling van de La-adsorptie werd na de zuurtoevoeging de gewenste hoeveelheid ^{140}La toegevoegd. Tot slot werd met gedemineraliseerd water de suspensie op het gewenste eindvolume gebracht. Bij deze bereiding van de suspensies werden alle toegevoegde hoeveelheden vastgesteld door te wegen. De suspensies werden bereid in plastic flesjes van 50 of 100 ml inhoud. De suspensies werden op evenwicht gebracht door gedurende één week te schudden in een 'end over end shaker'. Voorgaande proeven hebben aangetoond dat één week ruim voldoende is.¹ Nadat het evenwicht bereikt was, werden de respectieve evenwichtsconcentraties bepaald en de geadsorbeerde hoeveelheden berekend.

5.2.2 De analyse van de evenwichtoplossingen

In de evenwichtoplossingen werden de pH en het Cl-gehalte bepaald en voor zover aanwezig de concentratie van Al en de activiteitsconcentratie in cpm/ml (cpm = counts per minute) van de aanwezige radio-actieve isotoop (^{22}Na , ^{45}Ca of ^{140}La).

De pH werd gemeten met een Metrohm E 436 potentiograaf. De afleesnauwkeurigheid bij maximale schaalvergroting is 0,005 pH-eenheid, terwijl de reproduceerbaarheid 0,01 pH-eenheid is.

De Cl-concentratie werd bepaald door potentiometrisch te titreren met AgNO_3 . Als elektroden werden een Ag-AgCl-electrode en een calomel-electrode met KCl-brug gebruikt. De Ag-AgCl-electrode werd in een gewogen hoeveelheid evenwichtoplossing gebracht, terwijl de calomelelektrode in een 0,5 N KNO_3 oplossing stond welke door een Agar-brug die 0,5 N KNO_3 bevatte met de evenwichtoplossing verbonden was. AgNO_3 werd toegevoegd met een microburet waarvan de afleesnauwkeurigheid 5×10^{-3} ml was. Tijdens de titratie werd steeds geroerd met een magneet. Na elke AgNO_3 -toevoeging werd het elektrische potentiaalverschil tussen de elektroden gemeten met behulp van een Pye potentiometer met een marge van 0,5 mV. De titratie werd voortgezet tot het potentiaalverschil bereikt was dat behoort bij het equivalentiepunt van de titratie. Dit potentiaalverschil werd direct voorafgaande aan de titraties van de evenwichtoplossingen bepaald door een titratie met NaCl tot na het equivalentiepunt uit te voeren zodat het buigpunt van de curve (het equivalentiepunt) bepaald kon worden. Indien grote series evenwichtoplossingen getitreerd werden, werd

¹ Hierbij is vooral uitgebreid aandacht besteed aan de doorlatendheid van de dialysemembranen voor Al-ionen. Daartoe zijn AlCl_3 -oplossingen gemaakt met een zout- en pH-niveau zoals bij de metingen van de adsorptie-isothermen werden gebruikt, waaraan dialysezakjes gevuld met gedemineraliseerd water werden toegevoegd. Na één week schudden bleek de Al-concentratie in de dialysezakjes gelijk aan die in de buitenoplossing.

het equivalentiepunt ongeveer om de twee uur opnieuw bepaald. De verschuiving tussen twee bepalingen van het equivalentiepunt was minder dan 0,5 mV. De concentratie van het AgNO_3 werd bepaald door potentiometrische titratie met een NaCl-oplossing van berekende concentratie. Deze NaCl-oplossing was bereid door gedroogd NaCl pro-analyse (Merck) op te lossen in gedemineraliseerd water. De titraties werden bij kamertemperatuur uitgevoerd. De nauwkeurigheid van deze methode is groot (De Haan, 1965). Bij bovenstaande procedure is de beperkende factor de nauwkeurigheid waarmee het AgNO_3 toegevoegd wordt. De reproduceerbaarheid van de Cl-bepaling is ongeveer 0,5%.

De Al-concentratie werd bepaald door het aluminium te complexeren met aluminon (ammonium-aurintricarboxylaat). De concentratie van het complex werd colorimetrisch gemeten met behulp van een Optica nr. 9. Met behulp van deze methode kon de Al-concentratie binnen één procent reproduceerbaar bepaald worden in een concentratietraject van 10^{-4} – 10^{-3} M. Indien de Al-oplossing een hogere concentratie heeft moet deze eerst door verdunning verlaagd worden waardoor de nauwkeurigheid afneemt. Bij Al-concentraties lager dan 10^{-4} M neemt de nauwkeurigheid bij afnemende concentratie snel af.

In de evenwichtoplossing was een van de drie radioactieve isotopen ^{22}Na , ^{45}Ca of ^{140}La aanwezig. De (radio-)activiteitsconcentratie van de evenwichtoplossingen werd gemeten met behulp van een vloeistof-scintillatieteller van Nuclear Chicago type Mark I. Bij elke meting werd steeds 2 ml evenwichtoplossing gemengd met 10 ml scintillatievloeistof van een samenstelling volgens Bruno & Christian (1961). Van elke evenwichtoplossing werd van drie monsters de activiteit gemeten. De vloeistof-scintillatieteller werd zodanig afgesteld dat maximaal 100000 desintegraties geregistreerd werden (meestal bij ^{45}Ca en ^{22}Na) of maximaal 10 minuten gemeten werd (bij ^{140}La).

Bij deze procedure gelden de volgende opmerkingen. Op de eerste plaats is een vloeistof-scintillatieteller berekend op het meten van β -emitters. Daarom is bij de automatische vloeistof-scintillatietellers (zoals de Mark I) de ruimte met de te meten monsters slechts door een dunne loodwand afgescheiden van de fotomultiplicatorbuizen. Dit betekent dat de achtergrond van de apparatuur in het algemeen zeer sterk beïnvloed wordt indien de activiteit van γ -emitters gemeten wordt. Voor het bepalen van de activiteit hiervan zijn de zogenaamde vaste-scintillatietellers ontwikkeld waarbij de te meten monsters effectief gescheiden zijn van de fotomultiplicatorbuizen. De activiteiten van de γ -emitters ^{22}Na en ^{140}La zouden dus op een vaste-scintillatieteller gemeten moeten worden. Voor het onderhavige onderzoek waren hier echter twee bezwaren aan verbonden: het gewenste volume per monster zou 5–10 ml moeten zijn, waardoor geen replica's te bepalen zouden zijn, terwijl verder in de nabijheid geen vaste-scintillatieteller beschikbaar was, wat in verband met de korte halveringstijd van ^{140}La een groot nadeel was. Daarom is nagegaan in hoeverre de Mark I geschikt is om de activiteit van ^{22}Na en ^{140}La te meten. Hierbij is aandacht besteed aan beïnvloeding door de achtergrond en aan de tel-efficiëntie (cpm/dpm). Wat dit laatste betreft bleken er geen problemen te zijn: voor ^{22}Na werd een tel-efficiëntie van ruwweg 50% gevonden, terwijl die voor ^{140}La in de orde van 50–70% lag. De beïnvloeding door de ach-

tergrond leverde ook geen onoverkomelijke problemen op. Bij het tellen van ^{22}Na nam de achtergrond slechts met een factor twee toe (van ongeveer 25 naar ongeveer 50 cpm) indien alle 150 plaatsen gevuld werden met monsters die een normale telsnelheid (ongeveer 40000 cpm/monster) hadden. Ofschoon deze toename van de achtergrond gering is, werd ervoor gecorrigeerd wat mogelijk was door het plaatsen van blanco's tussen de te meten monsters. Bij het tellen van normaal-actieve ^{140}La monsters nam de achtergrond echter met een factor 10-20 toe. Bovendien varieert de achtergrond sterk met de positie van het te tellen monster indien de activiteit van de monsters zelf varieert, waardoor correctie niet eenvoudig mogelijk is. Bij het onderhavige experiment was de La-concentratie in de evenwichtoplossing zeer gering ten gevolge van de sterke adsorptie van La waardoor mede ten gevolge van de korte halveringstijd de activiteit van de te tellen monsters uiterst laag was, zodat de achtergrond nauwelijks hoger werd.

Een verdere opmerking betreffende de gevolgde procedure bij de bepaling van de activiteitsconcentraties betreft de tel-efficiëntie. Voor de tel-efficiëntie zijn, voor een gegeven radioactieve isotoop en telapparaat, de samenstelling van de scintillatie-vloeistof, de verhouding evenwichtoplossing ten opzichte van de scintillatie-vloeistof en de samenstelling van de evenwichtoplossing van betekenis. Uit de vele bekende scintillatie-vloeistoffen werd voor het onderhavige onderzoek de scintillatie-vloeistof volgens Bruno & Christian (1961) genomen omdat hierbij als primair oplosmiddel dioxaan gebruikt wordt wat zich goed mengt met waterige oplossingen. Bovendien is de tel-efficiëntie vrijwel gelijk aan die van de meeste andere scintillatie-vloeistoffen. Verder heeft de verhouding scintillatievloeistof/evenwichtoplossing in het traject 1,5-2,5 ml evenwichtoplossing per 10 ml scintillatie-vloeistof, vrijwel geen invloed op de tel-efficiëntie, wat de telmonster-bereiding vergemakkelijkt. De samenstelling van de evenwichtoplossing kan de tel-efficiëntie sterk beïnvloeden (verlagen); in de onderhavige studie bleek de samenstelling echter geen enkele invloed op de tel-efficiëntie te hebben.

Tot slot wordt nog een opmerking gemaakt over de nauwkeurigheid waarmee de radioactieve concentratie bepaald wordt. Bij de bepaling spelen drie foutenbronnen een rol: de bereiding van het telmonster, variaties in eigenschappen van het telapparaat en de spreiding in de vervalsnelheid van de radioactieve isotopen. Wat de laatste foutenbron betreft: de spreiding is gelijk aan de wortel uit het aantal tellen. Indien 100000 tellen per monster geregistreerd worden is de spreiding in de waargenomen verval-snelheid (activiteit) ongeveer $\frac{1}{2}\%$. De invloed van de bereiding van het monster kan tot een minimum worden teruggebracht door de hoeveelheid gebruikte evenwichtoplossing door weging vast te stellen. De invloed van variaties in de eigenschappen in het apparaat zoals de invloed van de plaats van de telmonsters op de monsterketting, variatie in de hoogspanning op de fotomultiplicatorbuizen, en de positie van het monster tussen de buizen is relatief wel van betekenis. Bij meting bleek deze invloed meestal zeer klein; een enkele maal werd een maximum standaardafwijking gemeten van 0,2% bij 5 herhalingen. De totale waargenomen middelbare fout, indien 3 replica's met elk 1,8-2,2 ml evenwichtoplossing elk één maal geteld werden, bleek

bijna steeds kleiner dan 1 % indien per monster minimaal 40000 tellen geregistreerd werden.

De La-concentratie in de evenwichtoplossing werd rechtstreeks berekend uit de gemeten activiteitsconcentratie volgens de vergelijking:

$$C_{e(La)} = a_{e(La)}^* / s_{e(La)}^*$$

waarin $C_{e(La)}$ de concentratie van het La in de evenwichtoplossing in meq/ml, $a_{e(La)}^*$ de activiteitsconcentratie van La in cpm/ml en $s_{e(La)}^*$ de specifieke activiteit van La in cpm/meq in de evenwichtoplossing voorstelt.

De specifieke activiteit van het La in de evenwichtoplossing kon bepaald worden door aan suspensies waarin geen La-ionen aanwezig waren, een $LaCl_3$ -oplossing toe te voegen met een bekende specifieke activiteit.

Een directe bepaling van de Na- c.q. Ca-concentratie in de evenwichtoplossing was niet eenvoudig mogelijk. Door de aanwezigheid van radioactieve isotopen mag geen gebruik gemaakt worden van vlamfotometrie of atoomadsorptie. De Na- c.q. Ca-concentratie werd daarom berekend met behulp van de anionen-kationen balans volgens:

$$C_{e(Na, c.q. Ca)} = C_{e(Cl)} - C_{e(Al\ c.q.\ La)} - C_{e(H)}$$

De nauwkeurigheid waarmee de Na- c.q. Ca-concentratie berekend kon worden was voornamelijk afhankelijk van de bepaling van de Cl-concentratie, waarvan de nauwkeurigheid 0,5 % is. Weliswaar was de bepaling van de activiteit van de H-ionen (0,01 pH eenheid komt overeen met een afwijking van 2,3 %) en van de Al-concentratie (spreiding van meer dan 1 % indien $C_{e(Al)} < 10^{-4} M$) onnauwkeuriger, maar door de lage concentraties ten opzichte van de Cl-concentratie bleef de invloed hiervan gering op de nauwkeurigheid van de berekening van de Na- en Ca-concentratie.

5.2.3 Het berekenen van de geadsorbeerde hoeveelheden van de respectievelijke kationen

De geadsorbeerde hoeveelheid H-ionen werd berekend als het verschil tussen de hoeveelheid H-ionen toegevoegd en de hoeveelheid H-ionen aanwezig in de evenwichtoplossing. In systemen waaraan Al-ionen toegevoegd waren, is geen rekening gehouden met de H-ionen in de toegevoegde $AlCl_3$ -oplossing gevormd door hydrolyse van de Al-ionen. Aangenomen is dat door de Al-adsorptie dehydrolyse optrad waardoor deze H-ionen weer grotendeels verdwenen.

Het geadsorbeerde La werd berekend als het verschil tussen de hoeveelheid toegevoegd La en het La in de evenwichtoplossing.

De geadsorbeerde hoeveelheid Al-ionen werd op twee manieren berekend. Op de eerste plaats werd het aantal geadsorbeerde mmolen Al berekend als het verschil tussen de toegevoegde mmolen Al en de in de evenwichtoplossing aanwezige mmolen Al. Daarnaast werd het aantal geadsorbeerde meq Al berekend als het verschil tussen de CEC en de som van de geadsorbeerde meq Na (respectievelijk Ca) plus H.

De geadsorbeerde hoeveelheid Na (respectievelijk Ca) werd in systemen waarin La aanwezig was berekend als het verschil tussen de CEC en de geadsorbeerde hoeveelheid La plus H. In systemen waaraan Al toegevoegd was, werd de geadsorbeerde hoeveelheid Na (respectievelijk Ca) berekend met behulp van de radioactieve-isotopen-verdunningsmethode. Deze methode berust op de eigenschap dat bij evenwicht de specifieke activiteit van de Na- (respectievelijk Ca)-ionen in de adsorptiefase gelijk is aan die in de evenwichtoplossing. Indien nu de totale hoeveelheid radioactieve isotopen (in cpm), die toegevoegd zijn, bekend is, en verder de specifieke activiteit (in cpm/meq) bepaald wordt, kan de totale hoeveelheid Na (respectievelijk Ca) berekend worden volgens:

$$C_i = A_a^*/s_a^*$$

waarin C_i de totale hoeveelheid meq Na (respectievelijk Ca) aanwezig in de adsorptiefase en de evenwichtoplossing, A_a^* de totale hoeveelheid toegevoegde radioactiviteit in cpm en s_a^* de specifieke radioactiviteit in cpm/meq bij evenwicht. De specifieke activiteit s_a^* van het Na (respectievelijk Ca) wordt berekend als het quotiënt van de activiteitsconcentratie in de evenwichtoplossing, a_a^* in cpm/ml en de concentratie in de evenwichtoplossing in meq/ml. De hoeveelheid geadsorbeerde Na (respectievelijk Ca)-ionen is nu te berekenen als het verschil tussen de totale hoeveelheid Na (respectievelijk Ca) en de hoeveelheid Na (respectievelijk Ca) aanwezig in de evenwichtoplossing.

5.3 Het materiaal

In alle experimenten is gebruik gemaakt van pro-analyse chemicaliën. De gebruikte pro-analyse AlCl_3 van BDH bleek geen vrij H te bevatten, zoals afgeleid kon worden uit de gemeten pH van AlCl_3 -oplossingen van bekende concentraties.

Als adsorber is gebruik gemaakt van Wyoming Clay-Spur montmorilloniet en Dowex 50W-X4 hars. Van de Wyoming Clay-Spur is de fractie $< 2 \mu\text{m}$ gebruikt. Deze fractie werd afgescheiden door ongeveer 20 g luchtdroge klei mechanisch te suspenderen in gedemineraliseerd water waarna de suspensie via een $50 \mu\text{m}$ zeef in een slibcylinder overgebracht werd en met gedemineraliseerd water aangevuld tot 1 liter. Nadat de suspensie goed gehomogeniseerd was, werd na 20 uur een fractie $< 2 \mu\text{m}$ afgeheveld waarna weer met gedemineraliseerd water aangevuld werd tot 1 liter. Deze procedure is drie maal herhaald, waarna de suspensie met de fractie $< 2 \mu\text{m}$ door toevoeging van NaCl op een concentratie van 1 N NaCl gebracht werd. De suspensie werd daarna gecentrifugeerd. Het centrifugaat werd met 1 N NaCl op een klei-concentratie van ongeveer 4% gebracht en daarna drie maal afgecentrifugeerd en weer aangevuld met 1 N NaCl. Daarna werd de suspensie ongeveer 7 dagen gedialyseerd in 1 N NaCl-oplossing, daarna met gedemineraliseerd water totdat de zoutconcentratie ongeveer 0,002 N bedroeg. De aldus verkregen suspensie had een pH van 7,0, verder waren er geen CO_3^- , SO_4^- of PO_4^- -ionen aan te tonen. De gemeten CEC, gecorrigeerd voor de negatieve adsorptie, was 0,945 meq per gram ovendroge klei.

De CEC bleef in het pH-traject 6–8 constant zodat aangenomen is dat geen geadsorbeerde Al- of Fe-ionen aanwezig waren. De kleisuspensie bevatte een weinig organische stof ($<0,1\%$).

De Ca-klei werd bereid door de Na-klei-suspensie drie maal te extraheren met 1 *N* CaCl_2 en daarna te dialyseren met gedemineraliseerd water totdat de zoutconcentratie ongeveer 0,002 *N* was.

De Dowex-hars werd geleverd in de H-vorm. Herhaald uitwassen met 1 *N* NaCl respectievelijk 1 *N* CaCl_2 en daarna met 0,002 *N* NaCl respectievelijk 0,002 *N* CaCl_2 leverde het gewenste uitgangsmateriaal. De CEC van deze hars bleek onafhankelijk van de zoutconcentratie 4,52 meq per gram ovendroge hars te zijn.

6 Experimentele resultaten

Bij de evaluatie van de experimentele resultaten zal op de eerste plaats afgeleid moeten worden welke Al-species onder de heersende proefomstandigheden geadsorbeerd zijn. Dit is noodzakelijk om een omwisselconstante te kunnen berekenen. Daarnaast wordt hierdoor een belangrijke informatie verkregen over de juistheid van de in hoofdstuk 4 opgestelde hypothese welke mede gebaseerd is op een veronderstelde preferente adsorptie, t.g.v. het verschil in lading, van Al^{3+} -ionen boven de hydrolyseproducten. Indien echter voldoende $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ -ionen aanwezig zijn, zou ten gevolge van dezelfde preferente adsorptie de hydrolysegraad juist bevorderd worden en de opgestelde hypothese onhoudbaar blijken. Berekening van de gemiddelde lading van de geadsorbeerde Al-ionen toont aan dat bij pH 3,5 en een 0,01 *N* zoutoplossing, zowel aan Na- als aan Ca-montmorilloniet Al^{3+} -ionen geadsorbeerd worden. Dezelfde berekeningen leiden verder tot de conclusie dat de hydrolysegraad van aan Ca-montmorilloniet geadsorbeerde Al-species toeneemt bij verhogen van de zoutconcentratie tot 0,05 *N*, terwijl bij het verhogen van de pH tot een waarde van ongeveer 5 de hydrolysegraad toeneemt en basische Ca-Al-zouten gevormd worden. Aan Na-montmorilloniet worden daarentegen onder alle proefomstandigheden (pH 3,5–5,0; zoutniveau 0,005 *N*–0,1 *N*) slechts Al^{3+} -ionen geadsorbeerd.

De adsorptie-isothermen tonen aan dat Al^{3+} -ionen door montmorilloniet t.o.v. Na^+ -ionen en, alhoewel in mindere mate, Ca^{2+} -ionen sterk preferent geadsorbeerd worden. Verder blijkt de invloed van de zoutconcentratie op deze preferente adsorptie bij Na-montmorilloniet groter te zijn dan bij Ca-montmorilloniet. Het omgekeerde geldt voor de invloed van de pH: in het traject pH 3,5–5,0 blijkt een pH-verandering slechts een geringe invloed te hebben op de adsorptie van Al-ionen aan Na-montmorilloniet, terwijl bij de adsorptie aan Ca-montmorilloniet de adsorptie bij pH 5,0 duidelijk afwijkt t.o.v. de adsorptie bij pH 3,5.

Een vergelijking van de adsorptie-isothermen van Al^{3+} -ionen aan montmorilloniet met die van La^{3+} -ionen aan montmorilloniet geeft geen aanwijzing dat Al^{3+} -ionen aan montmorilloniet 'specifiek' geadsorbeerd worden. Evenzo geeft een vergelijking van de adsorptie van Al^{3+} - en La^{3+} -ionen aan montmorilloniet met de adsorptie van deze ionen aan hars geen aanleiding te veronderstellen dat montmorilloniet de driewaardige ionen 'specifiek' zou adsorberen.

Nadat op boven beschreven wijze in paragraaf 6.1 de adsorptie-isothermen zijn geëvalueerd, zullen in paragraaf 6.2 de voorkeursfactoren K_N en de thermodynamische evenwichtsconstanten K worden berekend. De nauwkeurigheid van de berekende waarden voor K_N en K wordt in veel gevallen beperkt door de concentratie van de

Al-ionen in de bulkoplossing. Bij afnemende concentraties beneden $10^{-5} M$ neemt de meetnauwkeurigheid snel af. Door de sterke preferente adsorptie van Al^{3+} -ionen boven Na^+ en Ca^{2+} -ionen komen bij lage zoutconcentratie en lage Al-bezettingsgraad van het adsorptiecomplex Al-concentraties lager dan $10^{-5} M$ in de bulkoplossing vaak voor.

Bij de berekeningen blijkt dat de afhankelijkheid van de zoutconcentratie van K_N bij de adsorptie van Al-ionen aan Na-montmorilloniet veel groter is dan bij de adsorptie aan Ca-montmorilloniet zoals in hoofdstuk 2 reeds afgeleid was. Ook kwantitatief blijkt de in hoofdstuk 2 afgeleide waterterm een belangrijke correctie te geven op het gemeten zoutconcentratie-effect bij de adsorptie van Al^{3+} - en La^{3+} -ionen aan Na-montmorilloniet. Uit de metingen blijkt verder dat de in hoofdstuk 2 afgeleide waarde van de waterterm voor de tri-di-valente systemen wellicht wat te groot is.

Na deze evaluatie van de adsorptie-metingen zullen in paragraaf 6.3 enige experimenten besproken worden welke betrekking hebben op de invloed van klei-mineralen op de hydrolysegraad van Al-ionen.

6.1 De adsorptie-isothermen

De resultaten van de gemeten adsorptie-isothermen zijn gegeven in de Appendix (tabel 16-19). Aldaar is per adsorptie-isotherm een korte omschrijving gegeven van de omwisselreactie. Van elk meetpunt is de relatieve bezetting met Al- respectievelijk La-ionen (q/q_0) gegeven en de relatieve Al- respectievelijk La-ionenconcentratie (C/C_0) alsmede de waarde van $\ln K_N$.¹ In deze paragraaf zullen uit de metingen enige conclusies worden afgeleid met betrekking tot de adsorptie van de Al-species. Hierbij worden de volgende aspecten nader bekeken.

Op de eerste plaats wordt de gemiddelde lading per Al-atoom van de geadsorbeerde Al-species berekend en de invloed van de zoutconcentratie en de pH op de geadsorbeerde Al-species en de adsorptie-isothermen besproken. Daarnaast wordt aan de hand van de adsorptie-isothermen de preferentie van montmorilloniet voor Al-ionen vergeleken met die voor La-ionen, waarna tot slot de adsorptie van Al- en La-ionen aan montmorilloniet vergeleken wordt met de adsorptie van deze ionen aan hars.

De gemiddelde lading per Al-atoom van de geadsorbeerde Al-species is te berekenen als het quotiënt van de geadsorbeerde meq Al-ionen en mmolen Al^{3+} -ionen. Tabel 8

¹ Bij de berekening van $\ln K_N$ doet zich het probleem van het tripartite systeem Al-H-Na c.q. Ca gelden. Bij de in de tabellen 11 t/m 14 weergegeven waarden voor $\ln K_N$ is de equivalent-fractie van het adsorptiecomplex bezet met H-ionen gevoegd bij de equivalent-fractie van het adsorptiecomplex bezet met Na- c.q. Ca-ionen, terwijl de concentratie van de H-ionen in de evenwichtoplossing gevoegd is bij de Na- c.q. Ca-evenwichtconcentratie. Teneinde de invloed van de H-ionen na te gaan is $\ln K_N$ ook berekend door de H-ionen in de adsorptiefase en in de evenwichtoplossing buiten beschouwing te laten. Het blijkt nu, zoals in paragraaf 6.2 nader wordt aangetoond, dat het al of niet in rekening brengen van de aanwezige H-ionen weinig of geen invloed heeft op de berekende waarden van $\ln K_N$. Hier wordt ook reeds opgemerkt, dat de opgegeven waarden van $\ln K_N$ bij pH = 5 voor systemen waar Al bij betrokken is slechts als oriëntering bedoeld zijn, omdat bij deze pH reeds 50% van de Al-ionen in de evenwichtoplossing gehydrolyseerd is, terwijl bij de berekening van $\ln K_N$ al het Al in de evenwichtoplossing als driewaardig is beschouwd.

Tabel 8. De gemiddelde lading per Al-atoom van de geadsorbeerde Al-ionen aan Na- resp. Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 en verschillende zoutniveaus.

fractie Al geadsorbeerd	gemidd. lading	fractie Al geadsorbeerd	gemidd. lading	fractie Al geadsorbeerd	gemidd. lading
<i>Na-Montmorilloniet</i>					
0,1 N (curve 117)		0,05 N (curve 115)		0,01 N (curve 116)	
0,03	5,3	0,04	3,8	0,04	4,5
0,11	3,5	0,08	1,4	0,08	3,5
0,14	1,6	0,11	2,7	0,11	3,3
0,20	3,2	0,15	3,3	0,14	2,6
0,27	2,2	0,22	2,5	0,22	3,4
0,41	2,3	0,29	2,8	0,29	3,8
0,53	3,6	0,43	3,0	0,43	3,0
0,62	2,6	0,57	3,1	0,59	3,0
0,69	3,0	0,70	3,1	0,74	3,2
		0,78	3,0	0,85	3,2
		0,81	3,1	0,89	3,2
<i>Ca-montmorilloniet</i>		0,05 N (curve 125)		0,01 N (curve 127)	
		0,02	0,9	0,02	1,6
		0,05	0,1	0,07	3,2
		0,10	2,8	0,14	2,9
		0,17	2,8	0,24	2,6
		0,28	2,5	0,38	2,8
		0,39	2,7	0,57	3,0
		0,48	2,8	0,73	2,9
		0,55	2,5	0,88	2,9
		0,82	2,8	0,91	3,0
		0,87	3,0	0,97	3,0
				1,01	3,0
				1,01	3,1
fraction Al adsorbed	mean charge	fraction Al adsorbed	mean charge	fraction Al adsorbed	mean charge

Table 8. Mean charge per Al atom of the adsorbed aluminium ions onto montmorillonite at pH 3.5 and different salt levels.

geeft de berekende gemiddelde lading per Al-atoom van de geabsorbeerde Al-ionen aan Na-montmorilloniet (bij pH 3,5 en een zoutniveau van 0,1 N, 0,05 N en 0,01 N) en aan Ca-montmorilloniet (bij pH 3,5 en 0,05 N en 0,01 N).¹

¹ Hierbij moet worden opgemerkt dat de betrouwbaarheid van deze berekening voornamelijk bepaald wordt door de berekening van de geadsorbeerde meq Al als het verschil in CEC en de som van de geadsorbeerde Na- en H-ionen (respectievelijk Ca- en H-ionen). Het onderstaand rekenvoorbeeld toont dit aan. Indien voor de som van de geadsorbeerde Na- en H-ionen in meq per meq klei gevonden is $0,7 \pm 2\%$ wordt voor de meq Al geadsorbeerd reeds een afwijking van $\pm 6,7\%$ berekend. Dit betekent dat indien alleen Al^{3+} -ionen geadsorbeerd zouden zijn de berekende gemiddelde lading kan variëren van 2,8–3,2. Bij de interpretatie van de berekende gemiddelde lading moeten dus de resultaten die betrekking hebben op een lage Al-bezetting buiten beschouwing gelaten worden. Bij hoge zoutconcentratie (zoals bij Na-montmorilloniet 0,1 N) is de berekende gemiddelde lading van de geadsorbeerde Al-ionen ook bij hoge Al-bezetting weinig betrouwbaar omdat onder deze omstandigheden de geadsorbeerde hoeveelheid Na niet nauwkeurig te bepalen is.

Tabel 9. De gemiddelde lading per Al-atoom van geadsorbeerde Al-ionen aan Na-montmorilloniet bij een zoutniveau van 0,05 *N* en een pH van 5,0 (curve 113).

Fractie Al geadsorbeerd	Gemiddelde lading
0,08	2,0
0,11	0,9
0,14	1,8
0,22	1,5
0,29	2,8
0,44	2,7
0,58	2,7
0,69	2,9
0,79	2,9
0,84	3,1
Fraction Al adsorbed	Mean charge

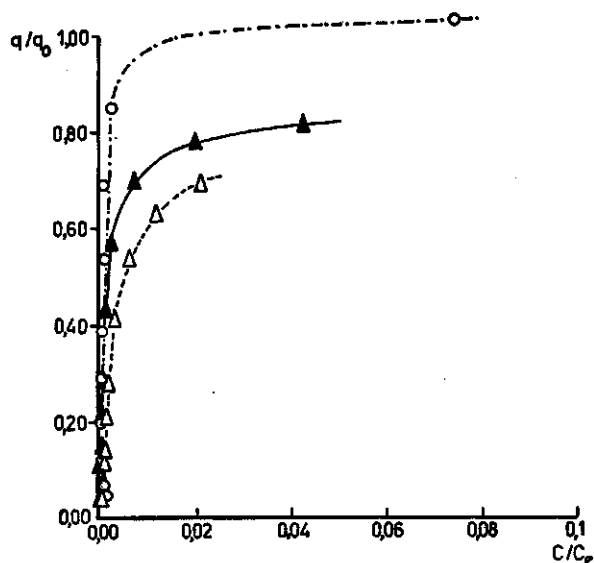
Table 9. Mean charge per Al atom of the adsorbed aluminium ions onto sodium montmorillonite at pH 5.0 and a salt level of 0.05 *N*.

Uit deze resultaten kan de belangrijke conclusie getrokken worden dat de geadsorbeerde Al-species aan Na-montmorilloniet bij 0,05 *N* en 0,01 *N* slechts Al^{3+} -ionen zijn. Ook bij 0,1 *N* wijzen de resultaten (voorzover de beperkte betrouwbaarheid vanwege de moeilijke experimentele omstandigheden een conclusie rechtvaardigen) op de aanwezigheid van overwegend Al^{3+} -ionen. Ondanks de hoge Al-concentratie worden in de adsorptiefase dus geen dimeren gevormd, hetgeen betekent dat onder de genoemde omstandigheden de hydrolyse van Al-ionen bij de adsorptie aan Na-montmorilloniet niet bevorderd wordt.

Voor wat betreft de adsorptie van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 en 0,01 *N* leiden de resultaten in tabel 8 tot dezelfde conclusie. Bij verhogen van de zoutconcentratie tot 0,05 *N* vertoont de gemiddelde lading per geabsorbeerde Al-atoom de tendens om lager te worden dan drie. Dit kan duiden op een beginnende dimerisatie dan wel op de vorming van basische Ca-Al-zouten.

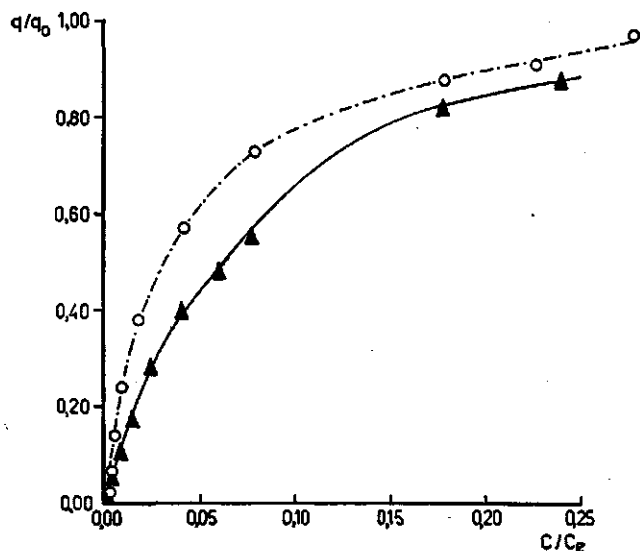
Wordt nu de pH verhoogd dan zal de kans op Al-dimeer- en eventueel de Al-poly-meervorming toenemen evenals de vorming van basische Al-zouten. Bij verhogen van de pH tot ± 5 blijkt echter de gemiddelde lading per Al-atoom van de geadsorbeerde Al-species aan Na-montmorilloniet niet significant te dalen zoals tabel 9 laat zien. Hieruit blijkt duidelijk dat onder deze omstandigheden de hydrolysegraad in de adsorptiefase veel lager is dan in de evenwichtoplossing waar bij pH 5,0, volgens de hydrolyseconstante K_{11} , 50% van de Al-ionen gehydrolyseerd is.

Verhogen van de pH tot 5 heeft wel een grote invloed op de adsorptie van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet. Coulter & Talibudeen (1968) onderzochten de pH-invloed in het pH traject 2,4-4,3 en vonden daarbij geen invloed van de pH-verandering. In dit onderzoek blijkt dat bij een pH van ongeveer 5 het isotopisch omwisselbaar Ca



Figuur 5. Adsorption-isothermen van Al-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 *N* (Δ --- Δ), 0,05 *N* ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) en 0,01 *N* ($\circ$ --- $\circ$). Zie ook tabel 16, curven 115, 117 en 135.

Figure 5. Adsorption isotherms of aluminium ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 *N* (Δ --- Δ), 0.05 *N* ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) and 0.01 *N* ($\circ$ --- $\circ$). See also Table 16, Curves 115, 117 and 135.

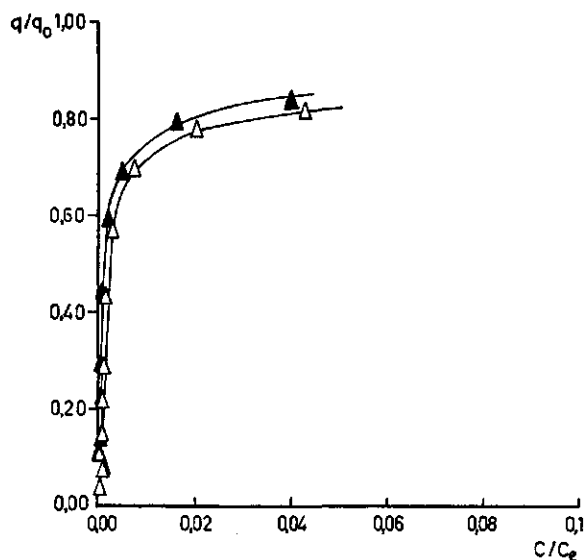


Figuur 6. Adsorptie-isothermen van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 *N* ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) en 0,01 *N* ($\circ$ --- $\circ$). Tabel 18, curven 125 en 127.

Figure 6. Adsorption isotherms of aluminium ions onto calcium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 *N* ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) and 0.01 *N* ($\circ$ --- $\circ$). Table 18, Curves 125 and 127.

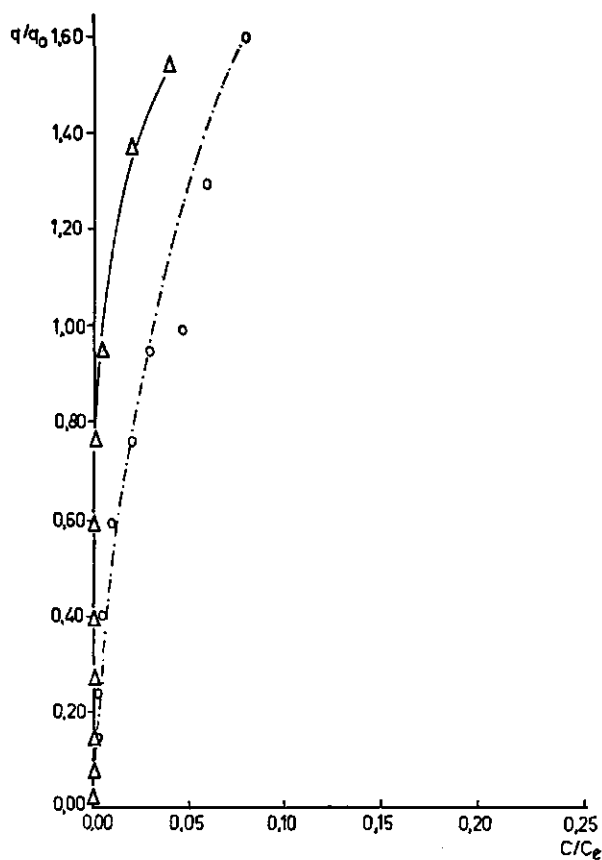
bij toevoegen van Al-ionen in een gedeelte van het omwisseltraject zelfs groter is dan de CEC; dit effect is bij een zoutniveau van 0,05 *N* sterker dan bij 0,01 *N*. De 'oververzadiging' aan Ca-ionen wijst er op dat complexe Al-Ca-zouten en/of hydroxyden gevormd zijn. Uit het opstellen van ionenbalansen kan worden afgeleid dat complexen gevormd worden met een samenstelling Al-Ca-OH-Cl. Uit de metingen is niet af te leiden of het hier gaat om Al-polymeervorming, waarbij kationen (Ca) en anionen (Cl) ingesloten worden, dan wel om de vorming van een homogeen zout.

Naast bovenstaande bespreking betreffende de aard van de geadsorbeerde Al-species geven ook de adsorptie-isothermen een belangrijke informatie over de adsorptie van



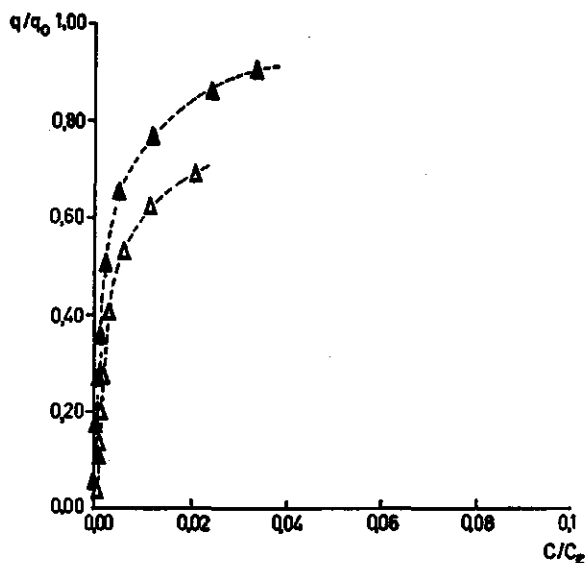
Figuur 7. Adsorptie-isothermen van Al-ionen aan Na-montmorilloniet bij een zoutconcentratie van 0,05 *N* en een pH van 3,5 (Δ — Δ) en 5 ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$). Tabel 16, curven 115 en 113.

Figure 7. Adsorption isotherms of aluminium ions onto sodium montmorillonite at a salt concentration of 0.05 *N* and at pH 3.5 (Δ — Δ) and 5 ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$). Table 16, Curves 115 and 113.



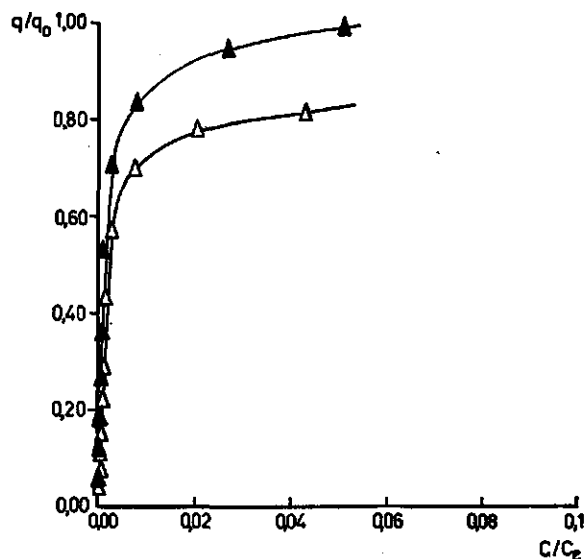
Figuur 8. Adsorptie-isothermen van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet bij pH 5 en een zoutconcentratie van 0,05 *N* (Δ — Δ) en 0,01 *N* ($\circ$ — $\circ$). Tabel 18, curven 129 en 131.

Figure 8. Adsorption isotherms of aluminium ions onto calcium montmorillonite at pH 5 and a salt concentration of 0.05 *N* (Δ — Δ) and 0.01 *N* ($\circ$ — $\circ$). Table 18, Curves 129 and 131.



Figuur 9. Adsorptie-isothermen van Al-ionen (Δ — Δ) en La-ionen ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 N. Tabel 16, curven 117 en 109.

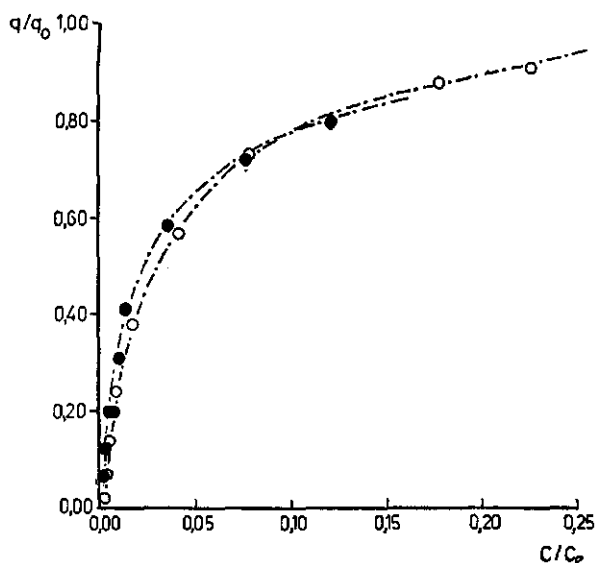
Figure 9. Adsorption isotherms of aluminium ions (Δ — Δ) and lanthanum ions ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 N. Table 16, Curves 117 and 109.



Figuur 10. Adsorptie-isothermen van Al-ionen (Δ — Δ) en La-ionen ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N. Tabel 16, curven 115 en 105.

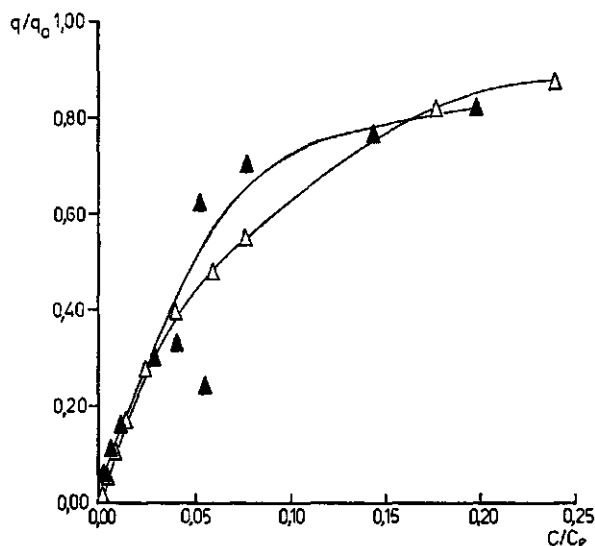
Figure 10. Adsorption isotherms of aluminium ions (Δ — Δ) and lanthanum ions ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N. Table 16, Curves 115 and 105.

Al-ionen aan Na- resp. Ca-montmorilloniet. In de figuren 5 en 6 worden de adsorptie-isothermen gegeven van Al-ionen aan Na- resp. Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 en enige zoutniveau's. Uit deze adsorptie-isothermen blijkt dat de Al^{3+} -ionen t.o.v. Na^{+} - en Ca^{2+} -ionen sterk preferent geadsorbeerd worden. Verder blijkt dat het zoutniveau de adsorptie sterk beïnvloedt. Een nadere kwantificering van deze preferentie en de invloed van de zoutconcentratie zal in paragraaf 2 worden gegeven. Ook de reeds besproken invloed van de pH op de adsorptie wordt door de adsorptie-isothermen weergegeven. Zo laat figuur 7 zien dat de invloed van de pH in het traject pH 3,5–5



Figuur 11. Adsorptie-isothermen van Al-ionen ($\circ$ — $\circ$) en La-ionen ($\bullet$ — $\bullet$) aan Ca-montmorilloniet by pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,01 N. Tabel 18, curven 127 en 113.

Figure 11. Adsorption isotherms of aluminium ions ($\circ$ — $\circ$) and lanthanum ions ($\bullet$ — $\bullet$) onto calcium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.01 N. Table 18, Curves 127 en 113.

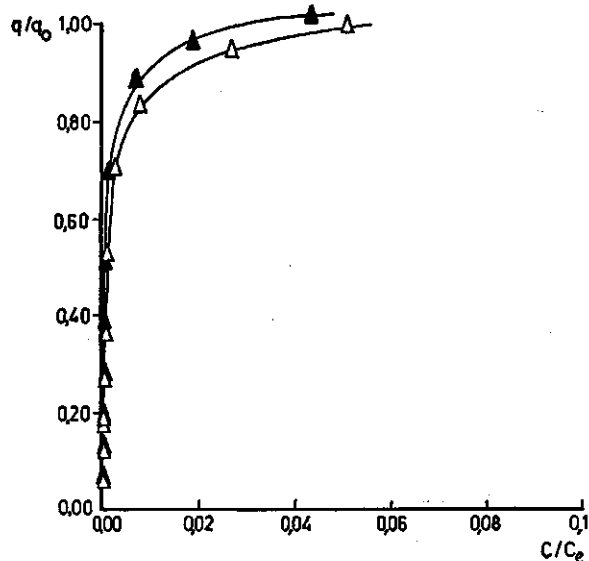


Figuur 12. Adsorptie-isothermen van Al-ionen (Δ — Δ) en La-ionen ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) aan Ca-montmorilloniet by pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N. Tabel 18, curven 125 en 122.

Figure 12. Adsorption isotherms of aluminium ions (Δ — Δ) and lanthanum ions ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) onto calcium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N. Table 18, Curves 125 and 122.

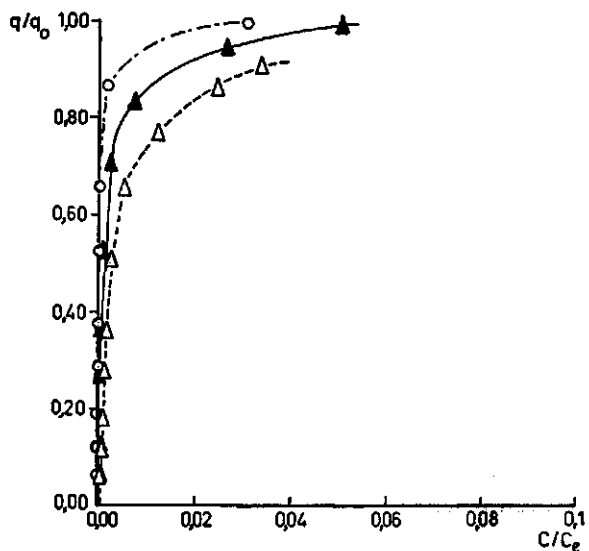
op de adsorptie van Al-ionen aan Na-montmorilloniet zeer gering is, terwijl zoals figuur 8 aantoont de adsorptie aan Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 sterk afwijkt van de adsorptie bij pH 5.

Vergelijking van de adsorptie-isothermen van Al-ionen met die van La-ionen aan montmorilloniet toont aan dat de preferentie van de klei voor Al^{3+} -ionen van dezelfde orde is als die voor La^{3+} -ionen. Dit betekent dat de preferentie voor de Al^{3+} -ionen voornamelijk gebaseerd moet zijn op het waardigheidseffect. Zoals figuren 9 en 10 laten zien is de preferentie van Na-klei voor La^{3+} groter dan voor Al^{3+} -ionen bij pH 3,5 en een zoutniveau van 0,1 N resp. 0,05 N. Het gevonden verschil in preferentie



Figuur 13. Adsorptie-isothermen van La-ionen aan Na-montmorilloniet bij een zoutconcentratie van 0,05 *N* en een pH van 3,5 (Δ — Δ) en 5 ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$). Tabel 16, curven 105 en 101.

Figure 13. Adsorption isotherms of lanthanum ions onto sodium montmorillonite at a salt concentration of 0.05 *N* and a pH of 3.5 (Δ — Δ) and 5 ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$). Table 16, Curves 105 and 101.

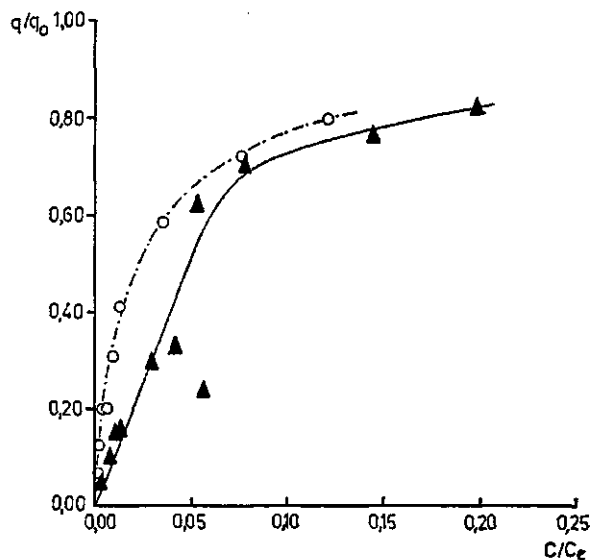


Figuur 14. Adsorptie-isothermen van La-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 *N* (Δ — Δ), 0,05 *N* ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) en van 0,01 *N* ($\circ$ — $\circ$). Tabel 16, curven 109, 105 en 107.

Figure 14. Adsorption isotherms of lanthanum ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 *N* (Δ — Δ), 0.05 *N* ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) and 0.01 *N* ($\circ$ — $\circ$). Table 16, Curves 109, 105 and 107.

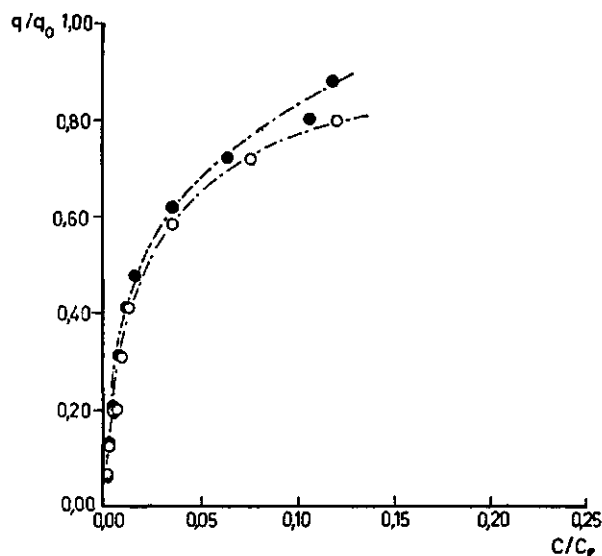
kan veroorzaakt worden door het verschil in de ionenstraal van de gehydrateerde ionen, waardoor het Al^{3+} -ion wat minder preferent geadsorbeerd zal worden. Bij de adsorptie aan Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutniveau van 0,01 *N* resp. 0,05 *N* blijkt het verschil in preferentie minder significant te zijn (figuren 11 en 12). Ook hier is geen aanwijzing voor een 'specifieke' adsorptie van Al^{3+} -ionen t.o.v. La^{3+} -ionen.

De overeenkomstige adsorptie van Al^{3+} -ionen en La^{3+} -ionen aan Na-montmorilloniet blijkt ook bij de invloed die de pH op de adsorptie-isothermen heeft, zoals een vergelijking van figuur 13 met figuur 7 aantoont.



Figuur 15. Adsorptie-isothermen van La-ionen aan Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) en 0,01 N ($\circ$ — $\circ$). Table 18, curven 122 en 123.

Figure 15. Adsorption isotherms of lanthanum ions onto calcium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) and 0.01 N ($\circ$ — $\circ$). Table 18, Curves 122 and 123.

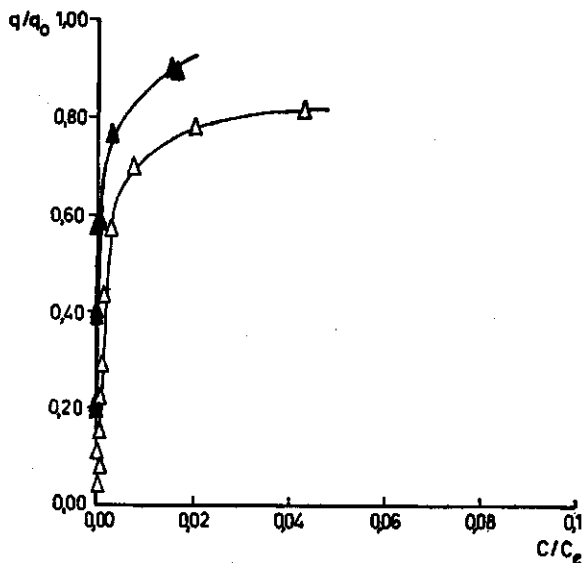


Figuur 16. Adsorptie-isothermen van La-ionen aan Ca-montmorilloniet bij een zoutconcentratie van 0,01 N en een pH van 3,5 ($\circ$ — $\circ$) en van 5 ($\bullet$ — $\bullet$). Tabel 18, curven 123 en 120.

Figure 16. Adsorption isotherms of lanthanum ions onto calcium montmorillonite at a salt concentration of 0.01 N and a pH of 3.5 ($\circ$ — $\circ$) and 5 ($\bullet$ — $\bullet$). Table 18, Curves 123 and 120.

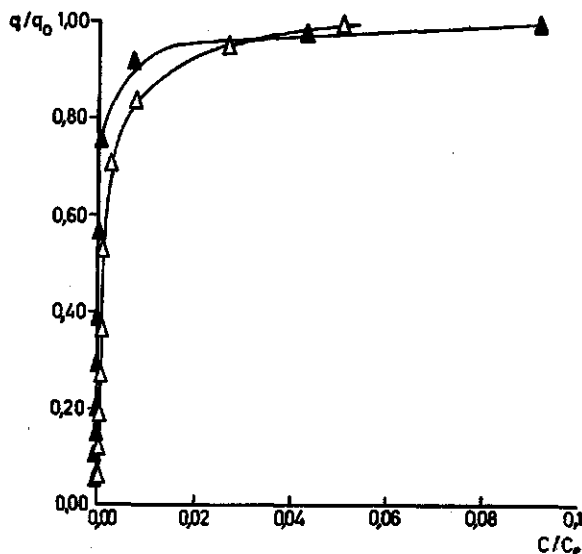
Ten overvloede wordt de overeenkomstige adsorptie van het Al^{3+} -ion met de adsorptie van het La^{3+} -ion nog aangetoond door de figuren 5 en 6 te vergelijken met de figuren 14 en 15. Hieruit blijkt dat de zoutinvloed op de adsorptie van Al^{3+} -ionen aan Na- resp. Ca-montmorilloniet hetzelfde beeld vertoont als bij de adsorptie van La^{3+} -ionen.

Als slot van de onderlinge vergelijking van de adsorptie van Al-ionen met die van La-ionen wordt nog opgemerkt, dat de gevonden pH-invloed bij de adsorptie van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet bij de adsorptie van La-ionen niet wordt waargenomen (vergelijk figuur 16 met figuur 8). Het t.o.v. het Al^{3+} -ion veel minder sterk hydro-



Figuur 17. Adsorptie-isothermen van Al-ionen aan Na-montmorilloniet (Δ — Δ) en aan Na-hars ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N. Tabel 16, curve 115 en tabel 17, curve 140.

Figure 17. Adsorption isotherms of aluminium ions onto sodium montmorillonite (Δ — Δ) and onto sodium resin ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N. Table 16, Curve 115 and Table 17, Curve 140).



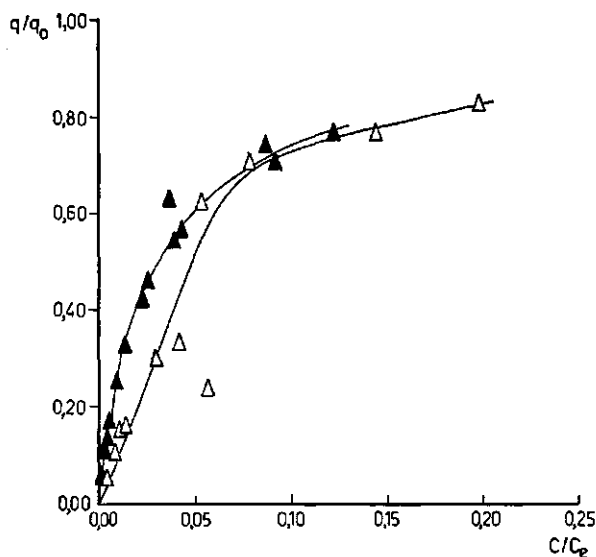
Figuur 18. Adsorptie-isothermen van La-ionen aan Na-montmorilloniet (Δ — Δ) en aan Na-hars ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N. Tabel 16, curve 105 en tabel 17, curve 146.

Figure 18. Adsorption isotherms of lanthanum ions onto sodium montmorillonite (Δ — Δ) and onto sodium resin ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N. Table 16, Curve 105 and Table 17, Curve 146.

lyserende La^{3+} -ion vormt bij pH 5 in de adsorptiefase geen complexe verbindingen zoals het Al-ion.

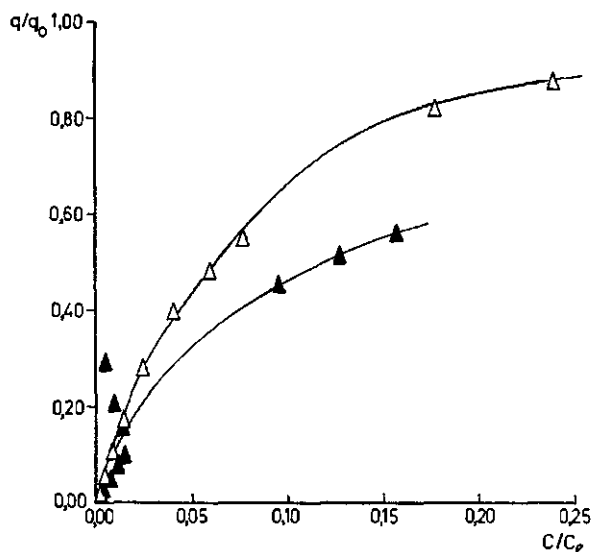
Men kan zich nu afvragen in hoeverre deze adsorptie-eigenschappen naast de oppervlaktelading mede veroorzaakt worden door de verdere specifieke oppervlakte-eigenschappen van het montmorilloniet. Een inzicht hierin wordt verkregen door de adsorptie aan montmorilloniet te vergelijken met die aan hars.

Zoals figuren 17 en 18 aantonen blijkt dat Al- en La-ionen aan Na-hars in dezelfde mate sterker worden geadsorbeerd dan aan Na-montmorilloniet, overeenkomend met de grotere oppervlakteladingsdichtheid van het hars. Ook bij Ca-hars resp. Ca-mont-



Figuur 19. Adsorptie-isothermen van La-ionen aan Ca-montmorilloniet (Δ — Δ) en Ca-hars ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N. Tabel 18, curve 122 en tabel 19, curve 156.

Figure 19. Adsorption isotherms of lanthanum ions onto calcium montmorillonite (Δ — Δ) and onto calcium resin ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N. Table 18, Curve 122 and Table 19, Curve 156.



Figuur 19a. Adsorptie-isothermen van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet (Δ — Δ) en aan Ca-hars ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N. Tabel 18, curve 125 en tabel 19, curve 156.

Figure 19a. Adsorption isotherms of aluminium ions onto calcium montmorillonite (Δ — Δ) and onto calcium resin ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N. Table 18, Curve 125 en Table 19, Curve 156.

morilloniet geldt dit voor La-ionen (fig. 19). Al-ionen worden echter sterker geadsorbeerd aan Ca-montmorilloniet dan aan Ca-hars (fig. 19a). Uit tabel 10 blijkt dat de gemiddelde lading per Al-atoom in de adsorptiefase van Ca-hars lager is dan van Al-atomen die aan Ca-montmorilloniet geadsorbeerd zijn, hetgeen wijst op sterkere hydrolyse en polymerisatie van Al-species aan Ca-hars bij pH 3,5. Deze polymerisatie kan leiden tot sterische moeilijkheden bij de adsorptie aan Ca-hars. Men kan dus niet concluderen dat Al-ionen door bepaalde oppervlakte-eigenschappen van het Na- c.q. Ca-montmorilloniet hieraan specifiek geadsorbeerd zouden worden.

Uit het bovenstaande blijkt dat bij bepaalde pH en zoutconcentratie het Al-ion als

Tabel 10. De gemiddelde lading per Al-atoom van geadsorbeerde Al-ionen aan Ca-montmorilloniet en Ca-hars bij een zoutniveau van 0,05 N en pH 3,5.

Ca-hars (curve 149)		Ca-montmorilloniet (curve 125)	
Fractie Al geadsorbeerd	Gemiddelde lading	Fractie Al geadsorbeerd	Gemiddelde lading
0,03	8,0	0,02	0,9
0,05	2,2	0,05	0,1
0,08	0,7	0,10	2,8
0,10	2,1	0,17	2,8
0,15	3,1	0,28	2,5
0,20	-0,8	0,39	2,7
0,29	2,2	0,48	2,8
0,38	7,2	0,55	2,5
0,45	2,7	0,82	2,8
0,51	2,7	0,87	3,0
0,56	2,7		
Fraction Al adsorbed	Mean charge	Fraction Al adsorbed	Mean charge

Table 10. Mean charge per Al atom of adsorbed aluminium ions onto Ca-montmorillonite and Ca resin at a salt level of 0.05 N and pH 3.5.

Al^{3+} -ion geadsorbeerd wordt. Onder deze omstandigheden is het dus mogelijk de voorkeursfactoren van Al^{3+} ten opzichte van Na- en Ca-ionen te berekenen. In de volgende paragraaf zal met behulp van de in hoofdstuk 2 afgeleide formules de thermodynamische omwisselconstante berekend worden.

6.2 De thermodynamische omwisselconstante en het verloop van de activiteitscoëfficiënten in de adsorptiefase

6.2.1 Al- c.q. La-Na-montmorilloniet systemen

Uit de in tabellen 16 en 17 vermelde meetresultaten vindt men per meetpunt de waarde van $\ln K_N$ als:

$$\ln K_N = \ln \frac{\sqrt[3]{q/q_0}}{(1-q/q_0)} \cdot \frac{j_{\text{Na}}^+ \cdot (1-C/C_0)}{\sqrt[3]{j_{\text{Al}}^+ \cdot C/3C_0}} \cdot C_0^{2/3} \quad (6.1)$$

waarin q betrekking heeft op de equivalent-fractie van het adsorptiecomplex bezet met Al- c.q. La-ionen, C/C_0 de equivalent-fractie Al- c.q. La-ionen in de evenwichtsooplossing weergeeft en j^+ de activiteitscoëfficiënt in de oplossingsfase voorstelt.

In de figuren 20 t/m 24 is voor een aantal Al-Na- en La-Na-montmorilloniet-systemen $\ln K_N$ uitgezet tegen de equivalent-fractie van het adsorptiecomplex bezet met Na- en H-ionen. Aangezien voor de berekening van $\ln K$ met behulp van vergelijking (2.24) de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ berekend moet worden en vooral om

de berekening van de activiteitscoëfficiënten in de adsorptiefase mogelijk te maken, is het functionele verband bepaald tussen $\ln K_N$ en de equivalent-fractie van het adsorptiecomplex bezet met Na- c.q. (Na + H)-ionen. Voor dit functionele verband werd gekozen uit een polynoom van de derde of van de eerste graad al naar gelang de ligging van de meetpunten daar aanleiding toe gaf.¹ Uit de figuren 20 en 21 blijkt de grote invloed van het zoutniveau op de gemiddelde waarde van $\ln K_N$. Tevens blijkt dat de nauwkeurigheid van de meetresultaten met behulp waarvan $\ln K_N$ berekend is, snel afneemt met dalend zoutniveau. Omdat de La-concentratie met behulp van ¹⁴⁰La bij lagere concentraties meetbaar is dan de Al-concentratie, zou de afname van de nauwkeurigheid bij dalend zoutniveau voor de La-adsorptie-isothermen minder moeten zijn dan voor de Al-adsorptie-isothermen. Dit effect wordt echter weer gedeeltelijk opgeheven omdat de La-ionen meer preferent geadsorbeerd worden dan Al-ionen.

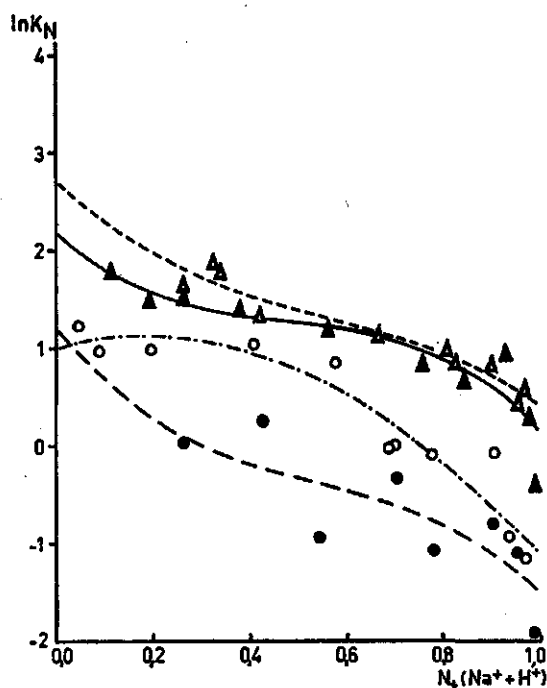
Zoals uit figuur 24 blijkt heeft het al of niet in rekening brengen van de H-ionen bij de berekening van $\ln K_N$ weinig invloed op de gemiddelde waarde van $\ln K_N$. Dit geldt voor de meeste systemen.

Ook het verhogen van de pH van 3,5 naar 5,0 heeft geen significante invloed op het verloop van $\ln K_N$ zoals een vergelijking van de figuren 22 en 23 met de figuren 20 en 21 laat zien.

Het in de figuren 20 en 21 gevonden verloop van de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ met de verandering van de zoutconcentratie in de onderscheiden systemen, wijst op de aanwezigheid van een van de zoutconcentratie afhankelijke waterterm zoals aangegeven in vergelijking (2.24). In principe bestaan er nu twee mogelijkheden om tot de waarde van $\ln K$ te komen, namelijk extrapolatie van $\ln K_N$ naar oneindig verdunde zoutconcentratie dan wel schatting van de absolute grootte van deze term uit gegevens omtrent de negatieve adsorptie van de anionen in het systeem. De meetgegevens lijken zich niet te lenen voor extrapolatie aangezien de meetnauwkeurigheid van de concentratie van drie-waardige ionen in de evenwichtoplossing reeds bij matige zoutniveau's onvoldoende is. Daarentegen is de schatting van de negatieve adsorptie in deze systemen goed mogelijk. Voor de homoïone Na-klei zijn hiervoor experimenteel bepaalde gegevens alsook hier goed mee overeenstemmende berekeningen te ontleenen aan de uitvoerige onderzoeken van De Haan (1965). Voor de homoïone Al- c.q. La-klei is de negatieve adsorptie uitermate gering in vergelijking met de waarden gevonden voor Na-klei. Zoals voorts werd aangetoond in hoofdstuk 2, is de waterterm in het omwisseltraject bij constante zoutconcentratie zeer klein in vergelijking tot de waarde voor de homoïone Na-klei.

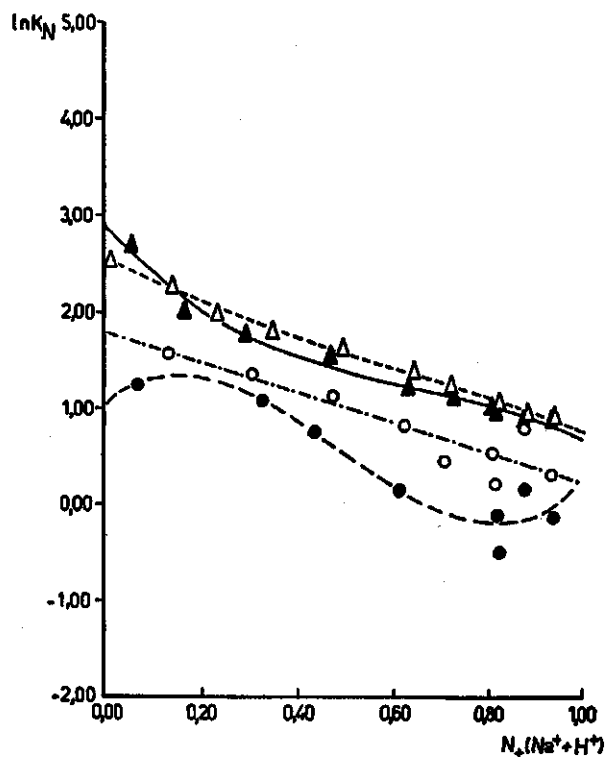
Uit een en ander kan worden geconcludeerd dat de grootte van de waterterm voor de onderhavige systemen met ruim voldoende nauwkeurigheid kan worden afgeperkt zoals werd uitgewerkt in vergelijking (2.24). Toepassing van deze vergelijking op de

¹ Bij deze berekening zijn de waarden voor $\ln K_N$ die behoren bij een waarde voor N_+ liggend tussen 0,0–0,05 en 0,95–1,0 buiten beschouwing gelaten, terwijl de waarden voor $\ln K_N$ die behoren bij een waarde voor N_+ liggend tussen 0,05–0,10 en 0,90–0,95 het halve gewicht toegekend is. Dit is gedaan omdat bij een lage waarde voor N_+ de bepalingen van de hoeveelheid meq geadsorbeerde Na-ionen onnauwkeurig is, terwijl bij een hoge waarde voor N_+ de hoeveelheid Al-ionen die geadsorbeerd zijn en de Al-ionen in de evenwichtoplossing niet nauwkeurig te bepalen zijn.



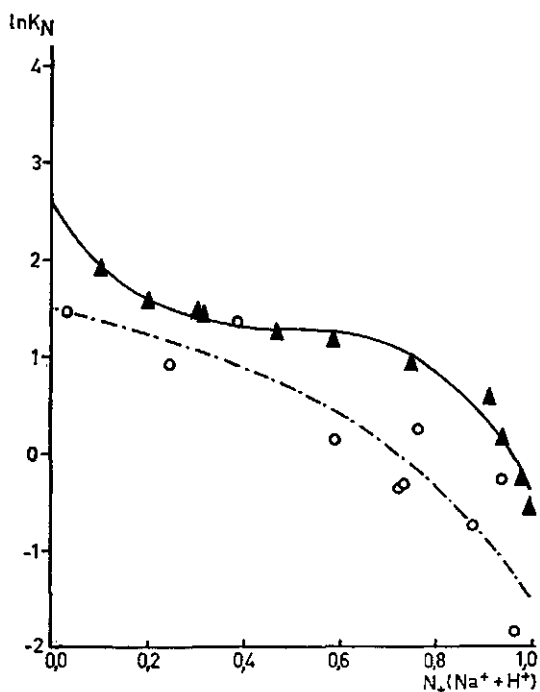
Figuur 20. Adsorptie van Al-ionen aan Na-montmorilloniet: $\ln K_N$ als functie van N_+ bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 N (Δ --- Δ), 0,05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$), 0,01 N ($\circ$ --- $\circ$) en 0,005 N ($\bullet$ --- $\bullet$). Tabel 16, curven 117, 115, 116 en 118.

Figure 20. Adsorption of aluminum ions onto sodium montmorillonite: $\ln K_N$ as a function of N_+ at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 N (Δ --- Δ), 0.05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$), 0.01 N ($\circ$ --- $\circ$) and 0.005 N ($\bullet$ --- $\bullet$). Table 16, Curves 117, 115, 116 and 118.



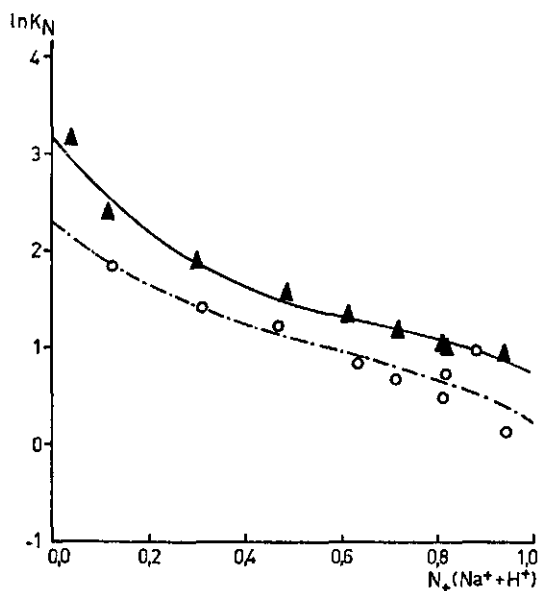
Figuur 21. Adsorptie van La-ionen aan Na-montmorilloniet: $\ln K_N$ als functie van N_+ bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 N (Δ --- Δ), 0,05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$), 0,01 N ($\circ$ --- $\circ$) en 0,005 N ($\bullet$ --- $\bullet$). Tabel 16, curven 110, 106, 108 en 112.

Figure 21. Adsorption of lanthanum ions onto sodium montmorillonite: $\ln K_N$ as a function of N_+ at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 N (Δ --- Δ), 0.05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$), 0.01 N ($\circ$ --- $\circ$) and 0.005 N ($\bullet$ --- $\bullet$). Table 16, Curves 110, 106, 108 and 112.



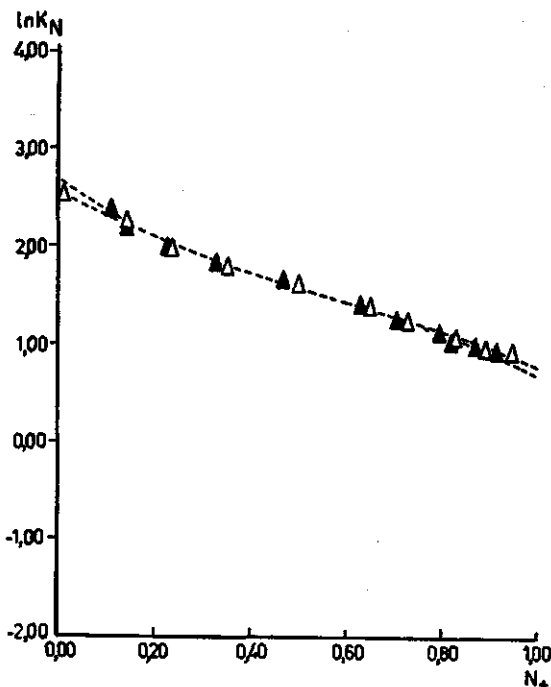
Figuur 22. Adsorptie van Al-ionen aan Na-montmorilloniet: $\ln K_N$ als functie van N_+ bij pH 5 en een zoutconcentratie van 0,05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) en 0,01 N ($\circ$ — $\circ$). Tabel 16, curven 113 en 114.

Figure 22. Adsorption of aluminium ions onto sodium montmorillonite: $\ln K_N$ as a function of N_+ at pH 5 and a salt concentration of 0.05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) and 0.01 N ($\circ$ — $\circ$). Table 16, Curves 113 and 114.



Figuur 23. Adsorptie van La-ionen aan Na-montmorilloniet: $\ln K_N$ als functie van N_+ bij pH 5 en een zoutconcentratie van 0,05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) en 0,01 N ($\circ$ — $\circ$). Tabel 16, curven 102 en 104.

Figure 23. Adsorption of lanthanum ions onto sodium montmorillonite: $\ln K_N$ as a function of N_+ at pH 5 and a salt concentration of 0.05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) and 0.01 N ($\circ$ — $\circ$). Table 16, Curves 102 and 104.



Figuur 24. Adsorptie van La-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 N: $\ln K_N$ als functie van $N_+ = \text{Na}^+$ (▲---▲) en $\ln K_N$ als functie van $N_+ = (\text{Na}^+ + \text{H}^+)$ (Δ---Δ).

Figure 24. Adsorption of lanthanum ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 N $\ln K_N$ as a function of $N_+ = \text{Na}^+$ (▲---▲) and $\ln K_N$ as function of $N_+ = (\text{Na}^+ + \text{H}^+)$ (Δ---Δ).

meetgegevens van de bestudeerde Al- c.q. La-Na-adsorptie-isotherm geeft de waarde van $\ln K$ als weergegeven in tabel 11. In deze tabel zijn tevens de waarden voor $\ln K$ opgenomen die men zou krijgen wanneer de waterterm als verwaarloosbaar wordt beschouwd (cf. Frysinger & Thomas, 1960; Loven & Thomas, 1965).

Uit tabel 11 blijkt dat, in tegenstelling met wat werd verwacht, de verwerking van de waterterm niet leidt tot geheel concentratie-onafhankelijke waarden voor $\ln K$. Bij lage zoutconcentratie (in Al-Na-systemen vanaf 0,01 N en bij La-Na-systemen vanaf 0,005 N en lager) blijft $\ln K$ afhankelijk van de zoutconcentratie. Ofschoon, zoals reeds is opgemerkt, de meetnauwkeurigheid bij deze zoutconcentraties te wensen overlaat, is de afhankelijkheid van $\ln K$ in dit zoutconcentratie-traject toch duidelijk. Het lijkt onjuist te concluderen dat de schatting van de waterterm foutief is, aangezien enerzijds de beoogde concentratie-onafhankelijkheid van $\ln K$ redelijk te voorschijn komt bij hogere zoutconcentraties, terwijl anderzijds de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ zeer gevoelig blijkt voor concentratie-verandering bij lage concentraties. De versnelde afname van de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ in dit concentratie-gebied kan dan ook niet worden beschouwd als het gevolg van de verandering van de grootte van de waterterm: terugrekening van de 'dikte' van de geadsorbeerde waterlaag in het traject 0,005-0,01 N geeft ongeveer 1000 Å als benodigde waarde voor de 'dikte' van deze waterlaag, hetgeen zeker als onjuist moet worden beschouwd.

Het hier geconstateerde verschijnsel duidt er dan ook reeds op dat bij de omwissel-reactie mogelijk meer componenten dan het veronderstelde viertal (Al- c.q. La-klei, (Na+H)-klei, Al- c.q. La-ionen en (Na+H)-ionen in de evenwichtsooplossing) zijn

Tabel 11. De thermodynamische omwisselconstanten, $\ln K$, voor omwisselreacties aan Na-montmorilloniet.

Omwisselreactie Exchange reaction	pH	Zoutniveau Salt level	$\ln K$ excl. waterterm	$\ln K$ incl. waterterm
Na $\rightarrow$ Al	3,5	0,1	0,77	0,08
Na $\rightarrow$ Al	3,5	0,05	0,56	0,05
Na $\rightarrow$ Al	3,5	0,01	-0,16	-0,40
Na $\rightarrow$ Al	3,5	0,005	-0,94	-1,11
Na $\rightarrow$ Al	5,0	0,05	0,57	0,06
Na $\rightarrow$ Al	5,0	0,01	-0,22	-0,46
Na $\rightarrow$ La	3,5	0,1	0,94	0,24
Na $\rightarrow$ La	3,5	0,05	0,85	0,34
Na $\rightarrow$ La	3,5	0,01	0,46	0,22
Na $\rightarrow$ La	3,5	0,005	-0,12	-0,29
Na $\rightarrow$ La	5,0	0,05	0,97	0,45
Na $\rightarrow$ La	5,0	0,01	0,49	0,25

Table 11. Thermodynamic exchange constants ($\ln K$) for exchange reactions in a suspension of sodium montmorillonite.

betrokken.

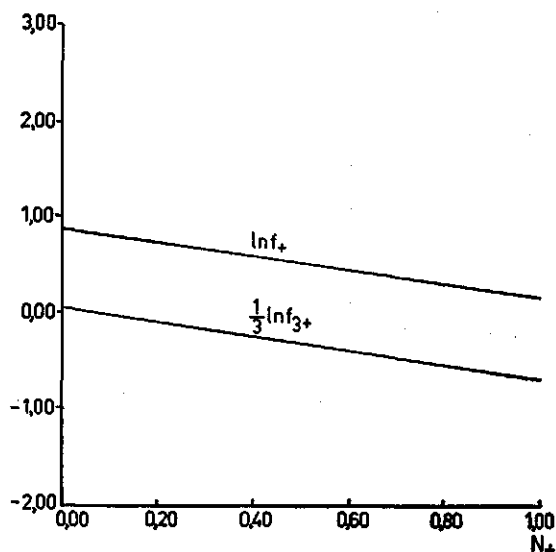
Teneinde tot een verder inzicht te komen in het gedrag van deze systemen werd vervolgens het verloop van de activiteitscoëfficiënten in de vaste fase berekend. De berekening hiervan is mogelijk door de verandering van de activiteitscoëfficiënten volgens de vergelijkingen (2.11) en (2.12) te integreren vanuit de respectieve standaardtoestanden naar de toestand p . Integratie van vergelijking (2.12) heeft als resultaat:

$$\ln f_{+p} = -\frac{2}{3}N_{+p} + \ln K_{Np} - N_{+p} \ln K_{Np} + \int_{N_{+}=1}^{N_{+}} \ln K_N dN_{+} + \frac{2}{3} + 2,53 \sqrt{C_e} - 0,80C_e - \int_{N_{+}=1}^{N_{+p}} m_w d \ln a_w \quad (6.2)$$

Hierin is de waarde van $2,53 \sqrt{C_e} - 0,80C_e$ de bijdrage van de waterterm door de homoïone Na-klei op een zoutniveau C_e te brengen (stap 3, figuur 1). De laatste term van vergelijking (6.2) geeft de bijdrage van de waterterm tengevolge van de verandering van de complexbezetting (stap 4, figuur 1). Bij de berekening van $\ln f_{+}$ wordt deze term buiten beschouwing gelaten omdat het berekenen van de waarde ervan niet eenvoudig mogelijk en de hierdoor geïntroduceerde fout van geringe betekenis is. Dit laatste blijkt uit de resultaten van de berekeningen in hoofdstuk 2. Hier werd bij een volledige omwisseling van een homoïone Na-klei naar een homoïone Al-klei (stap 2 en stap 4 in figuur 1) voor de waterterm een waarde van slechts $0,3C_e$ gevonden.

Integratie van vergelijking (2.11) heeft als resultaat:

$$\frac{1}{3} \ln f_{3+p} = -\frac{2}{3}N_{+p} - N_{+p} \ln K_{Np} + \int_{N_{+}=0}^{N_{+p}} \ln K_N dN_{+} + 0,267C_e - \int_{N_{+}=0}^{N_{+p}} m_w d \ln a_w \quad (6.3)$$



Figuur 25. $\ln f_+$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_+ bij constante waarde voor $\ln K_N$ en een zoutconcentratie van 0,01 N.

Figure 25. $\ln f_+$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_+ at a constant value for $\ln K_N$ and a salt concentration of 0.01 N.

Hierin is $0,267C_e$ de waarde van de waterterm door de homoïone Al-klai vanuit de standaard-staat op een zoutniveau C_e te brengen. De laatste term van vergelijking (6.3) heeft betrekking op de bijdrage van de waterterm tengevolge van de verandering van de complex-bezetting (stap 2, figuur 1). Bij de berekening van de activiteitscoëfficiënt wordt deze laatste term weer buiten beschouwing gelaten.

Overwegend de onzekerheid met betrekking van het gedrag bij lage zout-concentratie werd bij vergelijking (6.2) en (6.3) uitgegaan van de veronderstelling dat niettemin de berekende waterterm voor alle systemen de juiste orde van grootte had. Teneinde de interpretatie van het verloop van de activiteitscoëfficiënten in de adsorptiefase te vergemakkelijken wordt als vergelijkingsobject in figuur 25 het verloop van deze coëfficiënten gegeven bij constante waarde van $\ln K_N$.

Uiteraard is het verloop van de activiteitscoëfficiënten (f_{3+} en f_+) in zekere mate gefixeerd door de gekozen standaardtoestand van de homoïone klai bij oneindig verdunde zoutoplossing. De afwijking van de waarde van f_{3+} en f_+ van de standaardtoestand in de respectievelijke homoïone suspensies wordt geheel bepaald door de grootte van de waterterm in deze homoïone systemen. Bij positieve adsorptie van water in deze homoïone systemen zijn deze 'beginwaarden' van de activiteitscoëfficiënten dus altijd groter dan 1, terwijl ten gevolge van de grotere waarde van de anionenexclusie in monovalente systemen deze beginwaarde voor f_+ groter is dan voor f_{3+} .

Uit de definitie van $\ln K_N$ als

$$\ln K_N = \ln K - \ln \sqrt[3]{f_{3+}} / f_+$$

volgt voorts dat

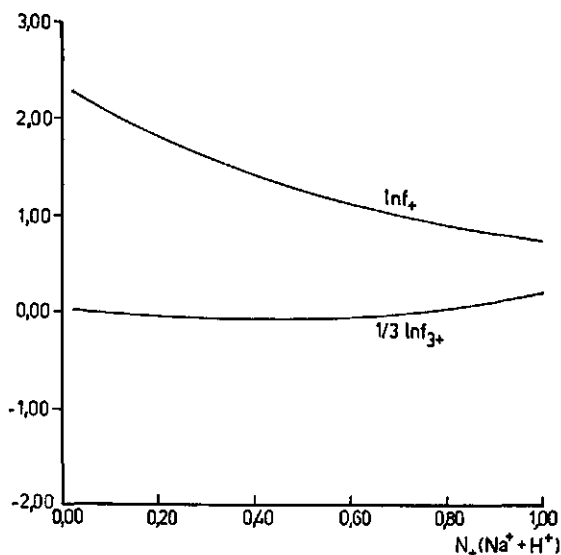
$$\frac{d \ln \sqrt[3]{f_{3+}}/f_+}{dN_+} = - \frac{d \ln K_N}{dN_+} \quad (6.4)$$

Dit wil zeggen dat de 'divergentie' van de uitgezette activiteitscoëfficiënten direct is gekoppeld aan het verloop van $\ln K_N$ met N_+ . Voor een constante waarde van K_N geeft voorts vergelijking (6.4) de eveneens constante waarde van $\ln \sqrt[3]{f_{3+}}/f_+$ als $-\frac{2}{3}$ plus 'waterterm' zoals af te leiden uit vergelijking (2.24) en weergegeven in figuur 25.

Het verloop bij constante K_N (dit wil zeggen geen divergentie tussen $\ln f_{Na}$ en $\frac{1}{3} \ln f_{Al}$) is te beschouwen als het resultaat van een accumulatieproces in de adsorptiezone gekarakteriseerd door een constante waarde van een relatieve accumulatiefactor van het type $a_{Al}B^3/a_{Na}$ (B zoals gekarakteriseerd in sectie 4.2). Afgezien van het primitieve karakter van deze benadering kan nu worden vastgesteld dat bij toename van de Al-bezetting deze relatieve accumulatiefactor zal afnemen, omdat enerzijds de electrostatische potentiaal minder negatief wordt, anderzijds de plaatsingsmogelijkheid van driewaardige ionen in een reeds in sterke mate met Al-ionen bezette klei sterk zal afnemen (entropie-effect). Voorzover een niet constant blijven van K_N niet direct kan worden verwacht, is dus een convergentie van de $\ln f_+$ - en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ -curven in de richting van toenemende bezetting met drie-waardige ionen voor de hand liggend.

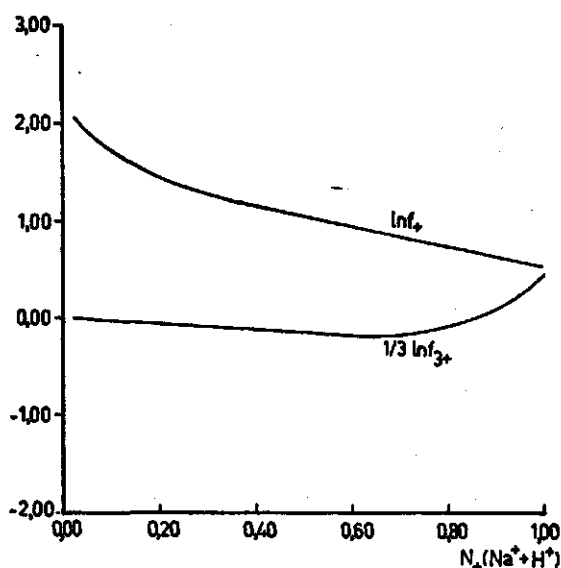
Beschouwd men nu het verloop van $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ en f_+ voor Al-Na-klei systemen bij gevarieerd zoutniveau zoals weergegeven in de figuren 26 tot en met 28, dan blijkt dat de gevonden curven divergerend verlopen in de richting van toenemende Al-bezetting.

Dit wijst op een toename van de Al-preferentie bij toename van de Al-bezetting in vergelijking tot de situatie bij constante K_N . Een tweetal mogelijkheden ter verklaring



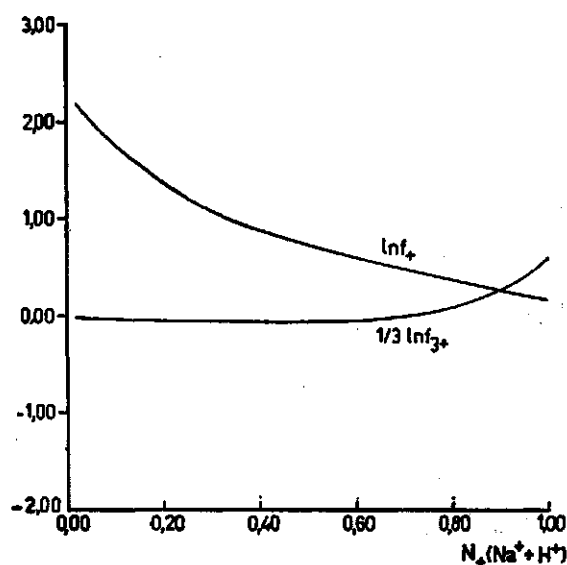
Figuur 26. Adsorptie van Al-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 N: $\ln f_+$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_+ .

Figure 26. Adsorption of aluminium ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 N: $\ln f_+$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_+ .



Figuur 27. Adsorptie van Al-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N: $\ln f_+$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_+ .

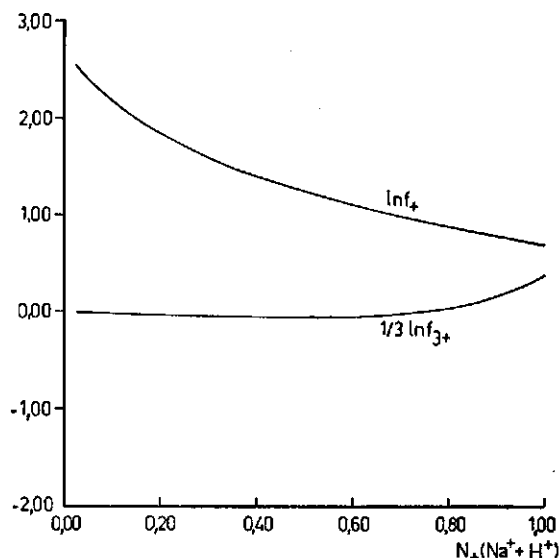
Figure 27. Adsorption of aluminium ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N: $\ln f_+$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_+ .



Figuur 28. Adsorptie van Al-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,005 N: $\ln f_+$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_+ .

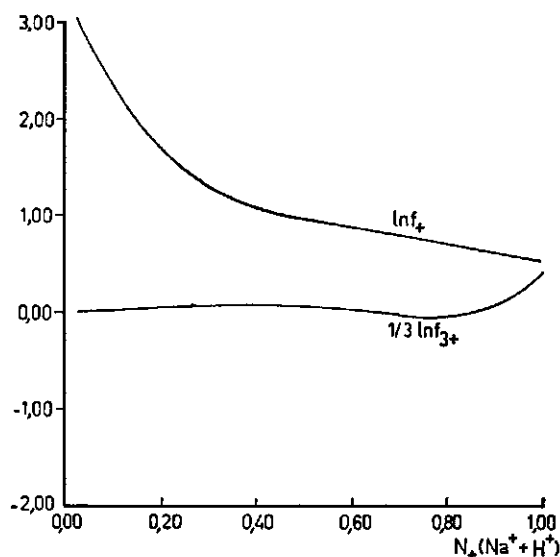
Figure 28. Adsorption of aluminium ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.005 N: $\ln f_+$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_+ .

dienen zich hierbij aan. Het gesignaleerde effect zou in principe kunnen wijzen op de toenemende vorming van vierwaardige dimeren, c.q. polyvalente polymeren in de adsorptiefase bij toename van de Al-bezetting. Echter zoals in de vorige paragraaf reeds besproken is, blijkt de gemiddelde waardigheid van de geadsorbeerde Al-species binnen de waarnemingsnauwkeurigheid niet of slechts weinig van drie af te wijken. Een tweede bezwaar tegen de suggestie van de vorming van hoogwaardige Al-species is het feit dat La-Na-klei de bewuste divergentie eveneens vertoont zoals aangetoond wordt in de figuren 29 en 30.



Figuur 29. Adsorptie van La-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 N: $\ln f_+$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_+ .

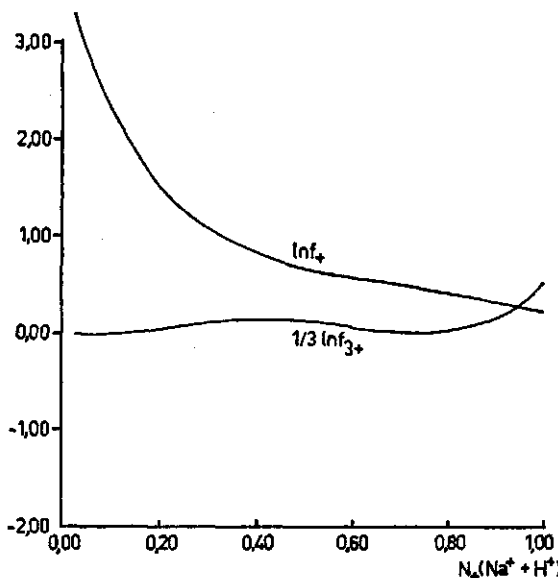
Figure 29. Adsorption of lanthanum ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 N: $\ln f_+$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_+ .



Figuur 30. Adsorptie van La-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N: $\ln f_+$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_+ .

Figure 30. Adsorption of lanthanum ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N: $\ln f_+$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_+ .

Een tweede verklaringmogelijkheid is de vorming van klei-condensaten, waarbij twee of meer kleiplaatjes zich samentrekken onder invloed van de grote bindingskracht (Madelung-kracht) van hoogwaardige ionen. Indien dit verschijnsel plaatsvindt is het logisch dat het in toenemende mate optreedt bij toename van de Al-bezetting. In de gevormde condensaten is dan vanzelfsprekend de voorkeur voor het driewaardige ion sterk vergroot in vergelijking tot de situatie aan een extern oppervlak. Zowel de waargenomen driewaardigheid van de geadsorbeerde Al-ionen als wel het analoge verloop van de activiteitscoëfficiënten in de adsorptiefase in de La-Na-klei systemen, zijn met deze tweede verklaringmogelijkheid in overeenstemming.

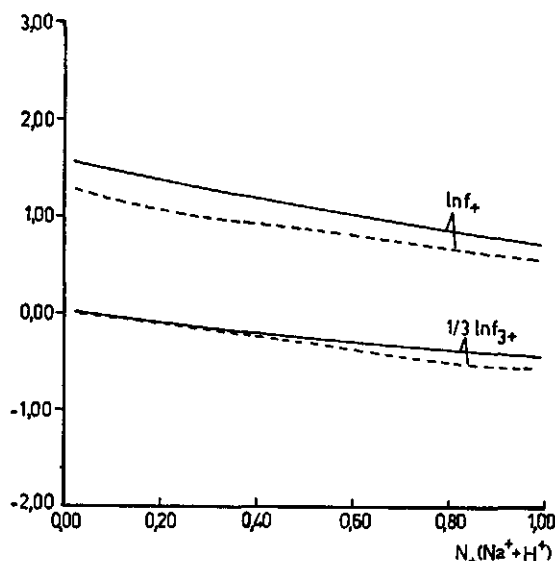


Figuur 30a. Adsorptie van La-ionen aan Na-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,01 N: $\ln f_+$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_+ .

Figure 30a. Adsorption of lanthanum ions onto sodium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N: $\ln f_+$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_+ .

Een wat meer speculatief argument ter ondersteuning van deze condensatie-hypothese volgt uit de vergelijking van de onderzochte mono-trivalente systemen met mono-divalente systemen voor wat betreft het verloop en de absolute getalswaarde van $\ln K_N$ als functie van de bezetting van de adsorptiefase met respectievelijk drie- en tweewaardige ionen.

De mono-divalente-systemen zijn in de literatuur uitvoerig onderzocht (Laudelout et al., 1968; Lagerwerf & Bolt, 1959; Van Bladel, 1966), waarbij opvalt dat hier inderdaad $\ln K_N$ afneemt bij toenemende bezetting met divalente ionen. Voorts blijkt dat de uit meetgegevens teruggerekende waarde van $\ln K$ varieert van $-\frac{1}{2}$ tot $+\frac{1}{2}$ afhankelijk van de ladingsdichtheid van de klei, hetgeen zeer wel overeenstemt met theoretische berekeningen op basis van een veronderstelde Gouy-distributie van de ionen (Bolt & Winklemolen, 1969; Laudelout et al., 1968). Toepassing van dezelfde theorie op een monotrivalent systeem geeft als schattingswaarde voor $\ln K$ een bedrag wat $\frac{2}{3}$ maal zo groot is als dat voor een monodivalent systeem. Bij gevolg zou een adsorptiemechanisme analoog aan dat voor monodivale systemen een waarde voor $\ln K$ doen verwachten die ongeveer $\frac{2}{3} \ln K_{Na-Ca}$ bedraagt, d.w.z. voor montmorilloniet $\frac{2}{3}(0 \text{ tot } -\frac{1}{2})$. Zoals tabel 11 aangeeft bedraagt de $\ln K$ waarde voor Al-Na-montmorilloniet bij zoutconcentraties van 0,1 en 0,05 N ongeveer 0,05. Uit de hellingshoek van de $\ln K_N$ -lijnen voor de Al-Na-montmorilloniet systemen (figuur 20) blijkt dat $\ln K_N$ toeneemt in de richting van de homoïone Al-klei. In het licht van de gestelde hypothese, d.w.z. toename van $\ln K_N$ ten gevolge van plaatcondensatie, zou aldus de waarde van $\ln K_N$ bij zeer lage Al-bezetting maatgevend zijn voor de voorkeur van Al-ionen in niet-gecondenseerde systemen. Bij een zoutniveau van 0,1 en 0,05 N blijkt volgens figuur 20 bij lage Al-bezetting $\ln K_N$ ongeveer 0,8–1,0 te zijn. Gebruik makend van deze waarde voor $\ln K_N$ wordt met behulp van vergelijking (2.24) voor $\ln K$ een



Figuur 31. Adsorptie van Al-ionen aan Na-hars: $\ln f_+$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_+ bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,1 N (—) en 0,05 N (---).

Figure 31. Adsorption of aluminium ions onto sodium resin: $\ln f_+$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_+ at pH 3.5 and a salt concentration of 0.1 N (—) and 0.05 N (---).

waarde berekend van $-0,2$ tot $-0,6$, hetgeen inderdaad overeenstemt met de volgens de Gouy-distributie gevonden waarde voor $\ln K$ van $\frac{1}{3}$. (0 tot $-\frac{1}{3}$).

Dezelfde redenering volgend voor de La-Na-montmorilloniet systemen (zoals weergegeven in figuur 21) heeft als resultaat dat de berekende $\ln K$ waarde van ongeveer 0,3 voor de zoutniveau's 0.01 N en hoger (zoals berekend in tabel 11) mede het resultaat is van plaatcondensatie. Gebruik makend van de $\ln K_N$ -waarden bij lage La-bezetting wordt weer met behulp van vergelijking (2.24) een waarde voor $\ln K$ berekend van $-0,2$ tot $-0,4$. Men zou hieruit kunnen concluderen dat bij lage Al- c.q. La-bezetting plaatcondensatie nog maar nauwelijks is opgetreden. Bij 0,005 N worden echter voor $\ln K_N$ (alhoewel niet nauwkeurig gemeten) zodanige waarden berekend dat wellicht bij hogere zoutconcentraties ook bij lage Al- c.q. La-bezetting toch reeds plaatcondensatie heeft plaatsgevonden en dat bijgevolg de waarde voor $\ln K$ voor niet gecondenseerde systemen nog lager is dan de hierboven opgegeven.

Een zekere bevestiging van de veronderstelling dat plaatcondensatie optreedt kan nog worden ontleend aan het gedrag van Al- c.q. La-harsen waar bij hogere zoutconcentraties (0,1 en 0,05 N) een bijna constante waarde voor $\ln K_N$ als functie van de bezetting met Al- c.q. La-ionen wordt gevonden zoals weergegeven in figuur 31. Bij lagere zoutconcentratie blijkt $\ln K_N$ echter weer duidelijk afhankelijk van de bezetting met Al- c.q. La-ionen. Ook nu kan hiervoor niet worden gedacht aan polymeervorming omdat zoals in tabel 12 weergegeven de gemiddelde lading van de geadsorbeerde Al-ionen niet significant daalt bij dalende zoutconcentratie. Wellicht heeft het zwellen van de hars bij lagere zoutconcentraties een invloed op de gevonden $\ln K_N$ waarden.

Samenvattend kan voor de Al-Na-montmorilloniet systemen gesteld worden dat de berekende $\ln K$ -waarde van ongeveer 0,05 bij een zoutniveau van 0,1 N en 0,05 N waarschijnlijk beïnvloed wordt door plaatcondensatie die toeneemt bij stijgende bezetting met Al-ionen. Een $\ln K$ -waarde ontleend aan $\ln K_N$ -waarde bij lage Al-bezet-

Tabel 12. De gemiddelde lading per Al-atoom van geadsorbeerde Al-ionen aan Na-hars bij pH 3,5 en verschillende zoutniveaus.

0,05 N (curve 140)		0,01 N (curve 141)		0,005 N (curve 142)	
Fractie Al geadsorbeerd	Gemiddelde lading	Fractie Al geadsorbeerd	Gemiddelde lading	Fractie Al geadsorbeerd	Gemiddelde lading
0,20	2,5	0,20	2,9	0,19	2,9
0,39	2,8	0,19	2,7	0,40	2,8
0,40	3,1	0,39	3,0	0,42	3,0
0,58	2,9	0,40	2,8	0,59	2,8
0,77	2,9	0,58	2,9	0,59	2,8
0,89	2,8	0,57	2,9	0,96	3,0
0,90	2,9	0,77	2,9	0,97	3,0
		0,96	2,8	0,98	2,8
Fraction Al adsorbed	Mean charge	Fraction Al adsorbed	Mean charge	Fraction Al adsorbed	Mean charge

Table 12. Mean charge per Al atom of adsorbed aluminium ions onto sodium resin at pH 3.5 and different salt levels.

ting waar de plaatcondensatie nog nauwelijks zal zijn opgetreden heeft een waarde van $-0,2$ tot $-0,6$.

Voor La-Na-systemen wordt op analoge wijze een $\ln K$ berekend van 0,3 bij 0,01 N en hogere zoutconcentraties, terwijl een $\ln K$ berekend, gebruik maken van $\ln K_N$ -waarden bij lage La-bezetting, een waarde heeft van $-0,2-0,4$. Metingen bij 0,005 N uitgevoerd geven echter een indicatie dat voor niet-gecondenseerde systemen de $\ln K$ -waarden wellicht nog lager liggen.

Het merkwaardige verloop van de activiteitscoëfficiënten lijkt het best verklaarbaar door mogelijk optredende plaatcondensatie bij toenemende bezetting met Al- c.q. La-ionen.

Voorzover in de praktijk behoefte bestaat aan de kennis van de orde van grootte van de voorkeurscoëfficiënten voor het Na-Al-systeem volgt uit de besproken metingen (overwegende de zeer geringe betrouwbaarheid van de meting van Al-concentraties beneden $10^{-6} M$) dat hiervoor als algemeen gemiddelde $\ln K_N \approx 0,5$ kan worden aangehouden. Voorts blijkt in het algemeen de voorkeur voor Al toe te nemen in de richting van een hogere Al-bezettingsgraad en een hogere zoutconcentratie. Voorzover men de variatie van $\ln K_N$ rondom 1 in schattingsberekeningen zou willen betrekken lijkt het redelijke hiervoor uit te gaan van de waargenomen variaties in het La-Na-systeem, waarvan de meetnauwkeurigheid groter is.

Betreffende het Na $\rightarrow$ Al-omwisselevenwicht zijn in de literatuur slechts weinig gegevens te vinden. Clark & Turner (1965) berekenen een $\ln K_N$ waarde van 0,5 bij 0,05 N en 0,1 N, terwijl Turner (1965a) een waarde vindt van 0,8. In beide studies is het adsorptieproces onderzocht door Al-montmorilloniet te titreren met NaOH, zodat sterk betwijfeld moet worden of de waarden van de berekende voorkeurscoëfficiënten werkelijk betrekking hebben op de vrije concurrentie van Al^{3+} -ionen en Na^{+} -ionen.

De resultaten van deze auteurs laten zich dan ook moeilijk vergelijken met de hier vermelde gegevens. In tegenstelling tot de hier gevonden invloed van het zoutniveau op de waarde van $\ln K_N$ vinden Clark & Turner (1965) geen verschil tussen de waarde van de voorkeurscoëfficiënten bij resp. 0,05 *N* en 0,1 *N*. In het licht van de beschreven betekenis van de waterterm op de ligging van het adsorptie-evenwicht is dit moeilijk te verklaren. Met betrekking tot de andere relevante karakteristieken van het Al-Na-klei evenwicht, zoals het effect van de pH, de invloed van de bezettingsgraad, en een eventuele 'specifieke' (d.w.z. niet door de waardigheid bepaalde) binding van Al-ionen aan klei kon geen informatie worden ontleend aan de literatuur.

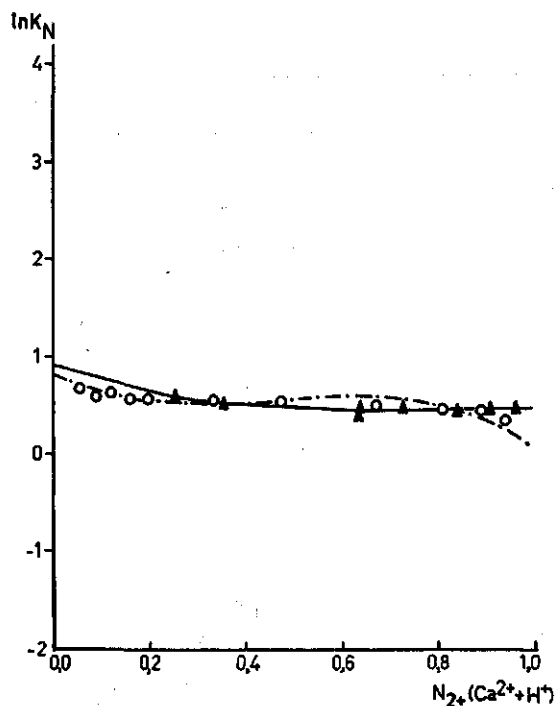
6.2.2 Al- c.q. La-Ca-montmorilloniet systemen

De resultaten betreffende de gemeten adsorptie-isothermen van Al- c.q. La- aan Ca-montmorilloniet zijn vermeld in de tabellen 18 en 19. Hierbij is de waarde van $\ln K_N$ berekend als:

$$\ln K_N = \frac{\sqrt[3]{q/q_0}}{\sqrt{(1-q/q_0)}} \cdot \frac{\sqrt{j_{Ca}^+(1-C/C_0)/2}}{\sqrt[3]{j_{Al}^+ \cdot C/3C_0}} \cdot C_0^{1/6} \quad (6.5)$$

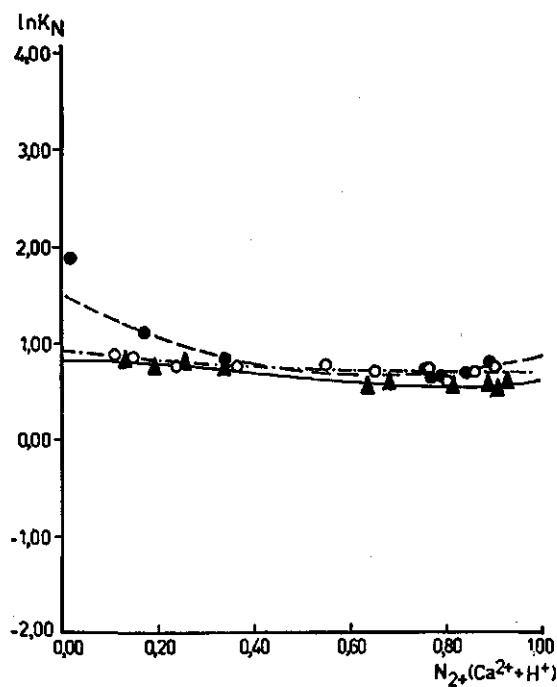
waarin de gebruikte symbolen dezelfde betekenis hebben als in vergelijking (6.1). In de figuren 32 en 33 zijn voor een aantal adsorptie-isothermen van Al- en La-ionen aan Ca-montmorilloniet de $\ln K_N$ -waarden uitgezet tegen de equivalent-fractie van het adsorptiecomplex dat bezet is met (Ca + H)-ionen (N_{2+}). Teneinde de activiteitscoëfficiënten in de adsorptiefase ($\ln f_{2+}$ en $\ln f_{3+}$) en $\ln K$ te kunnen berekenen is weer op dezelfde wijze als bij de verwerking van de adsorptie-isotherm aan Na-montmorilloniet het functionele verband bepaald tussen $\ln K_N$ en N_{2+} . Nu is $\ln K$ te berekenen met behulp van vergelijking (2.32). Zoals deze vergelijking laat zien is de waterterm bij di-trivalente systemen aanzienlijk geringer dan bij mono-trivalente systemen (zie vergelijking (2.24)). Dit betekent dat de concentratie-afhankelijkheid van de gemiddelde waarden van $\ln K_N$ bij de adsorptie-isothermen van Al- en La-ionen aan Ca-montmorilloniet veel geringer moet zijn dan bij de adsorptie-isothermen aan Na-montmorilloniet. Dit komt goed overeen met de meetresultaten zoals een vergelijking van de figuren 20 en 21 met de figuren 32 en 33 aantoont.

In tabel 13 zijn de berekende waarden van $\ln K$ gegeven. Hieruit blijkt dat voor de Ca-Al-omwisseling de zoutafhankelijkheid van de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ niet significant is. Ook bij de La-Ca-omwisseling blijkt de gemiddelde waarde van $\ln K_N$ slechts weinig afhankelijk van de zoutconcentratie. De afhankelijkheid zou volgens de meetresultaten tegengesteld zijn aan die bij de adsorptie aan Na-montmorilloniet. Hier kan echter weinig betekenis aan gehecht worden omdat de afhankelijkheid van de zoutconcentratie binnen de meetnauwkeurigheid ligt. Uiteraard zal nu door het in rekening brengen van de waterterm de verandering met het zoutniveau van de berekende waarde van $\ln K$ toenemen. De resultaten weergegeven in tabel 13 wijzen er hierbij op dat de in hoofdstuk 2 berekende waterterm voor het di-trivalente systeem wellicht enigszins te groot is en de berekende waarden voor $\ln K$ ($\ln K_{Ca \rightarrow Al} = 0,2-0,3$



Figuur 32. Adsorptie van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet: $\ln K_N$ als functie van N_{2+} bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) en 0,01 N ($\circ$ — $\circ$). Tabel 18, curven 125 en 127.

Figure 32. Adsorption of aluminium ions onto calcium montmorillonite: $\ln K_N$ as a function of N_{2+} at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$) and 0.01 N ($\circ$ — $\circ$). Table 18, Curves 125 and 127.



Figuur 33. Adsorptie van La-ionen aan Ca-montmorilloniet: $\ln K_N$ als functie van N_{2+} bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$), 0,01 N ($\circ$ — $\circ$) en 0,005 N ($\bullet$ — $\bullet$). Tabel 18, curven 122, 123 en 124.

Figure 33. Adsorption of lanthanum ions onto calcium montmorillonite: $\ln K_N$ as a function of N_{2+} at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N ($\blacktriangle$ — $\blacktriangle$), 0.01 N ($\circ$ — $\circ$) and 0.005 N ($\bullet$ — $\bullet$). Table 18, Curves 122, 123 and 124.

Tabel 13. De thermodynamische omwisselconstanten, $\ln K$, voor omwisselreacties aan Ca-montmorilloniet.

Omwisselreactie Exchange reaction	pH	Zoutniveau Salt level	$\ln K$ excl. waterterm	$\ln K$ incl. waterterm
Ca $\rightarrow$ Al	3,5	0,05	0,40	0,21
Ca $\rightarrow$ Al	3,5	0,01	0,35	0,26
Ca $\rightarrow$ La	3,5	0,05	0,51	0,32
Ca $\rightarrow$ La	3,5	0,01	0,59	0,50
Ca $\rightarrow$ La	3,5	0,005	0,70	0,63
Ca $\rightarrow$ La	5,0	0,05	0,53	0,35
Ca $\rightarrow$ La	5,0	0,01	0,63	0,54
Ca $\rightarrow$ La	5,0	0,005	0,66	0,60

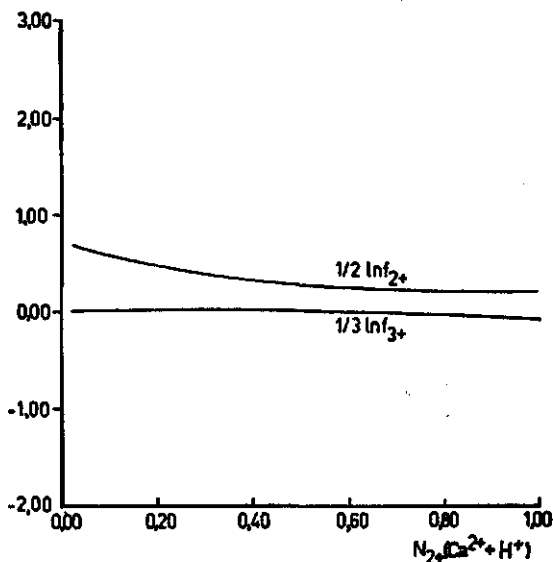
Table 13. Thermodynamic exchange constants ($\ln K$) for exchange reactions in a suspension of calcium montmorillonite.

en $\ln K_{Ca \rightarrow La} = 0,3-0,6$) waarschijnlijk wat hoger moeten zijn.

Uit de figuren 32 en 33 blijkt dat ook bij de di-trivalente systemen, zij het in mindere mate als bij de mono-trivalente systemen $\ln K_N$ toeneemt met een toename van de bezetting van het adsorptiecomplex met driewaardige ionen (afname van N_{2+}). In navolging van de redenering die gevolgd is voor de mono-trivalente systemen wordt dit toegeschreven aan plaatcondensatie o.i.v. de bezetting met driewaardige ionen. Aangezien de homoione Ca-montmorilloniet-suspensies bij de onderhavige zoutconcentraties reeds coaguleren, zal bij toename van de bezetting van het adsorptiecomplex met driewaardige ionen de preferentie voor deze ionen minder sterk toenemen dan bij de adsorptie van de driewaardige ionen aan gepeptiseerde Na-montmorilloniet. Een en ander wordt aangetoond door het verloop van de activiteitscoëfficiënten in de adsorptiefase (f_{2+} en f_{3+}) als functie van N_{2+} (figuren 34 en 35) te vergelijken met het verloop van de activiteitscoëfficiënten (f_+ en f_{3+}) als functie van N_+ (figuren 30 en 30a) bij overeenkomstige zoutconcentraties. Het verloop van f_{2+} en f_{3+} als functie van N_{2+} divergeert minder sterk dan bij de activiteitscoëfficiënten f_+ en f_{3+} als functie van N_+ .

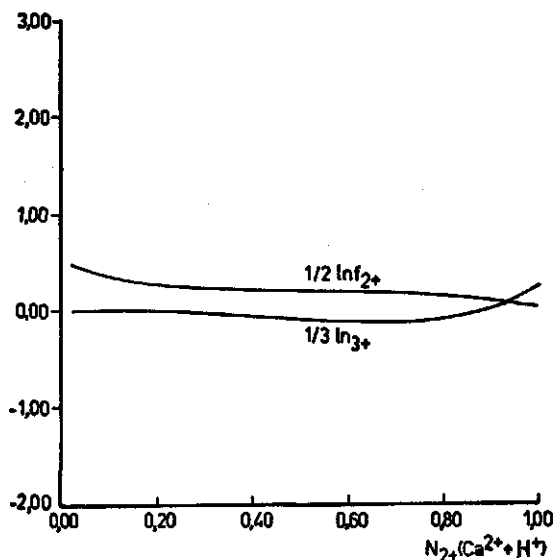
Samenvattend kan geconcludeerd worden dat de metingen de geringe betekenis van de waterterm zoals berekend in hoofdstuk 2 bevestigen. Verder blijkt uit het verloop van $\ln K_N$ en de activiteitscoëfficiënten $\ln f_{2+}$ en $\ln f_{3+}$ als functie van N_{2+} dat hier geen sprake is van een sterke toename van de plaatcondensatie bij toename van de Al-bezetting.

In tegenstelling tot de Na-Al systemen is de betrouwbaarheid van de Ca-Al-systemen zeer redelijk, zodat mede door de veel geringere variaties van K_N met de Al-bezettingsgraad en de zoutconcentratie hier gebruik gemaakt kan worden van $\ln K_N \simeq 0,5$. De spreiding van $\ln K_N$ met de bezettingsgraad is dan ongeveer 0,1 bij 0,05 N en 0,2 bij 0,01 N . Coulter & Talibudeen (1968) berekenden een $\ln K_N$ -waarde van 0,3 welke onafhankelijk bleek van de Al-bezettingsgraad en van de pH in het pH-traject 2,4-4,3. Hierbij moet worden opgemerkt, dat Coulter & Talibudeen (1968)



Figuur 34. Adsorptie van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,05 N: $\frac{1}{2} \ln f_{2+}$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_{2+} . Tabel 18, curve 125.

Figure 34. Adsorption of aluminium ions onto calcium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.05 N: $\frac{1}{2} \ln f_{2+}$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_{2+} . Table 18, Curve 125.



Figuur 35. Adsorptie van Al-ionen aan Ca-montmorilloniet bij pH 3,5 en een zoutconcentratie van 0,01 N: $\frac{1}{2} \ln f_{2+}$ en $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ als functie van N_{2+} . Tabel 18, curve 127.

Figure 35. Adsorption of aluminium ions onto calcium montmorillonite at pH 3.5 and a salt concentration of 0.01 N: $\frac{1}{2} \ln f_{2+}$ and $\frac{1}{3} \ln f_{3+}$ as a function of N_{2+} . Table 18, Curve 127.

de adsorptie-isothermen slechts in een beperkt gedeelte van het omwisseltraject gemeten hebben, nl. van 0,4–0,9 meq Al per meq klei en bij slechts één zoutconcentratie, nl. 0,01 N. In hetzelfde omwisseltraject varieert $\ln K_N$ bij 0,01 N en pH 3,5 volgens tabel 18 van ongeveer 0,5 (bij 0,4 meq Al per meq klei) tot 0,6 (bij 0,9 meq Al per meq klei). Het totale niveau verschil in $\ln K_N$ tussen de meetresultaten van Coulter & Talibudeen (1968) en de hier gepresenteerde resultaten kan zowel veroorzaakt worden door een verschil in adsorptie eigenschappen tussen Wyoming bentoniet (gebruikt door Coulter & Talibudeen) en de hier gebruikte Clay Spur, maar zal vooral ook veroorzaakt zijn door de wijze waarop de adsorptie-isotherm gemeten zijn: Coulter &

Talibudeen voegen 0,01 *N* AlCl_3 toe aan luchtdroge, gemalen Ca-montmorilloniet, terwijl in deze studie AlCl_3 -oplossingen toegevoegd zijn aan Ca-montmorilloniet suspensies.

Wat de pH-invloed betreft is het interessant, dat Coulter & Talibudeen in het pH-traject 2,4–4,3 geen pH invloed vaststellen, terwijl hier blijkt dat bij pH 5 Al-Ca-OH-Cl -complexen geadsorbeerd worden zodat geen omwisselconstante meer te berekenen is.

Helaas kan het hier berekende en gemeten zouteffect niet aan literatuur resultaten getoetst worden, omdat onderzoekers die het zouteffect bestudeerd hebben (Clark & Turner 1965; Turner 1965a) de adsorptie van Al-ionen gemeten hebben door Al-montmorilloniet te titreren met $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dat deze auteurs over een groot concentratie-traject geen invloed van de concentratieverandering gevonden hebben is voor de hier berekende en gemeten invloed van de zoutconcentratie van geen betekenis, omdat Clark & Turner (1965) en Turner (1965a) meer een chemische dan een omwisselreactie gemeten hebben.

6.3 De verschuiving van de hydrolysegraad van Al-ionen onder invloed van de klei

Ter bevestiging van de in hoofdstuk 4 opgestelde werkhypothese betreffende de verschuiving van de hydrolysegraad van Al-ionen onder invloed van kleimineralen wordt in deze paragraaf de verschuiving van de hydrolysegraad in een drietal experimenten gevolgd.

In het eerste experiment wordt een titratiecurve van een Al-Na-montmorilloniet (Clay-Spur) vergeleken met respectievelijk de titratiecurve van eenzelfde hoeveelheid Na-montmorilloniet en die van eenzelfde hoeveelheid AlCl_3 . In figuur 36 is curve *a* de titratiecurve van 0,75 meq AlCl_3 in 100 ml NaCl bij een totale zoutconcentratie van 0,01 *N* terwijl curve *b* de titratiecurve is van 1 meq Na-montmorilloniet (Clay-Spur) in 100 ml 0,01 *N* NaCl. Curve *c* is de titratiecurve van 1 meq Na-montmorilloniet plus 0,75 meq AlCl_3 in 200 ml NaCl en totaal zoutniveau van 0,01 *N*. Indien de adsorptie van de Al-ionen niet van invloed is op de hydrolysegraad zou curve *c* samenvallen met de sommatie van curven *a* en *b*, in figuur 36 weergegeven als curve *d*. Het blijkt nu dat voor het onderhavige systeem in het traject pH 4–6, curve *c* boven curve *d* ligt. Dit toont duidelijk aan dat onder invloed van de klei de hydrolyse van de Al^{3+} -ionen wordt onderdrukt. Men kan in dit verband spreken van de H-equivalentie van de klei. Anderzijds werkt de toevoeging van de klei pH-verhogend, in dit verband kan gesproken worden van OH-equivalentie van de klei, welke te kwantificeren is als het horizontale verschil tussen curve *c* en *d*. Dit verschil uitgezet als curve *e* neemt uitgaande van pH 4 toe bij stijgen van de pH, het maximum verschil wordt bereikt bij een pH-waarde waarbij het buffertraject van AlCl_3 (curve *a*) ongeveer beëindigd is. De maximum waarde van de OH-equivalentie van de Na-klei is voor het onderhavige systeem dus ongeveer 0,5 meq per meq klei waarbij de klei dan voor ongeveer 70% met Al-ionen is bezet, en uiteraard vrijwel al het Al aanwezig is in de adsorptiefase. Dit betekent dat hier de klei maximaal ongeveer $\frac{2}{3}$ van de maximale hydrolyse kan onder-

Figuur 36. Invloed van kleimineralen op de hydrolysegraad van Al-ionen. Curve a: titratiecurve van 0,75 meq AlCl_3 in 100 ml NaCl bij 0,01 N zout. Curve b: titratiecurve van 1 meq Na-montmorilloniet in 100 ml 0,01 N NaCl. Curve d: curve a+b. Curve c: titratiecurve van een mengsel van 1 meq Na-montmorilloniet en 0,75 meq AlCl_3 in 200 ml NaCl bij 0,01 N zout. Curve e: de OH-equivalentie van de kleisuspensie als het horizontale verschil tussen curven c en d. De pijlen geven de gemeten zoutschok na toevoeging van respectievelijk 1 N NaCl, 1 N KCl, 1 N CaCl_2 en 1 N BaCl_2 aan separate monsters van de Al-Na-montmorilloniet suspensie (curve c).

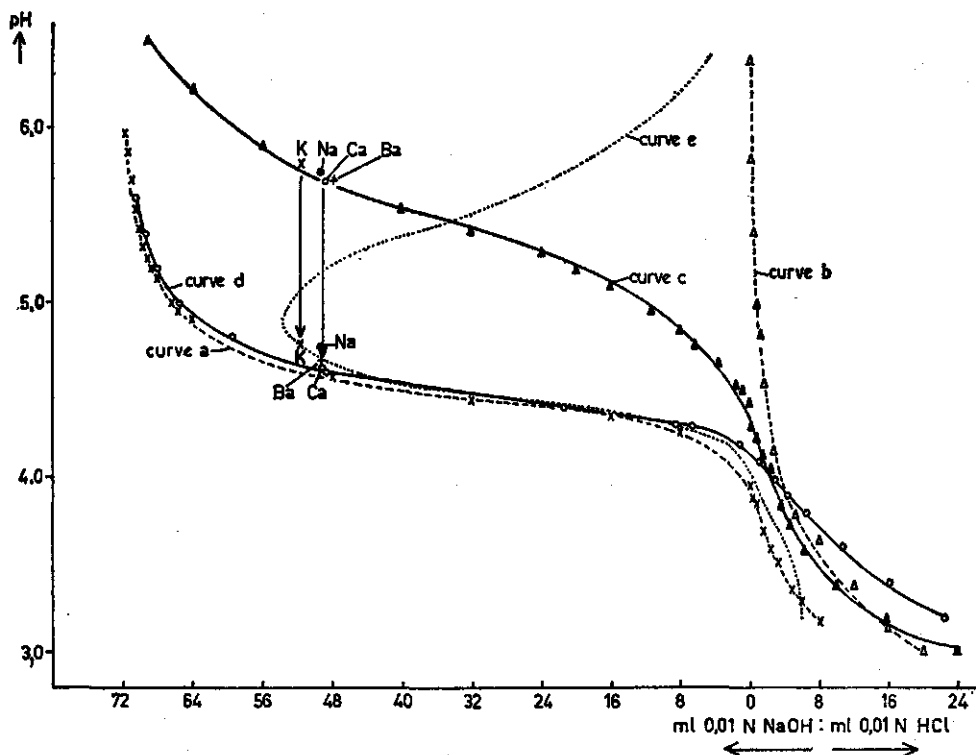


Figure 36. Influence of clay minerals on the degree of hydrolysis of aluminium ions. Curve a: titration curve of 0.75 meq AlCl_3 in 100 ml NaCl at a salt concentration of 0.01 N. Curve b: titration curve of 1 meq sodium montmorillonite in 100 ml 0.01 N NaCl. Curve d: Curve a+b. Curve c: titration curve of a mixture of 1 meq sodium montmorillonite and 0.75 meq AlCl_3 in 200 ml NaCl at a salt concentration of 0.01 N. Curve e: the OH equivalence of the clay suspension as the horizontal difference between curves c and d. The arrows give the measured salt effect after addition of 1 N NaCl, 1 N KCl, 1 N CaCl_2 and 1 N BaCl_2 respectively onto separate samples of the suspension of aluminium-sodium montmorillonite (Curve c).

drukken bij een optimale pH.

De onderdrukking van de hydrolysegraad kan uit figuur 36 ook afgeleid worden uit het verticale verschil tussen curven c en d. Dit verticale verschil is de pH-stijging die optreedt indien de AlCl_3 -oplossing en de Na-Clay-Spur, nadat beiden van tevoren op dezelfde pH gebracht zijn, worden samengevoegd. Omgekeerd zou dit verschil de waarde van de pH-daling zijn indien tengevolge van zouttoevoeging de geadsorbeerde Al-ionen volledig omgewisseld worden (zoutschok). Aangezien de Al-ionen gedeeltelijk irreversibel geadsorbeerd worden is de gemeten zoutschok doorgaans geringer dan

het hier gemeten verschil tussen de curven *c* en *d*. Uiteraard is dit afhankelijk van de aard en concentratie van de toegevoegde zoutoplossing. In figuur 36 geven de omlaag-gerichte pijlen de zoutshok aan die gemeten wordt indien separate monsters van curven *d* op een zoutniveau gebracht worden van resp. 1 *N* NaCl, 1 *N* KCl, 1 *N* CaCl₂ en 1 *N* BaCl₂. Hieruit blijkt dat een zoutniveau van 1 *N* de onderdrukking van de hydrolyse o.i.v. de klei weer bijna volledig teniet doet. Het verschil in preferentie van de klei voor Na-, K-, Ca- en Ba-ionen blijkt verder bij dit zoutniveau voor een belangrijk gedeelte verdwenen.

Dat het verschil tussen de curven *c* en *d* het gevolg is van de onderdrukking van de hydrolyse van de Al-ionen ten gevolge van de preferente adsorptie van Al³⁺ ten opzichte van gehydrolyseerde Al-ionen, wordt duidelijk aangetoond door de pH-stijging te meten ten gevolge van de adsorptie van Al-ionen. Daartoe werden een AlCl₃-oplossing en een Na-Clay-Spur suspensie, zoals boven omschreven, beiden op pH 4,62 gebracht en daarna samengevoegd waarna een pH gemeten werd van 5,69. De gemeten pH-stijging komt vrijwel overeen met de verticale afstand tussen curven *c* en *d*, zoals aangegeven in figuur 36.

Interessant is ook het verloop van curve *c* en *d* bij pH-waarden lager dan 4. Het blijkt nu dat curve *c* bij toevoegen van HCl sneller daalt dan curve *d*. Dit effect, wat ook aangetoond wordt als een negatieve OH-equivalentie zoals aangegeven door curve *e*, wordt veroorzaakt door het verschil in de hoeveelheid H-ionen die adsorberen aan de Na-klei (curve *b*) ten opzichte van de hoeveelheid die adsorbeert aan voor 70% met Al bezette klei. In het laatste geval adsorbeert van de toegevoegde H-ionen een veel kleiner gedeelte dan aan de Na-klei, zodat in de Na-klei-suspensie de pH minder snel zal dalen.

In een tweede experiment is de pH gevolgd bij toevoegen van AlCl₃ aan een Na-montmorilloniet (Clay-Spur) suspensie. In figuur 37 geeft curve *a* het pH-verloop bij toevoegen van een AlCl₃-NaCl-oplossing (0,001 *N* AlCl₃ + 0,009 *N* NaCl, pH 3,85) aan 0,25 meq Na-montmorilloniet in 60 ml 0,01 *N* NaCl, pH 5,50. Bij de toevoeging van de AlCl₃-oplossing kunnen de gelijktijdig toegevoegde vrije H-ionen gedeeltelijk aan de Na-klei adsorberen, gedeeltelijk in de evenwichtsooplossing komen en gedeeltelijk verdwijnen door de bij de adsorptie optredende dehydrolyse van de gehydrolyseerde Al-ionen. Teneinde dit laatste proces aan te tonen wordt aan eenzelfde Na-montmorilloniet-suspensie een HCl-NaCl-oplossing (totale concentratie 0,01 *N*, pH 3,85) toegevoegd en de pH vervolgd: zie curve *b* figuur 37. In dit geval kunnen de toegevoegde vrije H-ionen alleen adsorberen aan de Na-klei dan wel in de evenwichtsooplossing aanwezig zijn. Aangenomen dat de adsorptie van de vrije H-ionen in beide gevallen gelijk is, kan het verschil in curve *a* en *b* toegeschreven worden aan de optredende dehydrolyse van de toegevoegde gehydrolyseerde Al-ionen. Ten gevolge van deze dehydrolyse worden vrije H-ionen aan het systeem onttrokken en zal de pH dus hoger zijn dan in een vergelijkbaar systeem waar deze H-onttrekking niet heeft plaatsgevonden (curve *b*). Het verschil tussen curve *a* en *b* demonstreert dus duidelijk de onderdrukking van de hydrolyse van de toegevoegde Al-ionen door de Na-klei. Hierbij dient nog te worden opgemerkt dat de aangenomen gelijke adsorptie van H-ionen niet

Figuur 37. Invloed van kleimineralen op de hydrolysegraad van Al-ionen. Titratiecurven van 0,25 meq Na-montmorilloniet met een oplossing van 0,001 N $AlCl_3$ + 0,009 N $NaCl$, pH 3,85 (curve a) en met een oplossing van 0,01 N $NaCl$ + HCl , pH 3,85 (curve b).

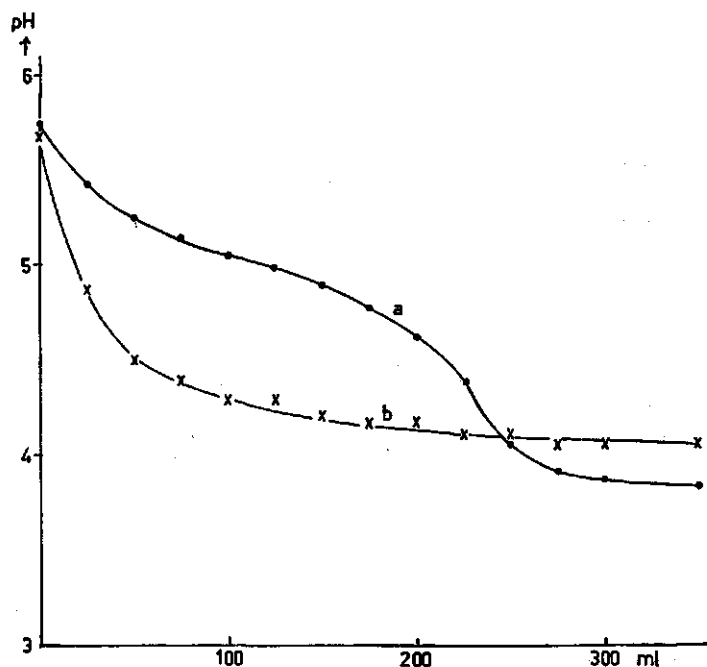


Figure 37. Influence of clay minerals on the degree of hydrolysis of aluminium ions. Titration curves of 0.25 meq sodium montmorillonite with a solution of 0.001 N $AlCl_3$ + 0.009 N $NaCl$, pH 3.85 (Curve a) and a solution of 0.01 N $NaCl$ + HCl , pH 3.85 (Curve b).

geheel juist is. Bij de toevoeging van de HCl - $NaCl$ -oplossing zal de H -adsorptie groter zijn dan bij de $AlCl_3$ - $NaCl$ -oplossing toevoeging omdat in het laatste geval de Al -ionen de H -adsorptie zullen onderdrukken. Dit betekent dat ten gevolge van de dehydrolyse van de Al -ionen het verschil tussen curve a en b zelfs groter zou zijn dan het gemeten verschil.

Interessant is ook hier weer dat curve a en b elkaar snijden bij voldoende hoeveelheid toegevoegde oplossing. De reden hiervan is dat indien de klei met Al bezet is, deze de H -adsorptie dusdanig tegengaat dat de pH nu sneller daalt dan wanneer HCl - $NaCl$ toegevoegd wordt.

Met behulp van de in hoofdstuk 4 afgeleide kwantitatieve formuleringen betreffende de verschuiving van de hydrolyse, kan ook het pH -verloop berekend worden bij het toevoegen van $AlCl_3$ aan een kleisuspensie. In figuur 38 is een aldus berekend pH -verloop vergeleken met de gemeten pH -verandering tijdens de toevoeging van $AlCl_3$. De berekening en de meting hebben beide betrekking op 1 ml Na-montmorilloniet waaraan een oplossing van 0,003 N $AlCl_3$ en 0,009 N $NaCl$ wordt toegevoegd. Bij de

Figuur 38. Invloed van kleimineralen op de hydrolysegraad van Al-ionen. Berekende (curve a, $B = 14,4$ ●—● respectievelijk $B = 10$ ○—○) en gemeten (curve b, ×—×) titratiecurven van 1 meq Na-montmorilloniet met een oplossing van $0,001\ N\ AlCl_3 + 0,009\ N\ NaCl$.

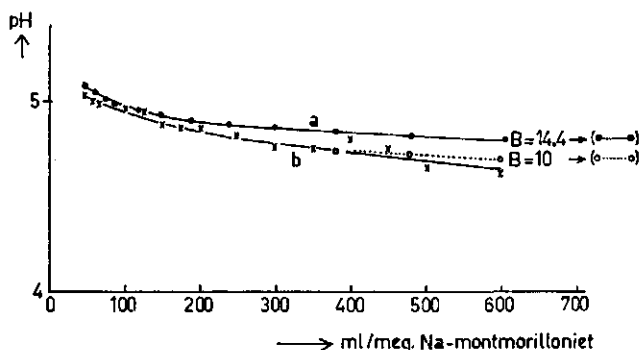


Figure 38. Influence of clay minerals on the degree of hydrolysis of aluminium ions. Calculated (Curve a, $B = 14.4$ ●—●, and $B = 10$ ○—○) and measured (Curve b, ×—×) titration curves of 1 meq sodium montmorillonite with a solution of $0,001\ N\ AlCl_3 + 0,009\ N\ NaCl$.

uitvoering van de meting is aan 1 ml Na-Clay-Spur (34 ml suspensie) 10 ml NaCl- + $AlCl_3$ -oplossing toegevoegd waardoor een suspensie verkregen wordt die 1 ml Na-montmorilloniet bevat, een concentratie heeft van $0,001\ N\ AlCl_3$ en $0,009\ N\ NaCl$, en een totaal volume heeft van 44 ml. Daarna wordt een oplossing van $0,001\ N\ AlCl_3$ plus $0,009\ N\ NaCl$ toegevoegd en het pH-verloop gemeten. Zoals figuur 38 aantoont blijkt dat bij toevoegen van 0–0,6 meq Al per meq klei (hetgeen overeenkomt met het bezetten van het adsorptiecomplex met ruwweg 0–60 % Al) het verloop van de gemeten pH-curve vrij goed aansluit bij de berekende curve indien bij deze berekeningen de waarde van de Boltzmann factor (B), varieert van ongeveer 15–10. Deze B -waarden zijn aanmerkelijk lager dan de waarde 100 die in hoofdstuk 4 werd voorgesteld. Dit wijst erop dat de specifieke accumulatiefactoren, die bij de berekeningen buiten beschouwing zijn gebleven, wellicht van betekenis zijn. Invoeren van de factoren is echter speculatief omdat omtrent de grootte ervan niet bekend is. Bovendien heeft een nadere analyse van de dubbellaag tot resultaat dat van een homoione Na-klei bij $0,01\ N$ een B -waarde van 75 beter voldoet dan 100. Voor een homoione Al-klei in evenwicht met $10^{-3}\ N\ AlCl_3$ lijkt een B -waarde van ongeveer 10 redelijk.

In een derde experiment werd de verschuiving van de hydrolysegraad bij extracties met een neutrale zoutoplossing aangetoond. Volgens de in hoofdstuk 4 opgestelde werkhypothese zal de verschuiving van de hydrolysegraad onder invloed van de klei sterker zijn naarmate de zoutconcentratie lager is, hetgeen samenhangt met de toename van de selectieve adsorptie bij verlagen van de totale zoutconcentratie. Dit betekent dat de verhouding H^+/Al^{3+} in de evenwichtsooplossing bij eenzelfde Al-bezetting van het adsorptiecomplex groter is naarmate de zoutconcentratie lager is. Hieruit

Tabel 14. Hoeveelheden Al- en H⁺-ionen in extracten van Al-Na-montmorilloniet met NaCl-oplossingen (in meq per meq montmorilloniet).

NaCl (N)	pH 3,5				pH 4,5-5,0			
	Al	H ⁺	H ⁺ + Al	H ⁺ /Al	Al	H ⁺	H ⁺ + Al	H ⁺ /Al
<i>100% Al-klai</i>								
10 ⁻⁵	<0,01	0,04	0,04	>4	<0,01	<0,01	-	-
5 × 10 ⁻³	<0,01	0,06	0,06	>6	<0,01	0,01	0,01	>1
10 ⁻²	0,06	0,07	0,13	1,2	0,01	0,03	0,04	3
5 × 10 ⁻²	0,13	0,05	0,18	0,4	0,14	0,03	0,17	0,2
1	0,96	0,04	1,00	0,04	0,90	0,02	0,92	0,02
<i>50% Al-klai</i>								
10 ⁻⁵	<0,01	<0,01	-	-	<0,01	<0,01	-	-
5 × 10 ⁻³	<0,01	0,01	0,01	>1,0	<0,01	<0,01	-	-
10 ⁻²	0,01	0,01	0,02	1,0	<0,01	<0,01	-	-
5 × 10 ⁻²	0,01	0,01	0,02	1,0	0,01	0,01	0,02	1,0
1	0,43	0,10	0,53	0,23	0,38	0,03	0,41	0,1

Table 14. Amounts of aluminium and hydrogen ions in extracts of sodium-aluminium montmorillonite with NaCl solutions (meq/meq montmorillonite).

volgt dat de verhouding van de geëxtraheerde H⁺/Al³⁺ toeneemt als de zoutconcentratie van het extractiemiddel afneemt. De som van de geëxtraheerde hoeveelheden H⁺- + Al³⁺-ionen zal echter afnemen indien de zoutconcentratie van het extractiemiddel afneemt, omdat de preferente adsorptie ten opzichte van het kation van de zoutoplossing toeneemt. Samenvattend volgt dus uit de hypothese dat extractie met een oplossing van neutraal zout bij gevarieerde zoutconcentratie als resultaat zal hebben dat bij toename van de zoutconcentratie van het extractiemiddel de som van de geëxtraheerde H⁺- en Al³⁺-ionen toeneemt, terwijl de verhouding van H⁺/Al³⁺ afneemt.

Teneinde deze consequentie van de hypothese te toetsen is Na-montmorilloniet voor 100% respectievelijk 50% bezet met Al-ionen elk bij een pH-niveau van 3,5 en 4,5-5,0 en de aldus bereide suspensies viermaal geëxtraheerd, in een schudverhouding van 100:1, met een NaCl-oplossing van gevarieerde concentratie.

De resultaten weergegeven in tabel 14 bevestigen dat bij toename van de zoutconcentratie de geëxtraheerde hoeveelheid H⁺ + Al-ionen toeneemt terwijl de H/Al verhouding afneemt.

6.4 Evaluatie van de hypothese betreffende de invloed van kleimineralen op de hydrolysegraad van Al-ionen

Met de in hoofdstuk 4 opgestelde hypothese, die door de in de vorige paragraaf beschreven experimenten bevestigd wordt, blijkt een eenduidige interpretatie mogelijk van de in hoofdstuk 4 vermelde literatuurgegevens omtrent het merkwaardige hydrolysepatroon van geadsorbeerde Al-ionen. Deze literatuurgegevens waren onder meer:

a. Het bij extraheren van Al-klai met een oplossing van een neutraal zout in oplossing

komen van aluminium-ionen waarbij de verhouding $\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{\text{tot}}$ die van een oplossing van AlCl_3 van dezelfde molariteit, overtreft.

b. De afname van de H/Al verhouding en de toename van de (H + Al) concentratie in het extract indien de zoutconcentratie van het extractiemiddel toeneemt.

c. De gedeeltelijk irreversibele adsorptie van de Al-ionen.

d. De pH-daling bij toevoeging van een zoutoplossing aan een Al-klei: de zoutschok.

Volgens de gestelde hypothese is, bij evenwicht tussen de bulkoplossing (extract) en de adsorptie, de bulkoplossing, als gevolg van selectieve adsorptie aangerijkt met H-ionen, terwijl de adsorptiefase een relatief tekort aan H-ionen heeft. Hiermee is het gestelde onder a verklaard. Naarmate nu de zoutconcentratie in de bulkoplossing toeneemt, neemt de selectieve adsorptie en daarmee de aanrijking van de bulkoplossing met H-ionen af, hetgeen een daling van de H/Al-verhouding tot gevolg heeft. Uiteraard neemt door de toename van de zoutconcentratie in de bulkoplossing de totale hoeveelheid uitgewisselde H- + Al-ionen toe.

De gedeeltelijke irreversibele adsorptie van de Al-ionen is ook een gevolg van de genoemde selectieve adsorptie en hangt direkt samen met eigenschap a. Immers, indien de bulkoplossing bij evenwicht relatief aangerijkt is met H-ionen, zal bij herhaalde extractie de hydrolysegraad in de adsorptiefase stijgen, waardoor niet uitwisselbare Al-polymeren gevormd kunnen worden. De mate waarin deze irreversibele adsorptie optreedt, hangt uiteraard samen met de aard en concentratie van de zoutoplossing waarmee geëxtraheerd wordt. Herhaalde extractie met een lage zoutconcentratie bevordert de selectieve adsorptie, wat een hoge H/Al verhouding in het extractiemiddel en een grote irreversibele adsorptie van de Al-ionen tot gevolg heeft. Extractie met een hoge zoutconcentratie onderdrukt de selectieve adsorptie en dus de H/Al verhouding in het extractiemiddel waardoor ook de vorming van de irreversibele Al-polymeren beperkt blijft.

Bij de daling van de pH ten gevolge van het toevoegen van zout aan een suspensie van Al-klei zijn nu twee aspecten te onderscheiden:

1. De omgewisselde aluminium-ionen zullen in de oplossing gekomen gaan hydrolyseren (als gevolg van de zeer sterke daling in concentratie) waarbij H^+ -ionen vrij komen.

2. Daarnaast zullen de H^+ -ionen voorzover aanwezig in de adsorptiefase preferent gedesorbeerd worden, hetgeen ook tot een aanrijking van de oplossing met H-ionen leidt. Deze levering van protonen vanuit de adsorptiefase wordt daarbij beheerst door de ook in de adsorptiefase optredende hydrolyse van Al-ionen.

De mate waarin beide effecten optreden wordt beheerst door de concentratie en aard van de toegevoegde zouten. Zo zal bij lage concentratie van zouten van laagwaardige kationen de sterke selectieve adsorptie van Al^{3+} -ionen aan de klei de omwisseling van de Al-ionen zozeer bemoeilijken dat vrijwel slechts H^+ -ionen in de oplossing verschijnen.

In extremo kunnen op deze wijze een aantal protonen equivalent aan de in de adsorptiefase aanwezige Al-ionen in de oplossing gebracht worden zonder dat hierbij Al-ionen zelf worden omgewisseld.

Anderzijds zal bij hoge zoutconcentratie en of hoge waardigheid van de kationen van het toegevoegde zout de preferente adsorptie van hoogwaardige Al^{3+} -ionen zodanig onderdrukt worden dat Al-ionen in sterke mate worden omgewisseld, waardoor dan door hydrolyse in de oplossing tevens beduidende hoeveelheden H^+ -ionen verschijnen.

Tot slot kan ook het verschijnsel dat Ragland & Coleman (1960) beschrijven in het kader van deze hypothese verklaard worden. Deze waarneming betreft de toename van de Al-adsorptie en gelijktijdige equivalente omwisseling van H-ionen indien de zoutconcentratie van een Al-klei-suspensie in evenwicht met 1 N AlCl_3 verlaagd wordt tot 10^{-3} N AlCl_3 . Door de verlaging van de zoutconcentratie wordt de specifieke adsorptie verhoogd ten gevolge waarvan de verhouding $\text{Al}^{3+}/\text{H}^+$ in de adsorptiefase zal stijgen en dus Al^{3+} -ionen zullen adsorberen en H^+ -ionen uitwisselen.

Met behulp van de in deze studie gegeven hypothese zijn dus de in de literatuur beschreven verschijnselen, die samenhangen met de invloed van kleimineralen op de hydrolysegraad van Al-ionen, te verklaren. De in de literatuur tot nu toe gegeven hypothesen konden slechts elk een gedeelte van de verschijnselen verklaren en spraken elkaar bovendien tegen. Met behulp van deze hypothese worden deze tegenstellingen opgelost.

7 De invloed van geadsorbeerde Al-ionen op enige eigenschappen van de bodem

7.1 De invloed van de geadsorbeerde Al-ionen op de CEC en hiermee samenhangende grootheden

Samenhangend met de CEC worden in de literatuur de grootheden 'exchangeable H', 'exchangeable Al', 'exchangeable acidity' en de 'non-exchangeable acidity' genoemd. In het onderstaande wordt het verband tussen deze grootheden behandeld. In figuur 39 is een overzicht gegeven van de species die de isomorfe substitutielading van kleimineralen kunnen neutraliseren. Hierbij is de 'acidity' beperkt tot H-ionen en Al-ionen welke in de praktijk de belangrijkste componenten zijn.

Wat betreft de 'exchangeable H' moet worden opgemerkt dat aan het adsorptie-complex meestal weinig of geen vrije H-ionen voor zullen komen. Voorzover vrije H-ionen adsorberen zullen deze door de spontane aluminisatie en eventueel andere reacties weer verdwijnen. Dat meestal slechts een beperkte hoeveelheid geadsorbeerde vrije H-ionen aanwezig is blijkt onder meer uit de zoutshock zoals door volgend rekenvoorbeeld wordt aangetoond. Een grondmonster heeft de volgende eigenschappen: De gemeten CEC is 25 meq/100 g terwijl de baseverzadiging 80% is. Een 1:2½ extract heeft een pH-H₂O van 4,0 en een pH-1 N KCl van 3,0. Door de 1 N KCl oplossing worden dus $9 \times 10^{-1} / 4$ meq H per 100 g grond in de bulkoplossing gebracht. Deze H-ionen zijn in de oplossing gekomen als gevolg van de extractie van vrije H-ionen en de hydrolyse van Al-ionen. Aangenomen dat in dit geval de hydrolyse van Al-ionen geen bijdrage heeft gegeven, zijn door de 1 N KCl slechts 0,23 meq vrije H-ionen per 100 g grond geëxtraheerd. Dit betekent dus dat het grondmonster voor minder dan 1% bezet is met vrije H-ionen.

Aangezien deze vrije H-ionen deel uitmaken van het in de adsorptiefase heersende hydrolyse-evenwicht en dus bij de extractie van de H-ionen automatisch ook de Al-ionen betrokken zijn en omgekeerd, heeft het weinig zin een onderscheid te maken tussen geadsorbeerde 'vrije' H-ionen en geadsorbeerde uitwisselbare Al-ionen. Dit betekent dat het verdelen van de exchangeable acidity in exchangeable H en exchangeable Al, met betrekking tot de beschrijving van de bezetting van het adsorptie-complex, zinloos is. Dit sluit ook aan bij het door Kaddah & Coleman (1967) beschreven en in paragraaf 6.3 verklaarde verschijnsel dat de verhouding H/Al in extracten van Al-kleien varieert met de aard en de concentratie van de als extractiemiddel gebruikte zoutoplossing.

Aangezien alle geadsorbeerde Al-species aan elkaar gerelateerd zijn door chemische evenwichten heeft ook het onderscheid tussen exchangeable en non-exchangeable

Figuur 39. Overzicht van tegenlading van de isomorfe substitutie lading.

Isomorfe substitutie lading	Na⁺ K⁺ Ca²⁺ Mg²⁺	} uitwisselbare basen		} actuele CEC	} potentiële CEC
	H ⁺	} vrije H-ionen			
	Al³⁺ Al(OH)²⁺ Al₂(OH)₂⁴⁺	} uitwisselbare Al-ionen			
	Al-polymere Al-kationen- -anionen-OH- -complexen	} niet uitwisselbare Al-species			
			} exchangeable acidity	} acidity	
			} non exchangeable acidity		

Figure 39. Survey of countercharge of the isomorfe substitution charge.

acidity slechts een beperkte betekenis. Zo heeft de ten gevolge van de selectieve adsorptie plaatsvindende extractie van aangezuurde Al-oplossingen tot gevolg dat de hydrolysegraad van de geadsorbeerde exchangeable Al-species stijgt waardoor exchangeable Al kan overgaan in non-exchangeable Al. Verder kan door deze extracties ook de hydrolysegraad van de non-exchangeable acidity species verder stijgen hetgeen neerkomt op deprotoniseren en extraheren van de non-exchangeable acidity. De mate waarin de stijging van de hydrolysegraad van de geadsorbeerde species toeneemt hangt uiteraard weer samen met de wijze van extraheren. Extraheren bij lage zoutconcentratie zal dit proces bevorderen. Indien bij hoge zoutconcentratie geëxtraheerd wordt zal dit proces nauwelijks plaatsvinden en is een duidelijk onderscheid tussen exchangeable en non-exchangeable acidity goed mogelijk.

Met een variatie in de grens tussen exchangeable en non-exchangeable acidity varieert ook de waarde van de CEC voorzover deze bepaald wordt door extractie met ongebufferde zoutoplossingen. Deze waarde voor de CEC die de in situ uitwisselbare hoeveelheid weergeeft, wordt hier de actuele CEC genoemd ter onderscheiding van de potentiële CEC die de waarde van de isomorfe substitutielading weergeeft.

De verhouding van de exchangeable en non-exchangeable acidity alsmede de gezamenlijke omvang van beiden is sterk afhankelijk van de pH. Bij gevolg is ook de waarde van de CEC pH-afhankelijk. Vooral voor zure gronden die bekalkt worden is het van belang deze pH-afhankelijkheid van de CEC te kennen. Ter globale karakterisering kunnen hiervoor de hier ingevoerde begrippen actuele en potentiële CEC dienen. De potentiële CEC wordt gevonden indien de isomorfe substitutielading slechts geneutraliseerd wordt door uitwisselbare kationen. Een voorwaarde hiervoor is dat de non-exchangeable acidity geneutraliseerd wordt.

Een procedure waardoor de met de CEC samenhangende belangrijke grootheden goed te bepalen zijn, is gebaseerd op de CEC-bepaling volgens Bascomb (1964). De

grond wordt geëxtraheerd met 1 N BaCl_2 , gebufferd met TEA op een pH 8,1. De enige afwijking van het voorschrift volgens Bascomb is dat geruime tijd (liefst 1 week of meer) gegeven moet worden om een goede evenwichts-instelling te krijgen. Na evenwicht mag verondersteld worden dat de acidity geneutraliseerd is en de aldus bepaalde CEC de potentiële CEC dicht zal naderen. Een separaat bodemmonster wordt volgens dezelfde procedure behandeld waarbij echter geëxtraheerd wordt met 1 N BaCl_2 zonder TEA. De extra lange extractietijd is nu overbodig. Op deze wijze wordt de actuele CEC bepaald. Daarnaast kan door analyse van het extract de base-bezetting en de exchange acidity worden vastgesteld. Het verschil tussen de actuele en de potentiële CEC geeft de waarde van de non-exchangeable acidity.

7.2 De invloed van geadsorbeerde Al-ionen op de titratiecurve

In de bodem komen een zeer groot aantal H-dissociërende species voor. Jackson (1960) geeft een globale indeling in enige categoriën afhankelijk van het H-dissociërende vermogen. Hieruit blijkt dat van de minerale fase de Al-species de belangrijkste H-dissociërende species vormen. Over een groot pH-traject (van pH 3 tot 9) kunnen de Al-species de titratiecurve van de bodem beïnvloeden. In deze paragraaf wordt nader ingegaan op de invloed van geadsorbeerde Al-species op de titratiecurve.

Uit de literatuurstudie in hoofdstuk 3 werd geconcludeerd, dat met uitzondering van de eerste hydrolyseconstante van het monomere Al^{3+} -ion, weinig kwantitatiefs gezegd kan worden over de hydrolyse- en polymerisatie-eigenschappen van de Al-ionen. Aangezien bovendien de invloed van de kleimineralen op de hydrolysegraad van de geadsorbeerde Al-ionen nog een extra complicatie geeft, betekent dit dat slechts kwalitatief aangegeven kan worden welke Al-species in welk pH-traject getitreerd worden. Als ruwe benadering kan gezegd worden dat in het traject $\text{pH} < 5$ voornamelijk de Al-monomeren en laagpolymeren de titratiecurve beïnvloeden, terwijl van $\text{pH} 5-7$ de grotere Al-polymeren en basische Al-zouten een rol spelen. De hoogpolymere Al-species worden bij $\text{pH} > 7$ van belang.

Alhoewel deze zeer globale beschrijving zelfs nog betrekkelijk is (zoals verder in deze paragraaf zal worden toegelicht) is er toch een belangrijke conclusie betreffende de invloed van de tijd op de titratiecurve uit af te leiden. Immers zoals in hoofdstuk 3 beschreven is, stellen zich de evenwichten tussen de Al-monomeren en laag polymeren snel in, terwijl bij de hoogpolymere species de evenwichtsinstelling langzaam verloopt. Te verwachten is dus dat bij toevoegen van een base aan een Al-houdende grond de titratiecurve in het lage pH-traject ($\text{pH} < 5$) weinig met de tijd zal veranderen, terwijl dit in het hoge pH-traject ($\text{pH} > 7$) wel het geval zal zijn. Dit tijdseffect wordt aangetoond in figuur 40 waar de titratiecurve gegeven is van een Al-Na-montmorilloniet (voor 95% bezet met Al^{3+} -ionen) met NaOH. In het pH-traject beneden pH 5 speelt het tijdseffect geen significante rol. Boven pH 7 blijkt de invloed van het verouderen zeer duidelijk, terwijl ook het buffertraject tussen pH 5 en 6 zich tijdens het verouderen duidelijk verder ontwikkelt. De betekenis van de invloed van de tijd komt hierbij

Figuur 40. Invloed van de tijd op de titratiecurve van een Al-Na-montmorilloniesuspensie.

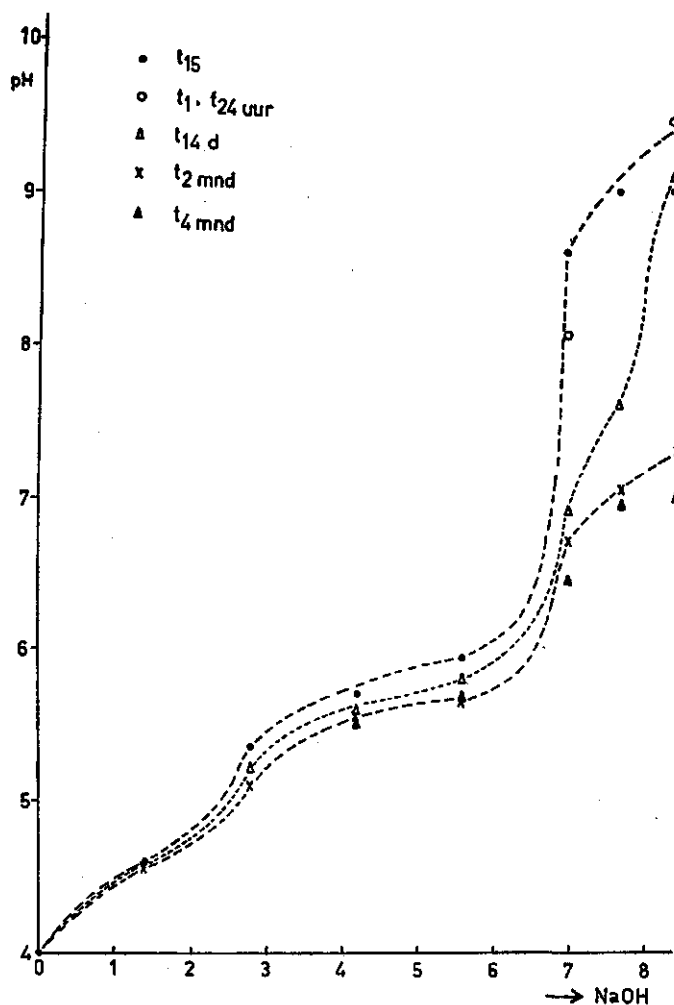


Figure 40. Influence of time on the titration curve of a suspension of an aluminium-sodium montmorillonite.

duidelijk naar voren door de horizontale afstand tussen de curven te beschouwen. Zo blijkt uit figuur 40 dat in dit geval 50% base meer nodig is om na twee maanden pH 5,75 te bereiken dan na 24 uur het geval is.

Een en ander leidt tot de belangrijke conclusie dat voor zure gronden waarin geadsorbeerde Al-ionen aanwezig zijn, een titratietijd van enige maanden gewenst is om vast te stellen hoeveel base toegevoegd moeten worden om een gewenste pH te krijgen. Hierbij dient te worden opgemerkt dat het noodzakelijk is de gehele titratiecurve te meten aangezien extrapolatie van gedeeltelijk gemeten curven tot foute uitkomsten kan leiden vanwege de buigpunten die zich vooral tijdens het verouderen kunnen ont-

Figuur 41. Invloed van de tijd op de titratiecurve van een Al-Na-montmorillonietsuspensie in 1 N KCl.

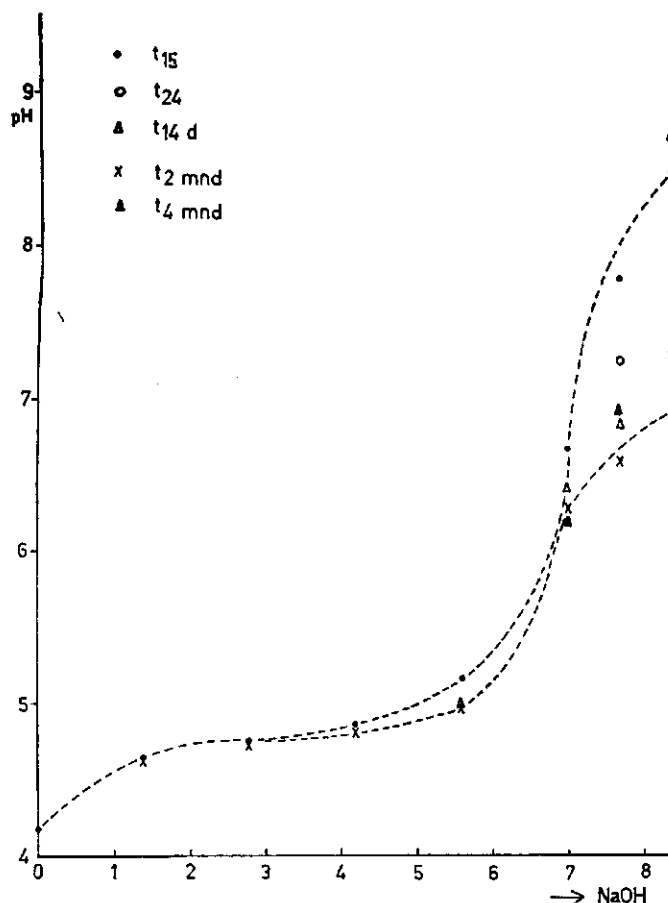


Figure 41. Influence of time on the titration curve of a suspension of an aluminium-sodium montmorillonite in 1 N KCl.

wikkelen. Is de hoeveelheid toe te voegen base door langzame titratie vastgesteld, dan is het nog van belang op welke wijze de toevoeging van de base plaatsvindt. Toevoegen van een goed oplosbare base veroorzaakt tijdelijk een hoge pH waardoor secundaire effecten kunnen optreden. Wordt een slecht oplosbare OH^- -leverancier gebruikt (bijv. CaCO_3) dan wordt de pH geleidelijk aan verhoogd en het equivalentiepunt van beneden af bereikt.

In paragraaf 6.4 is reeds de invloed besproken van de zoutconcentratie op de pH van Al-klei-suspensies. Uiteraard doet zich dit effect ook gelden op de titratiecurve. Tengevolge van de omwisseling van geadsorbeerde Al-ionen blijkt het bufferplateau zich nog duidelijker ontwikkeld te hebben zoals blijkt uit figuur 41, welke dezelfde titraties als figuur 40 weergeeft, nu uitgevoerd in 1 N KCl.

Interessant is dat het duidelijke tijdseffect op de titratiecurve in het traject pH 5–6 in een 1 N KCl-milieu bijna geheel verdwenen is. Dit duidt erop dat in dit pH-traject omwisselbare Al-monomeren dan wel laagpolymeren geadsorbeerd waren die in oplossing gekomen snel reageren met de toegevoegde OH-ionen. Het in figuur 40 waargenomen tijdseffect bij lage zoutconcentratie moet dan worden toegeschreven aan sterische omstandigheden (Al^{3+} -ionen ingesloten tussen gecondenseerde kleiplaatjes) die de reactiesnelheid beperken. Voorzover de omwisselbare Al-ionen de titratiecurve afhankelijk maken van de tijd is dit dus te voorkomen door te titreren bij een hoge zoutconcentratie.

Tot slot nog een opmerking betreffende de geadsorbeerde 'acidity' en de titreerbare 'acidity'. Tussen beide grootheden bestaat de relatie: titreerbare 'acidity' $\geq$ geadsorbeerde 'acidity'. Naarmate de geadsorbeerde Al-species complexen vormen met andere anionen dan OH^- zal de titreerbare 'acidity' de geadsorbeerde 'acidity' meer overtreffen. Uiteraard werken de aanwezigheid van niet geadsorbeerde basische Al-, cq. Fe-zouten alsmede bepaalde aanwezige organische stoffen in dezelfde richting. Voor een 25-tal zure gronden (pH 1 N KCl = 3–4,5) bleek de titreerbare 'acidity' ruwweg 1–4 maal de geadsorbeerde 'acidity'.

7.3 De invloed van geadsorbeerde Al-ionen op de structuur van kleimineraal-aggregaten

Geadsorbeerde Al-ionen hebben een grote invloed op de structuur van kleimineraal-aggregaten. In hoofdstuk 2 is reeds vermeld dat in de literatuur zogenaamde 14 Å mineralen beschreven worden waarvan de afstand tussen de kleiplaatjes na een behandeling met glycerol dan wel met 1 N KCl ongewijzigd blijft. De oorzaak van deze gefixeerde plaatafstand wordt toegeschreven aan irreversibel geadsorbeerde Al-ionen en de mineralen worden beschouwd als overgangsvormen van chloriet-montmorilloniet of chloriet-vermiculiet. Ook in paragraaf 6.2 is de invloed van de Al-ionen op de structuur van de aggregaten ter sprake gekomen: aldaar werd verondersteld dat bij toenemende Al-bezetting de plaatcondensatie zou toenemen. In deze paragraaf worden de resultaten van enige kleine experimenten besproken die aanvullende informatie geven betreffende de invloed van de Al-ionen op de structuur van montmorilloniet-aggregaten. Deze experimenten omvatten röntgenopnamen die gemaakt zijn van Al-montmorilloniet-suspensies en enige peptisatiecoagulatie metingen.

Röntgendiffractie-opnamen zijn gemaakt van Na-montmorilloniet-suspensies waarvan een oplopende hoeveelheid Al is toegevoegd. Tabel 15 geeft de resultaten van deze opnamen. Aan de suspensies 101 t/m 106 is een aangezuurde AlCl_3 -oplossing toegevoegd zodat de pH bij evenwicht ongeveer 3,5 is en de geadsorbeerde Al-species Al^{3+} -ionen zijn. Aan de suspensies 107 t/m 112 en 113 t/m 118 zijn AlCl_3 oplossingen toegevoegd waarvan de molaire OH/Al verhoudingen resp. 1 en 2 zijn.

De resultaten tonen aan dat bij toenemende bezetting van Na-montmorilloniet met Al-species de afstand tussen de kleiplaatjes oploopt tot 4 à 5 Å, waardoor in dit opzicht montmorilloniet het karakter krijgt van een 14 Å mineraal (zie tabel 15, be-

Tabel 15. Röntgenanalyse van Al-Na-montmorilloniet.

Nr. klei-suspensie/ No clay suspension	Al-bezettingsgraad/ Percentage Al on clay	Behandling/Treatment							
		A ¹		B ²		C ³		D ⁴	
		Å	cps	Å	cps	Å	cps	Å	
101	0,25	11,7	550	17,7	3600	10,5	130	13,7	
102	0,50	12,3	700	17,7	3950	11,5	550	14,1	
103	0,70	13,8	1800	17,7	5600	10,8	430	14,1	
104	0,85	14,2	2600	17,6	4850	11,3	180	—	
105	0,95	14,5	3000	17,7	5800	—	—	14,1	
106	1,00	14,5	3250	17,7	5200	11,3	840	—	
107	0,25	12,0	800	17,7	4100	10,9	80		
108	0,50	12,9	850	17,7	4050	10,9	330		
109	0,70	12,3	1650	17,7	5250	11,2	400		
110	0,85	14,9	2400	17,7	4400	11,3	800		
111	0,95	14,9	2800	17,7	4000	11,7	1000		
112	1,00	14,9	2950	17,7	4550	11,6	700		
113	0,25	13,9	600	17,7	3250	11,5	500		
114	0,50	14,2	750	17,6	2700	11,5	350		
115	0,70	14,2	900	17,5	2600	11,7	850		
116	0,85	14,6	1800	17,2	2450	11,7	750		
117	0,95	14,8	900	17,4	1700	12,2	560		
118	1,00	14,7	1900	17,2	1600	12,4	380		

1. Suspensie afzuigen over keramisch filter en 10 uur drogen bij 50°C/Filtration of suspension on ceramic filtre and drying during 10 h at 50 °C.

2. Na behandeling A met glycerol verzadigen/After treatment A saturation with glycerol.

3. Suspensie afzuigen over keramisch filter, 1 N KCl door monster leiden en 10 uur drogen bij 50 °C/After filtration, extraction with 1 N KCl and drying during 10 h at 50 °C.

4. Suspensie afzuigen over keramisch filter, 1 liter 10⁻⁴ N KCl door monster leiden (percoleertijd 2 dagen) en 10 uur drogen bij 50 °C/After filtration, extraction with 1 liter 10⁻⁴ N KCl (percolating time 2 days) and drying during 10 h at 50 °C.

Table 15. X-ray analysis of sodium aluminium montmorillonite.

handeling A). Hierbij blijkt dat, bij eenzelfde bezettingsgraad van het adsorptiecomplex, door toename van de polymerisatiegraad van de geadsorbeerde Al-species ook de afstand tussen de kleiplaatsjes toeneemt, tot een maximumwaarde van 4 à 5 Å.

De afstand tussen de kleiplaatsjes verandert echter na behandeling met glycerol of met 1 N KCl. Uit tabel 15 (behandeling B en C) blijkt dat na glycerol-verzadiging zwelling van de aggregaten plaatsvindt terwijl behandeling met 1 N KCl de afstand tussen de kleiplaatsjes doet afnemen. Voor de vorming van een stabiel 14 Å mineraal blijkt dus een veroudering noodzakelijk die de vers geadsorbeerde Al-species doet overgaan in meer stabiele species. Dit verouderingsproces dat door dialyseren van vers gevormde Al-polymeren versneld plaats vindt (Gastuche & Herbillon, 1960), kan ook versneld plaats vinden in de adsorptiefase zoals blijkt uit de resultaten in tabel 15 onder behandeling D. Percoleren van de Na⁺-Al³⁺-montmorilloniet met 10⁻⁴ N KCl bevordert de vorming van Al-species die bestand blijken tegen de 1 N KCl behande-

ling. Het effect van het percoleren met 10^{-4} N KCl zal voornamelijk veroorzaakt worden door de verlaging van de concentratie van de zogenaamde 'vreemde ionen' Cl^- en Na^+ , waardoor de vorming van stabiele species bevordert wordt en daarnaast door het onttrekken van H^+ -ionen van de geadsorbeerde (gehydrateerde) Al-ionen. Deze resultaten tonen duidelijk aan dat percoleren (extraheren) met verdunde zoutoplossingen de vorming van hoogpolymere Al-species bevordert.

Uit de resultaten van de intensiteits-metingen (zie tabel 15 behandeling A) blijkt dat de gerichtheid van de plaatjes (condensatie) toeneemt met toenemende Al-bezetting. De toename in condensatie welke in paragraaf 6.2 reeds werd verondersteld, als gevolg van het waargenomen verloop van $\ln K_N$ en $\ln f_+$ en $\ln f_{3+}$ als functie van de Al-bezetting, wordt door deze meetresultaten dus bevestigd. De intensiteits-metingen wijzen er verder op dat bij toename van de OH/Al verhouding van de toegevoegde Al-ionen de condensatiegraad afneemt zoals vooral wordt aangetoond door vergelijking van de monsters 101 t/m 106 met 113 t/m 118 (tabel 15, behandeling A). Ook de toename van de condensatiegraad na verzadiging met glycerol (tabel 15 behandeling B) neemt af bij toename van de OH/Al verhouding. Dit wijst erop dat de Al-polymeren onregelmatig tussen de kleiplaatjes aanwezig zijn en aldus de regelmatige stapeling van de plaatjes verhinderen. De sterke afname van de intensiteit na behandeling met 1 N KCl (tabel 15, behandeling C) wijst evenals de afname van de afstand tussen de kleiplaatjes op de aanwezigheid van instabiele Al-species.

Aanvullende informatie wordt nog verkregen uit enige peptisatie-coagulatie metingen. Aan een serie Na-montmorilloniet-suspensies werd een oplopende hoeveelheid AlCl_3 toegevoegd (eind klei-concentratie is 0,5%, de zoutconcentratie 0,005 N en de $\text{pH} \pm 3,5$). Bij een bezettingsgraad van het adsorptiecomplex met Al^{3+} -ionen van ongeveer 70% blijkt de suspensie te gaan coaguleren. Vervolgens werd de zoutconcentratie van de gecoaguleerde systemen verlaagd door herhaalde extractie van de evenwichtoplossing en aanvulling met water. De resultaten hiervan tonen aan dat suspensies die gecoaguleerd zijn tengevolge van de bezetting met Al-ionen door verlagen van de zoutconcentratie en gelijktijdige handhaving van de kleiconcentratie) niet meer overgaan in gepeptiseerde systemen. Het verlagen van de zoutconcentratie door de herhaalde extractie bevordert ook nu de vorming van stabiele Al-polymeren die peptisatie voorkomen. Dit resultaat is dus weer in overeenstemming met de resultaten van diffractie-metingen gedaan na behandeling D (tabel 15). Uit het oogpunt van de stabiliteit van de klei-aggregaten in de bodem is het interessant vast te stellen dat geadsorbeerde Al-ionen de stabiliteit ook bij zeer lage zoutconcentratie kunnen garanderen. Een nadeel van de aanwezigheid van deze Al-ionen is echter dat de adsorptiecapaciteit van Ca, Mg, K en Na belangrijk kleiner wordt. Omdat uit het hierboven beschreven experiment echter volgt dat eenmaal gecoaguleerde suspensies ook gecoaguleerd blijven na verlagen van de zoutconcentratie (hetgeen een onttrekking van de H-ionen uit de hydratatiemantel van de geadsorbeerde Al-ionen tot gevolg heeft) is nagegaan in welke mate de neutralisatie van de geadsorbeerde Al-species mogelijk is alvorens peptisatie optreedt. Daartoe is aan een 100% Al-montmorilloniet NaOH toegevoegd. Het blijkt nu dat de gecoaguleerde suspensie gaat peptiseren indien de

geadsorbeerde Al-ionen voor meer dan $\frac{2}{3}$ geneutraliseerd zijn. Bij 100% neutralisatie peptiseert een gedeelte van de kleideeltjes terwijl de overige deeltjes een sediment met gering volume vormen. Deze metingen leiden tot de belangrijke conclusie dat het mogelijk is stabiele aggregaten te vormen door de klei te bezetten met driewaardige Al-ionen en daarna uit te wassen met water. Het resultaat hiervan is een stabiele Al-klei met lage zoutconcentratie. Een nadeel is dat aan het adsorptiecomplex geen plaats is voor omwisselbare Na, Ca, etc. Dit nadeel kan gedeeltelijk worden opgeheven door de Al^{3+} -klei te percoleren met verdund zout. Hierdoor worden H-ionen onttrokken uit de hydratatie-mantel van de geadsorbeerde Al-ionen. Een (snellere) procedure hiervoor is het toevoegen van OH-ionen; de klei blijft stabiel indien de geadsorbeerde Al-species voor niet meer dan $\frac{2}{3}$ deel geneutraliseerd worden.

Samenvatting

Na een ongeveer vijftigjarige discussie is in de vijftiger jaren in brede kring aanvaard dat Al-ionen evenals andere kationen aan de bodemdeeltjes kunnen adsorberen. Ook de grote invloed van de geadsorbeerde Al-ionen op vele bodemeigenschappen zoals de CEC, de titratiecurve en de stabiliteit van kleimineraalaggregaten werd onderkend. Teneinde deze invloeden nader te kunnen kwantificeren is het noodzakelijk de geadsorbeerde Al-species en het adsorptieproces ervan te kennen. Aangezien aan deze kennis nog het nodige ontbreekt is het adsorptieproces van Al-ionen aan kleimineralen (montmorilloniet) als onderwerp van deze studie genomen.

De laatste 10 jaren zijn enige onderzoeken gedaan teneinde het adsorptieproces van Al-ionen aan kleimineralen kwantitatief te beschrijven. Hieruit blijkt echter dat veelal onvoldoende rekening is gehouden met de gecompliceerde hydrolyse- en polymerisatie-eigenschappen van Al-ionen in waterige oplossingen, zodat waarschijnlijk voor de meeste berekende omwisselconstanten geldt dat zij geen betrekking hebben op de in werkelijkheid plaatsvindende omwisselreacties.

In deze studie is de adsorptie van Al-ionen aan Na- en Ca-montmorilloniet onderzocht onder omstandigheden waarbij de aard van de aanwezige Al-ionen is te berekenen en door metingen vast te stellen. Daartoe is voorafgaande aan de metingen een uitvoerige literatuurstudie gewijd aan de hydrolyse- en polymerisatie-eigenschappen van Al-ionen in een waterige oplossing. Uit deze studie bleek dat alleen de eerste hydrolyseconstante van het Al^{3+} -ion ($\text{p}K_{11} = 5,0$) goed bekend is, en dat de evenwichtsconstanten van de verder optredende hydrolyse- en polymerisatie-reacties onvoldoende bekend zijn om er redelijk betrouwbare berekeningen op te baseren. Daarom leek het gewenst de metingen te beginnen onder (en voorlopig te beperken tot) omstandigheden waarin alleen de eerste hydrolyseconstante een rol speelt. Als standaardomstandigheden werden de adsorptie-isothermen van Al^{3+} -ionen aan Na- resp. Ca-montmorilloniet gemeten bij pH 3,5 en een zoutniveau van 0,01–0,05 *N*. Onder deze omstandigheden zijn relatief weinig H-ionen aanwezig en kan het systeem als een dipartiele systeem behandeld worden.

De thermodynamische omwisselconstanten (K) van de omwisselreacties zijn berekend volgens het model van Kielland (1935) en Gaines & Thomas (1952). Een beperking van de thermodynamische beschrijving is dat niet wordt aangegeven hoe de invloed die de zoutconcentratie heeft op de adsorptie-isothermen, wordt doorberekend in de thermodynamische omwisselconstanten. Weliswaar geven Gaines & Thomas (1952) een term (de zgn. waterterm) voor dit effect aan, maar de fysische betekenis en dus ook de wijze waarop deze term te kwantificeren is wordt niet aangegeven. Daarom

werd een gedetailleerde studie van deze waterterm uitgevoerd om vast te stellen in welke mate de omwisselconstanten zoutafhankelijk zijn. Het resultaat hiervan is dat de waterterm gelijk te stellen is aan het anion-vrije volume van de kleisuspensie welk volume te kwantificeren is door berekening van de negatieve adsorptie van anionen. Deze berekening is uitgevoerd voor de mono-trivalente (Na-Al) alsmede de di-trivalente (Ca-Al) omwisselreacties. Hierbij blijkt dat de waterterm, ofwel de invloed van de zoutconcentratie, op de Ca-Al omwisseling slechts zeer gering is terwijl deze bij de Na-Al omwisseling van beduidende betekenis is.

Daarnaast is in beperkte mate aandacht besteed aan het pH-effect door de metingen uit te voeren bij pH 3,5 en pH 5,0. Teneinde na te gaan of naast de 'normale' electrostatische effecten andere eigenschappen van de Al-ionen van bijzondere invloed zijn op de adsorptie-isothermen zijn de adsorptiemetingen herhaald met het niet hydrolyserend La^{3+} -ion. Teneinde mogelijk specifieke effecten van het montmorilloniet vast te stellen werd een gedeelte van de Al- en La-adsorptiemetingen herhaald waarbij als adsorbens hars gebruikt werd.

Uit de verwerking van de gemeten adsorptie-isothermen blijkt dat onder de heersende proefomstandigheden inderdaad (behalve bij de adsorptie aan Ca-montmorilloniet en Ca-hars bij pH 5,0) Al^{3+} -ionen geadsorbeerd zijn zodat omwisselconstanten berekend kunnen worden. Uit de berekening van de thermodynamische omwisselconstanten blijkt dat de afhankelijkheid van de zoutconcentratie inderdaad kwalitatief overeenkomt met de waarde van de berekende watertermen. D.w.z. de Ca-Al metingen zijn slechts weinig afhankelijk van de zoutconcentratie terwijl bij de Na-Al omwisseling de zoutconcentratie een grote rol speelt. Ook kwantitatief corrigeert de waterterm de invloed van de zoutconcentratie in belangrijke mate alhoewel niet volledig.

Zowel aan de Na- als aan Ca-montmorilloniet wordt Al^{3+} sterk preferent geadsorbeerd boven het concurrerende kation. Voor de Ca-Al omwisseling werd een $\ln K$ berekend van 0,2-0,3 per meq klei terwijl bij de Na-Al omwisseling $\ln K$ varieerde van -0,4 bij 0,01 *N* tot $\pm 0,1$ bij 0,05 *N* en 0,1 *N*.

Uit het verloop van $\ln K_N$ en de activiteitscoëfficiënten van de geadsorbeerde fasen als functie van de Al-bezetting blijkt, dat de Al^{3+} -preferentie toeneemt bij toenemende Al-bezetting hetgeen hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt wordt door een toenemende plaatcondensatie bij toename van de Al-bezetting.

Voorzover de invloed van de pH is nagegaan kan worden geconcludeerd dat verhogingen van de pH tot pH 5,0 op de adsorptie-isotherm van Al aan Na-montmorilloniet geen significante invloed heeft. Bij de Ca-montmorilloniet wordt echter bij pH 5,0 Al samen met Ca waarschijnlijk in Al-Ca-OH-Cl-complexen gebonden.

Vergelijking van de adsorptie van Al^{3+} -ionen met La^{3+} -ionen aan montmorilloniet en vergelijking van de adsorptie van deze ionen aan montmorilloniet met de adsorptie ervan aan hars leidt tot de conclusie dat de adsorptie van Al^{3+} aan montmorilloniet normaal in het patroon past van de electrostatische adsorptie zonder duidelijk aanwijsbare 'specifieke' adsorptie.

De hydrolysegraad van Al^{3+} -ionen in aanwezigheid van kleimineralen is ook be-

studeerd. Dit probleem is ten nauwste verbonden met de adsorptie van Al-ionen aan klei omdat de invloed van de kleimineralen op de hydrolysegraad rechtstreeks van betekenis is op de eigenschappen van de geadsorbeerde Al-ionen. In de literatuur bestaat geen overeenstemming wat betreft de invloed die kleimineralen hebben op de hydrolysegraad van Al-ionen. Sommige auteurs concluderen dat de klei de hydrolysegraad onderdrukt, anderen menen daarentegen dat de hydrolysegraad o.i.v. de klei verhoogd wordt. Geen van de auteurs kan echter alle waargenomen eigenschappen van de geadsorbeerde Al-ionen verklaren.

In deze studie is een hypothese ontwikkeld die de tegenstelling in de literatuur oplost en alle waargenomen verschijnselen verklaart en bovendien door uitgevoerde experimenten wordt bevestigd. In het kort wordt in deze hypothese gesteld dat als gevolg van de selectieve adsorptie van de Al^{3+} -ionen en de hydrolyseprodukten de hydrolysegraad in de adsorptiefase hoger en in de bulkoplossing lager is dan bij eenzelfde (hoge resp. lage) concentratie bij afwezigheid van de selectieve adsorbens het geval zou zijn. M.a.w. in de adsorptiefase is een hoge Al-concentratie, waaraan H^+ -ionen onttrokken zijn, terwijl in de bulkoplossing een aangezuurde Al-oplossing aanwezig is. Extractie levert dus steeds Al^{3+} in de bulkoplossing terwijl in de adsorptiefase bij herhaalde extracties in toenemende mate H^+ -ionen onttrokken worden, wat leidt tot toenemende polymerisatie en irreversibele adsorptie. Ook de andere eigenschappen zoals de gevarieerde H/Al-extractie als functie van de zoutconcentratie van het extract etc. zijn met deze hypothese te verklaren.

Tot slot van deze studie wordt nog in het kort ingegaan op de invloed van de geadsorbeerde Al-ionen op enige eigenschappen van de bodem, zoals de CEC, de titratiecurve en de stabiliteit van kleimineraalaggregaten.

Summary

Adsorption of aluminium ions on the clay mineral montmorillonite

After almost 50 years of discussion, it was widely accepted in the fifties that Al^{3+} attach themselves to soil particles just like other cations. It was recognized that important properties of soil as the cation-exchange-capacity (CEC), the titration curve and the stability of clay mineral aggregates could be considerably influenced by the adsorbed Al^{3+} . For a quantitative analysis of the effects of these ions, it is necessary to know the adsorbed Al species and also the process of adsorption. Since information on these aspects was incomplete, the adsorption of Al^{3+} onto clay minerals (montmorillonite) was chosen as the subject of this study.

During the last 10 years, some work has been done on the adsorption of Al^{3+} in which attempts were made to describe this process quantitatively by studying the exchange equilibria of Al^{3+} with other cations. Often in these studies, however, insufficient account was taken of the complicated hydrolysis and polymerization properties of Al^{3+} in aqueous solutions, so that most calculated exchange constants probably do not relate to the exchange reactions actually taking place. Only Coulter & Talibudeen (1968) calculated exchange constants varying with respect to the charge density of the adsorber. According to other studies the exchange constants were not influenced by the charge density of the adsorber. According to literature, the salt concentration in the exchange of Al^{3+} for Na^+ and Ca^{2+} does not have an effect on the calculated exchange constants.

Since the results in the literature are unsatisfactory, the adsorption of Al^{3+} on Na^+ - and Ca^{2+} -montmorillonite was studied under conditions in which the Al-species present could be calculated and established by measurements. Before measurements were taken, literature on the hydrolysis and polymerization properties of Al^{3+} in an aqueous solution was studied in detail. Only the first hydrolysis constant of the Al^{3+} ($\text{p}K_{11} = 5.0$) had been accurately determined. The equilibrium constants of the further hydrolysis and polymerization reactions could not be used for reliable calculations. Therefore, it seemed advisable to start measurements under conditions in which only the first hydrolysis constant was important. Under standard conditions the adsorption isotherms of Al^{3+} onto Na- and Ca-montmorillonite, were measured at pH 3.5 and at a concentration of 0.01–0.05 *N*. Under these conditions the number of H^+ is hardly important and the system can be treated as a 'diparticle' system.

As for the analysis of the adsorption measurements, an attempt was made to calculate the thermodynamic exchange constants (*K*) of the exchange reactions. For this the model of Kielland (1935) and Gaines & Thomas (1952) was used. The thermodynamic description was restricted because there was no indication of how the effect

of the salt concentration on the adsorption isotherm could be included in the thermodynamic exchange constants. Gaines & Thomas (1952) used a factor (the water factor) for this effect, but the physical meaning and the way in which this factor could be quantitatively analysed were not indicated. A detailed study was made of this water factor to establish to what extent the exchange constants were salt dependent. It was found that the water factor can be considered equal to the anion-free volume of the clay suspension and that this volume can be quantified by calculating the negative adsorption of anions. This calculation was carried out for the monovalent-trivalent (Na-Al) and the divalent-trivalent (Ca-Al) exchange reaction. The water factor or the effect of the salt concentration on the Ca-Al exchange was very small, but it was of considerable importance in the Na-Al exchange.

In addition the effect of pH was considered by taking measurement at the pH values 3.5 and 5.0. To see if properties of Al^{3+} had a special effect on the adsorption isotherms the adsorption measurements were repeated with the non-hydrolysing La^{3+} -ion. Then to establish any specific effects of the montmorillonite some of the Al and La measurements were repeated with resin as an adsorbent.

In analysing the measured adsorption isotherms, in which the concentration of adsorbed mmols as well as the meq Al were determined, it was found that except for adsorption onto Ca-montmorillonite and Ca-resin at pH 5.0, Al^{3+} were adsorbed. From the calculation of the thermodynamic exchange constants it appeared that the dependence on the salt concentration corresponded qualitatively with the value of the calculated water factors. This implies that the Ca-Al measurements are almost independent of the salt concentration, whereas in the Na-Al exchange the salt concentration is important. Quantitatively the calculated water factor corrects the effect of the salt concentration to a great extent, but not completely.

Al^{3+} were adsorbed onto Na and Ca montmorillonite rather than the competing cations. For the $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$ exchange $\ln K$ was 0.2–0.3 per meq clay, whereas for the $\text{Na} \rightarrow \text{Al}$ exchange $\ln K$ ranged from -0.4 at 0.01 N till ± 0.1 at 0.05 N and 0.1 N . From the trend in the $\ln K_N$ (K_N is the exchange constant not corrected for the activity coefficients of the adsorbed phases) and the activity coefficients of the adsorbed phases as a function of the proportion of adsorption sites filled by Al, Al^{3+} preference increases as Al adsorption increases, probably because of increasing plate condensation as Al adsorption increases.

Raising the pH to pH 5.0 did not have a significant effect on the adsorption of Al^{3+} onto Na montmorillonite. However, in the Ca montmorillonite at pH 5.0, Al^{3+} together with Ca^{2+} were probably fixed in Al-Ca-OH-Cl complexes.

Comparison of Al^{3+} and La^{3+} adsorption onto montmorillonite showed that La^{3+} are adsorbed with some preference to Al^{3+} . A comparison of adsorption of La^{3+} and Al^{3+} onto montmorillonite and onto resin showed that montmorillonite did not fix the trivalent ions in a specific way.

Conclusion: the adsorption of Al^{3+} onto montmorillonite fits into the pattern of electrostatic adsorption.

The degree of hydrolysis of Al^{3+} in the presence of clay minerals was also studied.

This problem is closely related to the adsorption of Al^{3+} onto clay, because the effect of clay minerals on the degree of hydrolysis is of direct importance to the properties of the adsorbed Al^{3+} . In literature there is no agreement about the effect of clay minerals on the degree of hydrolysis of Al^{3+} . Some authors concluded that clay suppressed the degree of hydrolysis, others thought that there was an increased degree of hydrolysis under the influence of clay. None of the authors, however, could explain all the properties of the adsorbed aluminium ions.

Thus a hypothesis was developed that resolved the contradictions in the literature and explained all the observed phenomena. Moreover this hypothesis was confirmed by experimental results. It states that as a result of the selective adsorption of Al^{3+} and the hydrolysis products, the degree of hydrolysis is higher in the adsorption-phase than at a similar (high) concentration without a selective adsorbent, whereas in the bulk solution the degree of hydrolysis is lower than at a similar (low) concentration without a selective adsorbent. In other words, in the adsorption phase there is a high concentration of aluminium from which H^+ are removed, whereas in the bulk solution there is an acidified Al solution. Extraction, therefore, always gives Al^{3+} in the bulk solution, whereas in the adsorption phase with repeated extractions more and more H^+ are removed, so that polymerization and irreversible adsorption increase.

Other properties, such as varied molar ratio H/Al in the extracts as a function of the salt concentration of the extract fit also in this hypothesis.

Finally this study briefly touches upon the effect of the adsorbed Al^{3+} on some soil properties, such as CEC, titration curve and the stability of clay mineral aggregates.

Literatuur

- Aldrich, D. G. & J. R. Buchanan, 1958. Anomalies in techniques for preparing H-bentonites. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 22: 281.
- Bascomb, C. L., 1964. Rapid method for the determination of cation-exchange capacity of calcareous and non-calcareous soils. *J. Sci. of Fd. Agric.* 15: 821.
- Biedermann, G. & L. Ciavatta, 1961. Studies on the hydrolysis of metal ions. Part. 35. The hydrolysis of the Lanthanum ion La^{3+} . *Acta Chem. Scand.* 15: II.
- Bjerrum N., 1907. Studien über Chromichlorid. *Z. phys. Chem.* 59: 336.
- Bjerrum, J., G. Schwarzenbach & L. G. Sillén, 1964. Stability constants of Metal Ion Complexes. The Chemical Society, London.
- Bladel, R. van., 1966. Thermodynamique et themochimie de l'échange du potassium par les cations alcalins et alcalino-terreux dans les argilles. Thesis, Université Catholique de Louvain.
- Blaedel, W. J. & J. J. Panos, 1950. Titration of nitric acid in solution of aluminum nitrates. *Anal. Chem.* 22: 910.
- Bolt, G. H., 1955. Ion adsorption by clays. *Soil Sci.* 79: 267.
- Bolt, G. H., 1960. Cations in relation to clay surfaces. *Trans. 7th int. Congr. Soil Sci. Madison, Wisc. U.S.A.* II: 321.
- Bolt, G. H., 1967. Cation-exchange equations used in soil sciences - A review. *Neth. J. agric. Sci.* 15: 81.
- Bolt, G. H. & A. L. Page, 1965. Ion-exchange equations based on the double layer theory. *Soil Sci.* 99: 357.
- Bolt, G. H. & C. J. G. Winkelmolen, 1968. Calculation of the standard free energy of cation exchange in clay systems. *Israel J. Chem.* 6: 175.
- Brønsted, J. N. & K. Volqvartz, 1928. Über die Säuredissociation von Aquoionen II. *Z. phys. Chem.* 134: 97.
- Brosset, C., 1952. On the reactions of the aluminium ion with water. *Acta Chem. Scan.* 611: 910.
- Brosset, C., G. Biedermann & L. G. Sillén, 1954. Studies on the hydrolysis of metal ions XI. The aluminum ion Al^{3+} . *Acta Chem. Scan.* 8: 1917.
- Bruno, G. A. & J. E. Christian, 1961. Determination of carbon 14 in aqueous bicarbonate solutions by liquid scintillation techniques. *Anal. Chem.* 33: 1216.
- Chen, D., 1965. Ion exchange equilibria in clays. *Can. J. Soil Sci.* 45: 177.
- Chernov, V. A., 1947. The nature of soil acidity. Academy of Sciences, USSR.
- Clark, J. S., 1964. Aluminum and iron fixation in relation to exchangeable hydrogen in soils. *Soil Sci.* 98: 302.
- Clark, J. S. & R. C. Turner, 1965. Extraction of Exchangeable Cations and Distribution Constants for Ion Exchange. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 29: 271.
- Coleman, N. T. & D. Craig, 1961. The Spontaneous alteration of hydrogen clay. *Soil Sci.* 91: 14.
- Coleman, N. T. & M. E. Haward, 1953. The heats of neutralisation of acid clays and cation exchange resins. *J. Am. Chem. Soc.* 75: 6045.
- Coleman, N. T. & G. W. Thomas, 1964. Buffer Curves of Acid Clays as affected by the presence of Ferric Iron and Aluminum. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 28: 187.
- Coleman, N. T. & G. W. Thomas, 1967. The basic chemistry of soil acidity. *Agronomy* 12: 1-41.
- Coleman, N. T., S. B. Weed & R. J. McCracken, 1959. Cation-exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 23: 146.
- Coleman, N. T., G. W. Thomas, F. H. Le Roux & G. Bredell, 1964. Salt-exchangeable and titratable acidity in bentonite-sesquioxide mixtures. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 28: 35.
- Coulter, B. S., 1969. The chemistry of hydrogen and aluminium ions in soils, clay minerals and resins. *Soils Fert.* 32: 215.

- Coulter, B. S. & O. Talibudeen, 1968. Calcium aluminium exchange equilibria in clay minerals and acid soils. *J. Soil Sci.* 19: 237.
- Couwelaert, F., 1968. De amorfie hydraten, hydroxyden en oxyden van aluminium: polykondensatie en structuren der gelen en overgangsvormen. Ph.D., Thesis, Katholieke Univ. van Leuven.
- Denham, H. G., 1908. The electrometric Determination of the hydrolysis of Salts. *J. Chem. Soc.* 93: 41.
- Denk, G. & L. Bauer, 1952. Über die Bildung basischer Salze beim Auflösen von Aluminium in Salzsäure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 267: 89.
- Dixon, J. B. & H. L. Jackson, 1962. Properties of intergradient chlorite-expandable layer silicates of soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 26: 358.
- Eeckman, J. P. & H. Landelout, 1961. Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspensions. *Kolloidzeitschrift* 178: 99.
- Fancherre, J., 1954. Sur la constitution des ions basiques métalliques. *Bull. Soc. chim. Fr.* 21: 253.
- Frink, C. R., 1960. Reactions of the aluminum ion in aqueous solutions and clay suspensions. Ph.D. Thesis, Univ. of Cornell.
- Frink, C. R., 1965. Characteristics of aluminum interlayers in soil clays. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 29: 379.
- Frink, C. L. & M. Peech, 1963. Hydrolysis and exchange reactions of the aluminum ion in hectorite and montmorillonite suspensions. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 27: 527.
- Frysingher, G. R. & H. C. Thomas, 1960. Adsorption studies on clay minerals: VII. Yttrium-cesium and cerium(III)-cesium on montmorillonite. *J. phys. Chem.* 64: 224.
- Gaines, G. L. & H. C. Thomas, 1953. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21: 714.
- Gaines, G. L. & H. C. Thomas, 1955. Adsorption studies on clay minerals. V. Montmorillonite cesium-strontium at several temperatures. *J. Chem. Phys.* 23: 2322.
- Garrels, R. M. & C. L. Christ, 1965. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Harper & Row, New York.
- Gastuche, M. C. & A. Herbillon, 1962. Etudes des gels d'alumine. Cristallisation en milieu désolé. *Bull. Soc. chim. Fr.*: 1404.
- Geloso, M. & J. Faucherre, 1948. Sur l'hydrolyse du nitrate de plomb. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* 227: 200.
- Gilbert, M. & H. Landelout, 1965. Exchange properties of hydrogen ions in clays. *Soil Sci.* 100: 117.
- Haan, F. A. M. de, 1965. The interaction of certain inorganic anions with clays and soils. Ph.D. Thesis, Landbouwhogeschool Wageningen. *Agric. Res. Reps* 655.
- Haward, M. E. & N. T. Coleman, 1954. Some properties of H- and Al-clays and exchange resins. *Soil Sci.* 78: 181.
- Heddeson, M. R., E. O. McLean & N. Holowaychuk, 1960. Aluminum in soils: IV. The Role of Aluminum in Soil acidity. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 24: 91.
- Hsu, P. H. & C. I. Rich, 1960. Aluminum fixation in a Synthetic Cation Exchanger. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 24: 21.
- Hsu, P. H., 1964. Fixation of hydroxy-aluminum polymers by montmorillonite. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 28: 763.
- Hsu, P. H. & T. F. Bates, 1964. Fixation of Hydroxy-Aluminum Polymers by Vermiculite. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 28: 763.
- Jackson, M. L., 1958. *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall, Inc., Engelwood Cliffs, New Jersey.
- Jackson, M. L., 1960. Structural role of H_3O^+ in layer silicates during soil genesis. *Trans. 7th int. Congr. Soc. Soil Sci. Madison* II: 445.
- Jackson, M. L., 1962. Interlayering of expandable layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays Clay Miner.* 11: 29.
- Jackson, M. L., 1963. Aluminum bounding in Soils. A unifying principle in soil science. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 27: 1.
- Jahr, K. F. & H. Brechlin, 1952. Über kryoskopische Ionengewichtsbestimmungen mit Hilfe des Eutektikums Eis-Kaliumnitrat in Lösungen basischer Aluminiumnitrate. *Z. anorg. Chem.* 270: 257.
- Jander, G. & K. F. Jahr, 1936. Neuere Anschauungen über die Hydrolyse anorganischer Salze und die Chemie der hochmolekularen Hydrolyseprodukte. *Kolloid-Beihfte* 43: 295.
- Jenny, H., 1961. Reflection on the Soil Acidity Merry-Go-Round. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 25: 428.
- Kaddah M. T. & N. T. Coleman, 1967. Salt displacement and titration of $AlCl_3$ -treated trioctahedral vermiculites. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 31: 328.
- Kappen, H., 1916. Studies of acidic mineral soils from the neighborhood of Jena. *Landw. VersStn.*

- Kappen, H., 1930. Die Bodemazidität.
- Kelley, W. P. & S. M. Brown, 1926. Ion exchange in relation to soil acidity. *Soil Sci.* 21: 289.
- Kenttämää, J., 1955. The hydrolysis of Aluminium chloride. *Suomal. Tiederkat. Toim, Sarja A.* 2. *Chemica* 67: 1.
- Kenttämää, J., 1956. The effect of electrolytes on the primary hydrolysis equilibrium of aluminium chloride and aluminium perchlorate.
- Kerr, G. T., R. H. Zimmermann, H. A. Fox & F. H. Wells, 1955. Degradation of hectorite by hydrogen ions. *Clays Clay Miner.* 4: 322.
- Kielland, J., 1935. Thermodynamics of base-exchange equilibria of some different kinds of clays. *J. Cos. Chem. Ind.* 54: 232.
- Klages, M. G. & J. L. White, 1957. A chlorite-like mineral in Indiana soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 21: 16.
- Kohlschütter, H. W. & P. Hantelmann, 1941. Basische Aluminiumchloride. *Z. anorg. allg. Chem.* 248: 319.
- Kolthoff, I. M. & E. B. Sandell, 1952. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 3rd Ed. The MacMillan Co, New York.
- Krupsky, N. K., A. M. Alexandrowa & J. W. Gorban, 1964. Über die Natur der Austauschazidität der Böden. *Trans. 8th int. Congr. Soil Sci. Bucharest, Romania.* IV: 99.
- Kubota, H., 1956. Properties and Volumetric determination of aluminum ion. Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin.
- Kullgren, C., 1913. Über die Hydrolyse einiger anorganischer Salze. *Z. phys. Chem.* 85: 466.
- Lagerwerff, J. v. & G. H. Bolt, 1959. Theoretical and experimental analysis of Gapon's equation for ion exchange. *Soil Sci.* 87: 217.
- Laudelout, H., R. van Bladel, G. H. Bolt & A. L. Page, 1968. Thermodynamics of heterovalent cation exchange reactions in a montmorillonite clay. *Trans. Faraday Soc.* No 546; 64: 1477.
- Ley, H., 1899. Studien über die hydrolytische Dissociation der Salzlösungen. *Z. phys. Chem.* 30: 193.
- Lin, C. & N. T. Coleman, 1960. The measurement of exchangeable Al in soils and clays. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 24: 444.
- Lindsay, W. L., 1956. The role of aluminum in the fixation of phosphate by soils. Ph.D. Thesis, Cornell University, Ithaca, New York.
- Lindsay, W. L., M. Peech & J. S. Clark, 1959. Determination of aluminum ion activity in soil extracts. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 23: 266.
- Loven, A. W. & H. C. Thomas, 1965. Adsorption studies on clay minerals: IV. Ion-exchange properties of natural and thermally altered montmorillonite. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 29: 250.
- Low, P. F., 1955. The role of aluminum in the titration of bentonite. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 19: 135.
- Marboe, E. C. & S. Bentur, 1961. A new interpretation of the aging of aluminum hydroxide gel. *Silic. ind.* 9: 1.
- Martin, H. & H. Laudelout, 1963. Thermodynamique de l'échange des cations alcalins dans les argiles. *Chim. phys.* 60: 1086.
- Matijević, E. & B. Tézak, 1953. Detection of polynuclear complex aluminum ions. *J. phys. Chem.* 57: 951.
- McLean, E. O., M. R. Heddleson & G. J. Post, 1959. Aluminum in soils: III. A comparison of extraction methods in soils and clays. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 23: 289.
- McLean, E. O., W. R. Hourigan, H. E. Shoemaker & D. R. Bhumbra, 1964. Aluminum in soils. Forms of aluminum as a cause of soil acidity and a complication in its measurements. *Soil Sci.* 97: 119.
- Moort, J. E. van, C. R. De Kimpe, A. J. Herbillon & J. J. Fripiat, 1966. Néosynthèse d'un interstratifié chlorite-montmorillonite à partir des produits d'altération de la montmorillonite. *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.* 89: 89.
- Mukherjee, J. H., B. Chatterjee & B. M. Banerjee, 1947. Liberation of H^+ , Al^{3+} and Fe^{3+} ions from hydrogen clays by neutral salts. *J. Colloid Sci.* 2: 247.
- Nye, P., D. Graig, N. T. Coleman & J. L. Ragland, 1961. Ion exchange equilibria involving aluminum. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 25: 14.
- Packham, R. F., 1965. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolizing salts. *J. Colloid Sci.* 20: 81.
- Page, A. L., F. F. Peterson & J. P. Martin, 1965. Acidic properties of soils as influenced by their mineralogical characteristics. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 29: 246.

- Paver, H. & C. E. Marshall, 1934. The role of aluminum in the reactions of the clays. *J. Soc. Chem. Ind.* 53: 750.
- Pepkowitz, L. P., W. W. Sabol & D. Dutina, 1952. Determination of free acid in the presence of hydrolyzable ions. *Anal. Chem.* 24: 1956.
- Pratt, P. F., 1961. Effect of pH on the cation-exchange capacity of surface soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 25: 96.
- Pratt, P. F. & N. Holowaychuk, 1954. A comparison of Ammonium Acetate, Barium Acetate, and buffered Barium Chloride Methods of determining Cation Exchange Capacity. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 18: 365.
- Pratt, P. F., L. D. Whittig & B. L. Grover, 1962. Effect of pH on the sodium-calcium exchange equilibria in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 26: 227.
- Ragland, J. L. & N. T. Coleman, 1960. The hydrolysis of aluminum salts in clay and soil systems. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 24: 457.
- Raupach, M., 1957. Investigations into the nature of soil pH. *Soil Publ. C.S.I.R.O. Aust.* 9.
- Rich, C. I., 1960. Aluminum interlayers of vermiculite. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 24: 26.
- Rich, C. I. & S. S. Obenshain, 1955. Chemical and clay mineral properties of a Red-Yellow Podzolic soil derived from muscovite schist. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 19: 334.
- Rolfe, A. C., F. R. Russel & N. T. Wilkinson, 1951. The colorimetric determination of aluminum in water using ammonium aurintricarboxylate. *J. appl. Chem., London* 1: 170.
- Ruff, J. K., 1959. Light-scattering of aqueous aluminum nitrate and gallium perchlorate solutions. Ph.D., Thesis, Univ. of North Carolina.
- Ruff, J. J. & S. J. Tyree, 1958. Light-scattering studies on aqueous aluminum nitrate solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 80: 1523.
- Sandell, E. B., 1950. Colorimetric determination of traces of metals. 2nd. Ed. Interscience Publ., Inc., New York.
- Sawhney, B. L., M. L. Jackson & R. B. Corey, 1959. Cation-exchange capacity determination of soils as influenced by cation species. *Soil Sci.* 87: 243.
- Scherrer, J. A. & W. D. Mogerman, 1938. Improved method for determination of aluminum in certain non-ferrous materials by use of ammonium aurintricarboxylate. *J. Res. natn. Bur. Stand.* 21: 105.
- Schofield, R. K., 1949. Effect of pH on electric charges by clay particles. *J. Soil Sci.* 1: 1.
- Schofield, R. K. & A. W. Taylor, 1954. The hydrolysis of Aluminium Salt Solutions. *J. Chem. Soc.* 1954 (IV): 4445.
- Schofield, R. K. & A. W. Taylor, 1955. The measurement of soil pH. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 19: 164.
- Schuffelen, A. C. & G. H. Bolt, 1958. Ion equilibria in soils. *Vortragsveröffentlichungen der Zweiten und Vierten Kommission der I.B.G., II*, 131.
- Schuit, G. C. A., 1966. Hydratatie en hydrolyse I. *Chem. Weekbl.* 62: 277.
- Schwertmann, U. & M. L. Jackson, 1963. Hydrogen-aluminium clays: A third buffer range appearing in potentiometric titration. *Sci.* 139: 1052.
- Schwertmann, U. & M. L. Jackson, 1964. Influence of hydroxy-aluminum ions on pH titration curves of hydronium-aluminium clays. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 28: 179.
- Shainberg, I. & J. E. Dawson, 1967. Titration of H-clay suspension with salt solutions. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 31: 619.
- Shen, M. J. & C. F. Rich, 1962. Aluminum fixation in montmorillonite. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 26: 33.
- Sillén, L. G., 1959. Quantitative studies of hydrolytic equilibria. *Revs, London* 13: 146.
- Skeen, J. B. & M. E. Summer, 1965. Measurement of exchangeable Al in acid soils. *Nature* 208: 712.
- Slaughter, M. & I. H. Milne, 1960. The formation of chlorite like structures from montmorillonite. *Clays Clay Miner., 7th conf.* 114.
- Szabó, Z. G., L. J. Csányi & M. Kávai, 1955. Bestimmung der Löslichkeitsprodukte von Metall-hydroxyniederschlägen. *Z. anal. Chem.* 146: 401.
- Thomas, G. W., 1960. Forms of Aluminum in cation exchangers. *Trans. 7th. intn. Congre. Soil Sci. Madison, Wisc., U.S.A.* II: 364.
- Treadwell, W. D. & J. E. Boner, 1934. Formation and solution of Al and Be hydroxyides. *Helv. chim. Acta* 17: 774.
- Treadwell, W. D. & M. Zürcher, 1932. Analysis of solutions of basic aluminium chloride. *Helv. chim. Acta* 15: 980.

- Turner, R. C., 1956. Some properties of aluminum hydroxyde precipitated in the presence of clays. *Can. J. Soil Sci.* 45: 331.
- Turner, R. C., 1965. A study of the lime potential: 5. Significance of the lime potential in aqueous acid clay suspensions. *Soil Sci.* 100: 14.
- Turner, R. C. & J. S. Clark, 1965. Lime potential and degree of base saturation of soils. *Soil Sci.* 99: 194.
- Turner, R. C. & W. E. Nichol, 1962. A study of the lime potential: 1. Conditions for the lime potential to be independent of salt concentration in aqueous suspensions of negatively charged clays. *Soil Sci.* 93: 374.
- Turner, R. C. & W. E. Nichol, 1962. A study of the lime potential: 2. Relation between lime potential and % base saturation of neg.-charged clays in aqueous salt solutions. *Soil Sci.* 94: 58.
- Turner, R. C., W. E. Nichol & J. E. Brydon, 1963. A study of the lime potential: 3. Concerning reactions responsible for the magnitude of the lime potential. *Soil Sci.* 95: 186.
- Volk, V. V. & M. L. Jackson, 1964. Inorganic pH-dependent cation-exchange charge of soils, clays, and clay minerals. *Clays Clay Miner.* 12: 285.
- Warkentin, B. P., 1957. Conductometric titration of acid montmorillonite suspensions. *Kolloid Z.* 153: 44.
- Wilson, B. D. 1928. Exchangeable cations in soils as determined by means of normal NH_4Cl and electrodialysis. *Soil Sci.* 26: 407.
- Wilson, B. D., 1929. Extraction of adsorbed cations from soil by electrodialysis. *Soil Sci.* 28: 411.
- Wood, J. K., 1908. Amphoteric Metallic Hydroxides. Part I. *J. Chem. Soc.* 93: 411.
- Yuan, T. L., 1960. Soil acidity and aluminum status as effected by some neutral salts. *Trans. 7th. intn. Congr. Soil Sci. Soc., Madison, Wisc., U.S.A., II: 152.*
- Yuan, T. L., 1963. Some relationships among hydrogen aluminum and pH in solution and soil systems. *Soil Sci.* 95: 155.

Appendix

Tabel 16. De adsorptie van Al- c.q. La-ionen aan Na-montmorilloniet.

Table 16. The adsorption of aluminium ions and lanthanum ions onto sodium montmorillonite.

NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
102	NA-LA	0.05N	5.0	108	NA-LA	0.01N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
372	.062	.0001	.953	332	.063	.0000	.300
374	.124	.0002	.959	336	.121	.0000	.799
376	.183	.0003	1.018	340	.183	.0001	.214
378	.190	.0003	1.042	344	.188	.0000	.542
380	.283	.0004	1.176	348	.289	.0001	.447
382	.386	.0005	1.339	352	.374	.0001	.817
384	.514	.0007	1.564	356	.524	.0001	1.125
386	.699	.0015	1.887	360	.658	.0002	1.352
388	.885	.0070	2.389	364	.866	.0018	1.563
390	.961	.0188	3.153				
NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
104	NA-LA	0.01N	5.0	110	NA-LA	0.1N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
373	.061	.0000	.135	330	.056	.0003	.914
375	.123	.0000	.974	334	.113	.0007	.947
377	.184	.0000	.733	338	.174	.0009	1.041
379	.192	.0000	.497	342	.177	.0009	1.091
381	.289	.0001	.681	346	.275	.0013	1.233
383	.368	.0001	.843	350	.356	.0016	1.383
385	.532	.0001	1.234	354	.504	.0024	1.614
387	.692	.0002	1.421	358	.652	.0052	1.789
389	.877	.0009	1.847	362	.767	.0123	1.973
				366	.861	.0246	2.267
NR	REACTIE	CE	PH	369	.905	.0339	2.528
106	NA-LA	0.05N	3.5				
	Q/Q0	C/CE	LNKN	NR	REACTIE	CE	PH
331	.058	.0001	.879	112	NA-LA	0.005N	3.5
335	.116	.0002	.883		Q/Q0	C/CE	LNKN
339	.179	.0003	.959	333	.060	.0000	-0.141
343	.187	.0003	1.001	337	.121	.0000	.157
347	.267	.0004	1.107	341	.178	.0001	-0.121
351	.361	.0006	1.216	345	.175	.0002	-0.498
355	.527	.0009	1.523	353	.384	.0000	.130
359	.704	.0024	1.761	357	.560	.0001	.735
363	.833	.0077	1.989	361	.669	.0020	1.062
367	.944	.0269	2.688	365	.930	.0085	1.233
370	.990	.0509	4.270				

NR	REACTIE	CE	PH
113	NA-AL	0.05N	5.0

	Q/Q0	C/CE	LNKN
438	.076	.0010	-0.251
440	.109	.0004	-0.552
442	.142	.0008	.163
444	.220	.0005	.585
446	.289	.0006	.943
448	.437	.0010	1.186
450	.584	.0020	1.254
452	.690	.0051	1.459
454	.793	.0165	1.571
456	.838	.0402	1.920

NR	REACTIE	CE	PH
114	NA-AL	0.01N	5.0

	Q/Q0	C/CE	LNKN
437	.036	.0047	-2.119
439	.075	.0050	-1.824
441	.108	.0001	-0.244
443	.144	.0010	-0.715
445	.219	.0001	.282
447	.291	.0010	-0.330
449	.437	.0005	.164
451	.595	.0001	1.370
453	.703	.0015	.923
455	.921	.1633	1.472

NR	REACTIE	CE	PH
115	NA-AL	0.05N	3.5

	Q/Q0	C/CE	LNKN
395	.039	.0002	.290
399	.075	.0006	-0.396
403	.109	.0001	.948
411	.218	.0006	.665
415	.286	.0008	.834
419	.430	.0012	1.190
423	.568	.0026	1.405
427	.697	.0073	1.515
431	.778	.0203	1.497
434	.814	.0428	1.785

NR	REACTIE	CE	PH
116	NA-AL	0.01N	3.5

	Q/Q0	C/CE	LNKN
396	.040	.0007	-1.159
400	.080	.0008	-0.933
404	.112	.0001	-0.080
408	.141	.0009	-0.419
412	.219	.0004	-0.098
416	.288	.0005	-0.023
420	.435	.0001	.852
424	.586	.0002	1.046
428	.739	.0032	.995
432	.847	.0372	.981
435	.886	.1022	1.239

NR	REACTIE	CE	PH
117	NA-AL	0.1N	3.5

	Q/Q0	C/CE	LNKN
394	.034	.0005	.571
402	.108	.0010	.819
406	.135	.0012	.422
410	.203	.0015	.967
414	.273	.0018	.834
418	.406	.0030	1.108
422	.532	.0063	1.776
426	.624	.0117	1.330
430	.689	.0210	1.647

NR	REACTIE	CE	PH
118	NA-AL	0.005N	3.5

	Q/Q0	C/CE	LNKN
401	.080	.0004	-1.908
405	.099	.0002	-1.095
409	.147	.0002	-0.794
413	.215	.0008	-1.068
417	.275	.0002	-0.332
421	.415	.0028	-0.937
425	.539	.0002	.267
429	.681	.0020	.052

NR	REACTIE	CE	PH
135	NA-AL	0.01N	3.5

	Q/Q0	C/CE	LNKN
674	.047	.0013	-0.816
675	.071	.0007	-0.792
676	.120	.0005	-0.260
677	.198	.0003	-0.082
678	.294	.0002	.322
679	.390	.0004	.248
680	.538	.0010	.302
681	.692	.0006	.834
682	.851	.0025	.974
683	1.031	.0744	1.068
684	1.072	.1418	1.512

NR	REACTIE	CE	PH
137	NA-AL	0.01N	5.0

	Q/Q0	C/CE	LNKN
685	.047	.0010	-1.094
686	.070	.0008	-0.782
687	.115	.0006	-0.608
688	.195	.0006	-0.324
689	.294	.0083	-0.218
690	.394	.0071	.118
691	.545	.0001	.960
692	.687	.0012	.644
693	.891	.0018	1.316

Tabel 17. De adsorptie van Al- c.q. La-ionen aan Na-hars.

Table 17. The adsorption of aluminium ions and lanthanum ions onto sodium resin.

NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
132	NA-AL	0.1N	3.5	145	NA-LA	0.1N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
123	.200	.0002	1.656	195	.050	.0000	1.976
124	.193	.0002	1.446	200	.095	.0000	1.980
133	.389	.0009	1.616	205	.145	.0000	2.015
134	.385	.0009	1.664	210	.191	.0001	2.010
143	.558	.0029	1.729	215	.287	.0001	2.065
144	.546	.0029	1.574	220	.384	.0002	2.097
153	.701	.0082	1.733	225	.562	.0006	2.216
154	.721	.0058	1.780	230	.736	.0024	2.378
				235	.858	.0110	2.535
				239	.912	.0280	2.703
				242	.941	.0493	2.906
NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
140	NA-AL	0.05N	3.5	146	NA-LA	0.05N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
125	.202	.0000	1.839	196	.050	.0000	1.896
126	.192	.0000	1.776	201	.099	.0000	1.882
135	.387	.0001	1.835	206	.143	.0000	1.850
136	.396	.0002	1.745	211	.192	.0000	1.963
145	.575	.0004	1.881	216	.287	.0000	1.942
155	.765	.0031	1.775	221	.382	.0001	2.032
156	.761	.0029	1.762	226	.560	.0002	2.196
163	.894	.0162	1.747	231	.749	.0006	2.388
164	.898	.0153	1.905	236	.912	.0073	2.665
				240	.970	.0434	3.118
				243	.990	.0919	3.984
NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
141	NA-AL	0.01N	3.5	147	NA-LA	0.01N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
127	.202	.0001	.125	197	.050	.0000	-0.133
128	.192	.0001	.010	202	.100	.0000	.214
137	.389	.0001	.667	207	.150	.0000	.608
138	.398	.0001	.599	212	.199	.0000	.653
147	.582	.0001	1.091	217	.289	.0001	.602
148	.573	.0001	1.042	222	.383	.0001	.891
158	.774	.0005	1.186	227	.566	.0002	.944
165	.965	.0019	1.841	232	.755	.0002	1.595
166	.960	.0024	1.653	237	.900	.1309	.422
NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
142	NA-AL	0.005N	3.5	148	NA-LA	0.005N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
129	.192	.0002	-0.767	198	.049	.0000	-0.231
130	.190	.0010	-1.532	203	.100	.0000	-0.304
139	.400	.0019	-0.910	208	.150	.0001	-0.232
140	.418	.0019	-0.717	213	.199	.0001	-0.410
149	.586	.0002	.347	218	.287	.0001	-0.117
150	.593	.0020	-0.428	223	.381	.0001	.292
159	.973	.4630	1.654	228	.571	.0006	.141
160	.965	.6127	1.517	233	.765	.0001	1.458
167	.982	.0002	2.106	238	.956	.0004	2.717
168	.945	.0037	.932				

Tabel 18. De adsorptie van Al- c.q. La-ionen aan Ca-montmorilloniet.

Table 18. The adsorption of aluminium ions and lanthanum ions onto calcium montmorillonite.

NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
119	CA-LA	0.05N	5.0	122	CA-LA	0.05N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
569	.053	.0035	.579	533	.053	.0035	.594
572	.100	.0074	.560	536	.103	.0083	.526
575	.144	.0149	.446	539	.153	.0113	.570
578	.162	.0123	.598	542	.159	.0136	.562
581	.233	.0020	.596	548	.297	.0296	.591
584	.306	.0299	.586	551	.331	.0418	.540
587	.366	.0337	.669	554	.621	.0532	.751
590	.606	.0429	.772	557	.703	.0780	.811
593	.705	.0803	.768	560	.764	.1446	.756
599	.832	.1878	.849	563	.822	.1980	.841

NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
120	CA-LA	0.01N	5.0	123	CA-LA	0.01N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
570	.064	.0012	.717	534	.068	.0012	.739
573	.131	.0026	.709	537	.127	.0028	.683
576	.196	.0049	.681	540	.202	.0063	.595
579	.207	.0051	.701	543	.200	.0045	.729
582	.315	.0079	.769	546	.310	.0096	.703
585	.412	.0122	.790	549	.413	.0133	.773
588	.479	.0164	.800	555	.585	.0356	.760
591	.618	.0362	.790	558	.720	.0765	.767
594	.720	.0649	.802	561	.798	.1212	.862
597	.801	.1075	.877	564	.839	.0042	.880
600	.879	.1196	1.002				

NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
121	CA-LA	0.005N	5.0	124	CA-LA	0.005N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
571	.072	.0013	.598	535	.068	.0007	.795
574	.130	.0017	.730	538	.131	.0018	.696
577	.203	.0035	.671	541	.195	.0034	.650
580	.212	.0030	.749	544	.187	.0033	.641
583	.317	.0061	.743	547	.195	.0029	.730
586	.241	.0069	.691	550	.189	.0026	.757
592	.790	.0438	.974	553	.629	.0216	.849
595	.698	.0331	.911	556	.787	.0329	1.118
				559	.949	.0832	1.857

NR	REACTIE	CE	PH
125	CA-AL	0.05N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN
704	.103	.0079	.490
706	.169	.0140	.489
708	.276	.0243	.458
710	.394	.0404	.494
712	.478	.0596	.500
714	.548	.0766	.430
720	.817	.1769	.544
722	.872	.2392	.615

NR	REACTIE	CE	PH
129	CA-AL	0.05N	5.0
	Q/Q0	C/CE	
724	.020	.0006	
726	.070	.0004	
728	.140	.0006	
730	.270	.0009	
732	.390	.0006	
734	.590	.0012	
736	.760	.0018	
738	.950	.0056	
742	1.370	.0200	
744	1.550	.0400	

NR	REACTIE	CE	PH
127	CA-AL	0.01N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN
701	.022	.0025	-0.175
703	.069	.0036	.346
705	.140	.0051	.456
707	.240	.0091	.460
709	.380	.0179	.501
711	.569	.0414	.535
713	.729	.0788	.554
715	.878	.1779	.569
717	.908	.2260	.573
719	.972	.2778	.636
721	1.013	.3947	.593
723	1.010	.4979	.681

NR	REACTIE	CE	PH
131	CA-AL	0.01N	5.0
	Q/Q0	C/CE	
725	.020	.0009	
726	.070	.0008	
729	.140	.0008	
731	.240	.0020	
733	.400	.0050	
735	.590	.0100	
737	.760	.0200	
739	.950	.0300	
741	1.000	.0470	
743	1.270	.0600	
745	1.590	.0800	
747	1.800	.1400	

Tabel 19. De adsorptie van Al- c.q. La-ionen aan Ca-hars.

Table 19. The adsorption of aluminium ions and lanthanum ions onto calcium resin.

NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
149	CA-AL	0.05N	3.5	153	CA-AL	0.01N	5.0
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
461	.027	.0037	.650	498	.041	.0010	-0.104
464	.051	.0074	.147	501	.076	.0021	-0.136
470	.097	.0149	.141	504	.119	.0024	-0.119
473	.154	.0143	.272	507	.156	.0027	.348
479	.290	.0048	.147	510	.257	.0041	.355
482	.381	.3311	.565	513	.340	.0072	.421
485	.454	.0957	.291	516	.509	.0173	.413
488	.513	.1275	.258	519	.708	.0159	.663
491	.558	.1571	.245	522	.847	.0207	.729
				525	1.027	.0263	.820
				528	1.177	.0346	.836
NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
150	CA-AL	0.01N	3.5	154	CA-AL	0.005N	5.0
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
462	.038	.0028	.112	502	.078	.0014	.379
465	.074	.0049	.260	505	.120	.0007	.553
468	.114	.0087	.152	511	.259	.0054	.163
471	.150	.0108	.260	514	.254	.0035	.305
474	.246	.0172	.273	517	.512	.0042	.512
477	.327	.0265	.271	523	.830	.0050	.722
480	.480	.0567	.339	526	1.000	.0098	.542
483	.631	.0924	.341	529	1.115	.0047	.821
486	.741	.1360	.502				
489	.799	.1937	.515				
492	.920	.2380	.667				
NR	REACTIE	CE	PH	NR	REACTIE	CE	PH
151	CA-AL	0.005N	3.5	155	CA-LA	0.1N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN		Q/Q0	C/CE	LNKN
463	.038	.0022	.417	245	.045	.0022	.754
466	.079	.0033	.413	250	.087	.0045	.740
469	.120	.0041	.456	255	.107	.0054	.783
472	.156	.0071	.339	260	.139	.0075	.768
478	.338	.0223	.269	265	.211	.0123	.769
481	.535	.0441	.239	270	.263	.0165	.769
484	.646	.0597	.736	275	.359	.0268	.795
487	.763	.1286	.490	280	.425	.0361	.794
490	.854	.1873	.564	280	.425	.0381	.797
493	.914	.2799	.645	284	.502	.0523	.809
				288	.582	.0690	.794
				288	.560	.0703	.798
				291	.619	.0889	.803

NR	REACTIE	CE	PH
156	CA-LA	0.05N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN
246	.054	.0016	.796
251	.108	.0034	.793
256	.132	.0044	.810
261	.167	.0057	.816
266	.251	.0094	.821
271	.325	.0141	.816
276	.456	.0259	.839
276	.418	.0233	.836
281	.565	.0435	.834
281	.538	.0396	.855
285	.628	.0371	.832
289	.741	.0873	.857
289	.704	.0920	.852
292	.765	.1233	.870

NR	REACTIE	CE	PH
157	CA-LA	0.01N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN
247	.043	.0004	.853
252	.087	.0009	.859
257	.130	.0015	.854
262	.172	.0021	.856
267	.250	.0036	.857
272	.332	.0055	.866
277	.485	.0111	.896
282	.644	.0253	.907
286	.881	.0143	.944
290	.876	.1150	.986
293	.916	.1720	1.004

NR	REACTIE	CE	PH
158	CA-LA	0.005N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN
248	.066	.0004	.851
253	.087	.0009	.736
258	.131	.0012	.793
263	.173	.0014	.828
268	.250	.0024	.855
273	.334	.0038	.856
278	.500	.0079	.884
283	.659	.0166	.914
287	.790	.0334	.948

NR	REACTIE	CE	PH
160	CA-LA	0.005N	3.5
	Q/Q0	C/CE	LNKN
607	.405	.0077	.952
610	.739	.0541	1.057
613	.881	.2084	1.541
616	.160	.0013	.884
619	.241	.0021	.939
622	.319	.0032	.944
625	.489	.0084	.946
628	.659	.0169	1.117
631	.763	.0331	1.301

NR	REACTIE	CE	PH
161	CA-LA	0.05N	5.0
	Q/Q0	C/CE	LNKN
650	.138	.0047	.861
653	.207	.0085	.853
656	.270	.0113	.908
659	.394	.0022	.866
662	.493	.0039	.832
665	.571	.0540	.854
668	.628	.0768	.938
671	.690	.1072	.827

NR	REACTIE	CE	PH
162	CA-LA	0.01N	5.0
	Q/Q0	C/CE	LNKN
651	.163	.0019	.918
654	.241	.0034	.915
657	.316	.0052	.919
660	.476	.0012	.880
663	.659	.0273	.962
666	.763	.0508	.979
669	.858	.0962	1.068

NR	REACTIE	CE	PH
163	CA-LA	0.005N	5.0
	Q/Q0	C/CE	LNKN
652	.158	.0015	.851
655	.252	.0027	.861
658	.319	.0035	.884
661	.480	.0081	.902
664	.666	.0166	1.006
667	.790	.0391	1.012
670	.883	.0958	.994
673	.947	.1448	1.429