

De inwerking van soda op klei

door Drs P. H. DAL

(*Publikatie van het Keramisch Instituut T.N.O.*)

§ 1. Inleiding

In de fijnkeramiek vindt natriumcarbonaat naast en in combinatie met andere elektrolyten een uitgebreide toepassing bij de bereiding van gietpaten. Hieronder verstaat men een geconcentreerde suspensie van de gebruikte massa, bestaande uit een of meer kleisoorten, en andere niet plastische grondstoffen, zoals kwartsmeel, krijt, dolomiet, veldspaat, beendermeel, e.a.

In verband met de droogtijd en vooral de droogkrimp wordt gesteld, dat de vaste-stofconcentratie in de gietpaat zo hoog mogelijk moet zijn, dus het watergehalte zo laag mogelijk. In de regel bereikt men 60—70 gewichtsprocenten aan vaste-stofgehalte bij een consistentie, overeenkomend met slagroom. Bij een gemiddeld soortelijk gewicht van de vaste stof van 2,7 bezitten deze suspensies 35—46 volumeprocenten aan vaste stof.

Het is onmogelijk van kleisoorten of van dit soort massa's in deze concentraties een dergelijke consistentie te bereiken zonder het gebruik van speciale elektrolyten. De viskositeitsverlaging van de suspensie door de elektrolyt-toevoeging moet dan ook verklaard worden door een of andere reactie van deze elektrolyten met de klei, peptisatie genaamd, waardoor de aggregaten uiteenvallen, als individuele deeltjes in de suspensie blijven en niet meer kunnen samenballen tot vlokken of coagulaten. Het soortelijk gewicht, de viskositeit en de concentratie van alleen de klei-componenten uit de massa met het benodigde water is reeds zo hoog, dat de in de regel grovere andere niet-plastische bestanddelen daarin blijven zweven of slechts uiterst langzaam kunnen uitzakken (1).

Het optreden van peptisatie wordt volgens de gangbare kolloïdchemische theorieën geweten aan

- 1° een toeneming van de elektrische lading (H-klei \longrightarrow Na-klei);
- 2° een toeneming van de dubbellaag potentiaal (Ca-klei \longrightarrow Na-klei);
- 3° wellicht ook de vorming van een vastzittende waterlaag om ieder deeltje van kolloïdale afmetingen.

Door één of een combinatie van deze factoren gaan de deeltjes elkaar onderling steeds meer afstoten, waardoor zij als individuele primaire deeltjes in de suspensie blijven.

Ook in de grofkeramiek kan het gebruik van peptisatoren van nut zijn. Terwijl Larchevêque reeds in 1928 (2) op grond van technologische proeven een toevoeging van het goedkoopste peptiserende elektrolyt, soda, kon aanbevelen, is het gebruik van deze stof pas goed bekend geworden door een uitvoerig onderzoek van Barker en Truog (3, 4, 5, 6). Volgens hen levert de toevoeging van soda aan een klei bij het verwerken op een strengpers, de volgende voordelen op:

- 1° er is minder aanmaakwater nodig voor het bereiken van de plastische toestand;
- 2° voor het persen van de klei is minder energie nodig;
- 3° het klei-watermengsel bezit een dichtere korrelpakking.

Deze drie punten zijn het logische gevolg van het verschijnsel, dat de kleispecie meer of minder in de gepeptiseerde toestand is gebracht.

Hiermee samenhangend heeft men:

- 4° een grotere vastheid in gedroogde toestand;
- 5° een grotere vastheid in gebakken toestand, waarbij onder meer
- 6° de wateropneming lager wordt;
- 7° door de geïncorporeerde hoeveelheid soda kan het sinterpunt mogelijk lager worden;
- 8° voorts is geconstateerd, dat de kleur van het gebakken produkt helderder is.

Tenslotte is van het grootste belang, dat:

- 9° het optreden van structuren in de geperste vormling vermindert en
- 10° het optreden van drakentanden geheel verhinderd kan worden.

Volgens Barker en Truog zijn de voordelen, vermeld onder 1 en 2, te danken aan een betere plasticiteit.

Het is in deze beter het normale spraakgebruik te volgen en te spreken van een betere verwerkbaarheid. Het rheologische begrip „plastisch” wordt toegekend aan een gecoaguleerde klei, terwijl een gepeptiseerde klei viskeus genoemd wordt (7).

Hoewel door de sodatoevoeging ongetwijfeld een zekere mate van peptisatie optreedt, is deze praktisch nooit volledig, zoals verderop zal worden aangetoond. Bij het onttrekken van water aan een gepeptiseerde suspensie, komt ook deze massa in een gebied, waar de gebruikelijke definitie van plastische vloeï opgaat; alleen worden de verschijnselen dan nog gecompliceerd door het duidelijk optreden van thixotropie (zie echter 8).

Tegenover deze lange lijst met voordelen staat, dat de vormlingen soms een iets langere droogtijd nodig hebben, voornamelijk in de „falling rate” periode (9). Dit kan enerzijds zonder meer het gevolg zijn van de dichtere korrelpakking en anderzijds veroorzaakt worden door het transport van de gepeptiseerde kleideeltjes met het water naar het oppervlak van de vormling tijdens de „constant rate”-periode, waardoor een dichtere huid ontstaat, die het verdampen bemoeilijkt (10).

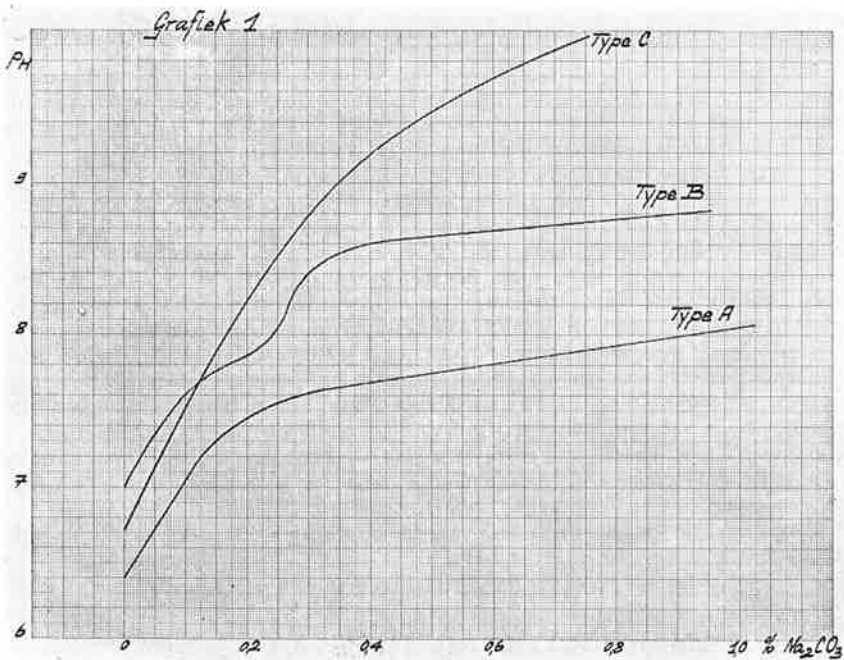
Experimenteel kan vrij eenvoudig een keuze gemaakt worden tussen deze mogelijkheden (kleuren met KMnO_4 (10), microscopie (10a)).

Indien een klei-transport optreedt, verdient het wellicht aanbeveling, met de soda-toevoeging zover te gaan dat nog een duidelijke thixotropie met korte opstijgingstijd optreedt (false-body) (10b), althans voor dikwandige objecten.

De vaststelling van de optimale hoeveelheid toe te voegen soda zou het best kunnen geschieden in een laboratorium-strengpers met gecompliceerd mondstuk als compensatie voor de geringere snelheid, waarbij tevens het energieverbruik moet worden gemeten.

Barker en Truog hebben hiervoor een potentiometrische titratie voorgesteld. Volgens de beste uitvoering van de titratie wordt 10 g droge klei in 100 cc water gesuspenderd en na één uur staan getitreerd. De soda wordt in trappen van 0,05% toegevoegd (telkens 1 cc 0,5% soda-oplossing). Na 3 à 4 minuten intensief roeren wordt telkens de pH gemeten.

Uit het onderzoek van honderden Amerikaanse kleisoorten op de boven geschetste wijze hebben zij de conclusie getrokken, dat alle kleisoorten ten opzichte van hun gedrag tegenover soda zijn te verdelen in drie groepen, die titratiecurven leveren, voorgesteld in grafiek 1.



Grafiek 1 -- De drie typen titratiecurven van verschillende kleisoorten volgens Barker-Truog.

Verreweg de meeste kleisoorten vertonen een titratiecurve van het type *a*, bestaande uit twee min of meer rechte lijnstukken. Het geëxtrapolerde snijpunt van deze titratietakken treedt op bij een toegevoegde hoeveelheid soda, die bij de technische proef op de strengpers blijktbaar ook juist de optimale verwerkbaarheid levert.

In veel mindere mate komen kleisoorten voor, die een titratiecurve bezitten van het type *b*, waaraan twee van dergelijke extrapolaties mogelijk zijn. Experimenteel is gebleken, dat de hoeveelheid soda bij het tweede geëxtrapolerde snijpunt de technologisch optimale hoeveelheid soda voorstelt, terwijl het eerste snijpunt moet worden geweten aan sulfaten in de klei.

Tenslotte bestaan er nog kleisoorten, die een titratiecurve van het type *c* leveren, gekenmerkt door een continu gebogen lijn zonder snijpunten. Deze kleisoorten reageren ook technologisch niet op soda-toevoegingen.

Jammer genoeg hebben Barker en Truog geen nader onderzoek verricht, bijvoorbeeld over de aard van de kleimineralen in de grondsoorten, die in deze drie groepen zijn verdeeld, zodat met deze empirische constatering moet worden volstaan.

Wel kan uit het verder volgend onderzoek (par. 2) worden geconstateerd, dat kleisoorten van het type *a* onder meer moeten bestaan uit illiet, omdat de onderzochte Nederlandse kleisoorten deze groep van kleimineralen bezitten.

Gezien het hoge sulfaatgehalte moet de groep *b* bestaan uit kleisoorten, die alunieten genoemd worden en een hoog gehalte aan onoplosbaar basisch aluminiumsulfaat bezitten. Het is niet onwaarschijnlijk, dat de Nederlandse kleisoort „kattenklei” analoog met soda zal reageren, hoewel deze toch niet

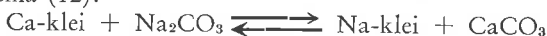
voor grofkeramisch gebruik in aanmerking komt. Over de derde groep is niets naders bekend en ook niets af te leiden.

Ofschoon door de uitvoerige technologische experimenten van verscheidene onderzoekers uit vele landen (11) de boven opgesomde voordelen wel als algemeen juist kunnen worden beschouwd, doet zich de nog niet beantwoorde vraag voor naar het mechanisme van de reactie van klei met soda. Dit is niet alleen van belang voor een beter begrip van dit produktieproces, maar levert ook de grenzen van de toepasbaarheid voor keramische produkten. Bovendien is een beter begrip van het verschijnsel „peptisatie van klei” van belang in verband met kleianalysen en de vorming van gietpaten.

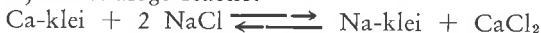
In verband hiermee doet zich verder de vraag voor of de door Barker-Truog voorgestelde laboratorium-bepalingsmethode wel juist is en zo ja, welke nauwkeurigheid aan het meetresultaat kan worden toegekend.

De peptisatie met soda berust ongetwijfeld op een omwisselingsreactie. Het kolloïdale gedeelte van een klei (kleimineralen en humus) bestaat uit micellen, waarvan de dubbellaag in natuurlijke toestand voor het grootste gedeelte bestaat uit Ca^{++} -ionen. Schematisch kan men zulk een micel als volgt voorstellen: $n/2 \text{Ca}^{++}$ (klei) $^{n-}$ of eenvoudiger als Ca-klei. Een uitzondering vormen onder meer de recente zeekleien en de gewassen en uitgevlokte fijnkeramische kaoliensoorten.

De optredende peptisatie wordt algemeen voorgesteld door het volgende reactieschema (12):



Terwijl bij een analoge reactie:



het evenwicht sterk aan de linkerkant ligt, doordat het tweewaardige Ca^{++} -ion sterker wordt aangetrokken door het negatief geladen oppervlak dan een eenwaardig ion, zou de eerste reactie praktisch aflopend zijn door de precipitatie van de Ca^{++} -ionen tot het vrijwel onoplosbare carbonaat.

Analoge reacties zouden optreden met de uit de techniek van de granulometrische analyse bekende peptisatoren zoals $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2SiO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ enz. (13).

Indien het verloop van de peptisatie geschiedt volgens het bovenstaande reactieschema, zou de toe te voegen hoeveelheid soda berekend kunnen worden uit de tamelijk eenvoudig bepaalde adsorptie-capaciteit of iets nauwkeuriger uit de kationenbezetting van de klei.

Bij een normale natuurlijke klei kan worden volstaan met de bepaling van de totale hoeveelheid geadsorbeerde kationen (in maeg. per 100 g klei), daar deze toch nagenoeg geheel bestaan uit de tweewaardige vlokkende ionen Ca^{++} en Mg^{++} , zodat door toevoeging van de aequivalente hoeveelheid soda volgens dit schema alle coagulerende ionen verwijderd worden.

Het is dus van groot belang na te gaan of dit reactieschema juist is. In een vroeger onderzoek (14) werd reeds de stellige indruk verkregen, dat de inwerking van soda uitsluitend berust op een neutralisatie van nog aanwezige H^+ -ionen in de dubbellaag en dissociabele OH-groepen aan het klei-oppervlak. Om dit definitief aan te tonen, is het hierop betrekking hebbende gedeelte van dit onderzoek nog eens uitvoeriger herhaald en wel met een grofkeramische klei, die van nature meer verontreinigingen bevat, waardoor eventueel complicaties kunnen optreden.

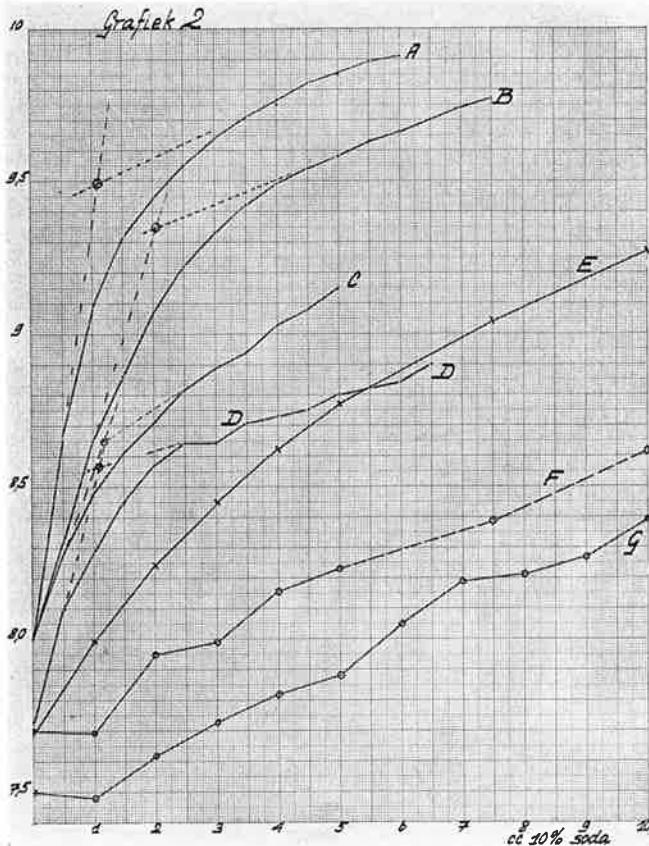
§ 2. Experimenteel onderzoek

Het onderzoek werd uitgevoerd met een kleisoort van de grote rivieren

(N.V. Steenfabriek „De Koebonger”, Wageningen) met de volgende eigenschappen:

> 200 μ :	4,8%	CaCO ₃	:	6,8%
60 — 200 μ :	13,1%	humus	:	1,6%
45 — 60 μ :	12,1%	kleimineraal	:	illiet
25 — 45 μ :	8,3%	kationenwaarde	:	19,4 maeq/100 g.
10 — 25 μ :	15,8%			
2 — 10 μ :	20,8%			
< 2 μ :	25,1%			

In grafiek 2 is voorgesteld de potentiometrische titratie van deze klei met soda volgens het bovenvermelde voorschrift van Barker en Truog.



Grafiek 2 — Potentiometrische titraties van 100 g Koebongerdklei met 10% soda-oplossing.

- A volgens Barker-Truog in conc. 1 : 10 na 1 min.
- B volgens Barker-Truog in conc. 1 : 10 na 4 min.
- C volgens Barker-Truog in conc. 1 : 1 na 1 min.
- D volgens Barker-Truog in conc. 1 : 1 na 4 min.
- E evenwichtstitratie na 20 min. en na 1 dag
- F zelfde serie na 1 week
- G duplo van F.

Uit de vorm van de verkregen curve blijkt, dat de Koebongerd-klei in principe overeenkomt met de door hen onder type *a* gerangschikte kleisoorten, die gunstig op een sodatoevoeging reageren.

Terwijl het laatste stuk van de curve behoorlijk recht loopt en een extrapolatie toelaat, is het beginstuk flauw gebogen, zodat een keuze gemaakt kan worden tussen twee raaklijnen.

De optimale hoeveelheid zou zodoende 2,1 of 2,8 cc 10% soda per 100 g klei bedragen.

Vroeger werden reeds aanwijzingen verkregen, dat bij dergelijk soort titraties een roertijd van vier minuten te kort is om tot een evenwicht te geraken. Gevonden werd, dat bij illietklei na een bepaalde toevoeging de pH van de suspensie asymptotisch een eindwaarde bereikt na 20—30 minuten, afhankelijk van de roerintensiteit en dan verder minstens enkele uren constant blijft.

Op deze wijze is ook met de Koebongerd-klei een titratie uitgevoerd; de aldus verkregen evenwichtslijn vormt een continu gebogen kromme, waarop geen extrapolatie meer kan worden toegepast.

Teneinde de invloed van de tijd van inwerking verder na te gaan, werd een trappentitratie uitgevoerd door van een aantal vaatjes met 200 g droge klei in 200 cc vloeistof, bestaande uit water met 0—20 cc 10% sodaoplossing, de pH op te meten na één en zeven dagen.

De verkregen titratiekromme na een dag staan verschilt zo weinig van de continue evenwichtstitratie, waarbij na elke meting 20 minuten geroerd werd, dat alleen de eerste in grafiek 2 is weergegeven.

Daarentegen werden na een week, waarin de suspensies geregeld omgeschud waren, lagere pH-waarden gevonden, die een gebroken lijn vormen.

Verder moet worden opgemerkt, dat de in duplo uitgevoerde metingen onderling behoorlijk klopten, zelfs de titraties volgens Barker-Truog, behalve het resultaat na een week. Dit is zo verschillend, dat beide titraties in grafiek 2 zijn weergegeven. Omdat de laatste titraties werden uitgevoerd in de concentratie 1 : 1 werd ter onderlinge vergelijking ook een Barker-Truog-titratie in deze concentratie uitgevoerd.

Ter nadere toetsing is de titratiemethode van Barker-Truog ook nog toegepast op enkele andere Nederlandse kleisoorten van uiteenlopende vetheid, kalkgehalte en humus.

fabrieksnaam	lutum	CaCO ₃	humus	pH 1 : 10	soda
Claessen	12,4%	0,36%	0,3%	4,8	0,19%
van Grootel (rood)	11,0			6,1	0,21
Meijerij	14,0			7,2	0,16
Mees	35,3	5,18	2,0	8,0	0,13
Udenhout	15,8	0,36	0,2	5,4	0,14
Koebongerd	25,1	6,8	1,6	8,0	0,21

Ofschoon al deze kleisoorten weer titratiecurven bezaten van het type *a*, dus volgens Barker-Truog positief op een soda-toevoeging moeten reageren, blijkt uit bovenstaande lijst direct, dat geen enkele correlatie tussen de titrimetrisch bepaalde hoeveelheid soda en andere grootheden, die hierop van invloed zouden kunnen zijn, mogelijk is.

Ook deze bepalingen wijzen erop, dat de Barker-Truog titratie geen juiste waarde kan leveren.

Uit de verzameling titraties, samengevat in grafiek 2, kunnen de volgende conclusies getrokken worden.

1° Om te beginnen kan de stelling worden geponeerd, dat het resultaat van een meting als hier uitgevoerd, in het algemeen alleen bruikbaar is, als een evenwicht wordt gemeten of als dit een bekend percentage van het evenwicht verwijderd is.

Van de curven van grafiek 2 vormen de identieke titraties met een tussentijdse roertijd van 20 minuten en na een dag staan zeer waarschijnlijk het ware eenvoudige evenwicht tussen klei en soda.

Als dit waar is, hetgeen niet exact te bewijzen valt, dan zijn de resultaten na een week veroorzaakt door langzaam verlopende secundaire reacties, waarvoor de slechte reproduceerbaarheid en de gebroken lijnen sterke aanwijzingen vormen. Daarentegen is gemakkelijk experimenteel te zien, dat de titraties volgens Barker en Bruog geen evenwicht vormen, omdat de pH van de suspensie na een bepaalde toevoeging regelmatig en asymptotisch in de tijd afneemt tot de grenswaarde, aangegeven in de curve na een dag staan.

2° Aangezien van de Barker-Truog titratie alleen maar de abciswaarde (% soda) van het snijpunt van de raaklijnen aan de beide takken van de curve gebruikt wordt, zou het niet-in-evenwicht-zijn niet ter zake doen (dus bij de juiste pH-waarde) en zelfs noodzakelijk zijn om dit snijpunt te kunnen construeren. Hoewel door de voortschrijdende reactie de ordinaatwaarde van dit snijpunt (pH) zou dalen tot de evenwichtswaarde, zou de abcis-waarde (% soda) constant moeten blijven.

Nu kan men, zonder vele titraties uit te voeren met allerlei tussentijdse roertijden < 20 minuten, bewijzen, dat dit laatste niet het geval kan zijn. Bij roertijden langer dan vier minuten wordt het hoe langer hoe moeilijker en dubieuzer om een extrapolatie uit te voeren en in het limietgeval van het evenwicht (20 minuten) is dit zelfs geheel onmogelijk.

Neemt men de roertijden steeds korter, dan zullen de beide takken steeds rechter worden en de extrapolatie dus nauwkeuriger. Evenwel wordt bij een uiterst snelle titratie, waarbij klei en soda nagenoeg geen gelegenheid krijgen met elkaar te reageren, ook praktisch de pH van een verdunde soda-oplossing gemeten, dus bijna onafhankelijk van de aanwezige klei. In het limietgeval moet men dan de curve krijgen van de pH-waarden van zuiver water, waaraan dezelfde hoeveelheden soda zijn toegevoegd. Deze curve loopt vanaf $\text{pH} \approx 7$ door een spoortje soda steil omhoog tot $\text{pH} \approx 10$, buigt dan scherp om en stijgt zeer langzaam tot $\text{pH} \approx 11$ in het hier beschouwde gebied van sodaconcentraties. Dit betekent, dat de lijn, die de geëxtrapolerde snijpunten van de titratiecurven bij verschillende tussentijdse roertijden, verbindt, van de linkerbovenhoek van de grafiek schuin rechts naar beneden loopt, waarbij dus de abcis-waarden (% soda) van praktisch nul tot een onbepaalde waarde in het evenwichtsgeval zullen lopen.

3° Hieruit volgt, dat de hoeveelheid toe te voegen soda, volgens deze bepalingswijze, afhankelijk is van de tussentijdse roertijd en roerintensiteit.

Het succes, dat Barker en Truog met hun werkwijze klaarblijkelijk hebben gehad, is dus te danken aan het toevallige feit, dat vier minuten roertijd bij onbekende roer-intensiteit voor hun kleisoorten juist goed zou zijn, maar waarschijnlijker is, dat het vormingsproces in de strengpers weinig kritisch is, dus de hiervoor gewenste keramische eigenschappen een vlak optimum zullen vormen, zoals bijvoorbeeld ook bij de peptisatie met $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bij de granulometrische analyse optreedt (15).

4° Het doel van de sodatoevoeging aan klei is de eigenschappen hiervan te veranderen door een optredende peptisatiereactie. Met het simpele toevoe-

gen van soda bij het gebruikelijke arbeidsproces is dit doel echter niet te bereiken. Dit kan als volgt geargumenteed worden:

Aangezien de goed vloeibare kleisuspensies bij intensief roeren nog minstens 20 minuten nodig hebben om tot evenwicht te komen, spreekt het vanzelf, dat bij een plastische klei, dus in veel hogere concentratie, de tijd veel langer zal zijn om de reactie tussen klei en soda geheel te beëindigen.

Ionenreacties verlopen doorgaans met onmeetbaar grote snelheid en er zijn geen redenen om aan te nemen, dat de omwisselingsreactie op zichzelf hierop een uitzondering zou vormen.

De gevonden reactietijd moet daarom bepaald worden door de diffusiesnelheid van de Na⁺-ionen naar het kleioppervlak en vooral naar het inwendig oppervlak van de paktevormige kleiaggregaten.

Terwijl deze in de suspensie gedurende de reactie door het roeren langzamerhand uiteengeslagen worden, waarbij een steeds groter, gemakkelijk bereikbaar uitwendig oppervlak vrijkomt, kan dit in de plastische massa niet gebeuren, daar de meer of minder losgeweekte vlokken en kleiaggregaten op hun oorspronkelijke plaats in de specie blijven en dus een zuivere diffusie op treedt, waardoor de reactietijd langer zal zijn.

Bij de sodatoevoeging aan plastische klei is het dus zaak deze soda zo goed mogelijk door de massa te verdelen om de totale diffusietijd zo kort mogelijk te houden en ongewenste secundaire reacties, die door plaatselijk hoge sodaconcentraties snel kunnen verlopen, tegen te gaan. Hiervoor is dus nodig een grondige mechanische voormenging. Vervolgens moet de klei de boven beschreven rustperiode (diffusietijd) doormaken om de reactie te beëindigen; de tijdsduur hiervan moet nog experimenteel worden vastgesteld.

Tenslotte moet de kleisuspensie nogmaals gemengd worden om de verzameling kleiplaatjes uit de aggregaten, die in de plastische massa nog dicht opeen liggen, homogeen te verdelen, evenals het in kolloïdale oplossing gegane Na-humaat.

De optimale werking van een sodatoevoeging hangt dus af van de juiste hoeveelheid, de homogenisatie hiervan, de reactietijd en de uiteindelijke menging. De reactietijd is natuurlijk enigszins te bekorten door het gebruik van een overmaat soda, maar kan nooit geheel geëlimineerd worden, terwijl de voor- en namenging essentieel blijft. Ook Hachet (16) wijst er in een recent artikel op, dat een zo eenvoudig procédé als de sodatoevoeging pas zijn volle uitwerking vertoont, als de klei enige tijd met rust wordt gelaten.

5° De voordelen van de behandeling van de klei met soda, zoals deze zijn opgegeven door Barker en Truog, kunnen worden samengevat in de eis, dat iedere skeletkorrel bedekt moet zijn door een meer of minder dun laagje kleistof, zonder dat deze in de specie aanwezig is als aggregaten en vlokken. Indien dit met behulp van soda bereikt wordt, komt deze werking overeen met de gunstige werking van het mauken, wanneer men afziet van een eventuele bacteriële werking. In tegenstelling tot het mauken, waarvoor een reactietijd van veelal vier tot zes weken wordt gekozen, zal voor het soda-procédé een reactietijd van een dag ruim voldoende zijn, zodat dit proces ook in deze tijd nog rendabel kan zijn.

Dit verschil in benodigde tijd kan als volgt verklaard worden. In beide processen treedt een diffusie van water op in de poriën van kleiaggregaten, waardoor deze opzwellen. In het maukproces diffundeert slechts water, waarbij mogelijkterwijls groeiende bacteriën behulpzaam zijn bij het loswrikken van de aggregaten en de binding tussen de afzonderlijke kleiplaatjes vermindert.

Daarentegen voert het water in het andere proces soda mee, waardoor de randen van de kleiaggregaten gelijknamig (hoger) opgeladen worden (gedeel-

telijke peptisatie, zie verderop) en elkaar afstoten. Dientengevolge treedt een buiging van de buitenste kristalplaatjes op onder vergroting van de poriënruimte, waardoor een steeds snellere diffusie plaatsvindt, totdat de elkaar afstotende kleiplaatjes afzonderlijk naast elkaar liggen.

Het snellere verloop van het soda-proces wordt dus veroorzaakt door de optredende peptisatie.

6° Naar aanleiding van de titratie na zeven dagen kan worden opgemerkt, dat minstens een vloeiende lijn verwacht mocht worden. Uit de gebroken lijn en de slecht kloppende duplo blijkt, dat het omwisselings-evenwicht door secundaire reacties moet zijn doorbroken. Voor een knikpunt is zelfs geen flauwe aanwijzing te vinden. Merkwaardig is nog, dat de pH van de suspensie met 0,1% soda tegen iedere verwachting in iets lager is dan van de blanco. Dit moet geweten worden aan het terugdringen van de dissociatie van $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, waarbij de oplossende werking van CO_2 wordt tegengegaan door de vorming van een $\text{NaHCO}_3\text{-CO}_2$ buffer.

Een van de mogelijke secundaire reacties is de aantasting en het in oplossing gaan van het kleimineraal in dit alkalisch milieu onder vorming van het iets minder alkalisch reagerende natriumaluminaat en -silicaat. Hierdoor kunnen de algemeen lagere pH-waarden goed verklaard worden, temeer daar de blanco-pH-waarde niet verandert en de divergentie bij de hoogste gehalten aan soda het grootst is.

Als oppervlaktereactie moet deze aantasting slechts langzaam voortschrijden. Rheologisch is het in oplossing gaan niet of moeilijk aan te tonen, omdat de reactieproducten zelf ook als peptisator werken.

Verder hebben de uitwendige omstandigheden een grote invloed, wat verderop nader zal worden aangetoond. Behalve een mogelijk klein verschil in temperatuur speelt vooral het CO_2 -gehalte van het gebruikte water en van de lucht, dus de meer of minder dichte afsluiting van de meetvaten (roeren!) een grote rol. Dit blijkt bijvoorbeeld uit het verschil in pH-waarde van de blanco's en een klein verschil in gemiddelde hellingshoek van de duplo's.

Conclusie

Uit het in deze par. beschreven onderzoek blijkt, dat de door Barker-Truog voorgestelde werkwijze, om op het laboratorium de hoeveelheid soda voor de optimale verwerkbaarheid van een kleisoort te bepalen, onjuist is.

Een dergelijke bepaling behoort te worden uitgevoerd aan een systeem in evenwicht.

Daar voor de werkwijze van Barker-Truog het niet-in-evenwicht zijn karakteristiek is, kan een hoeveelheid soda gevonden worden, variërend van praktisch nihil tot een onbepaalbare maximale waarde.

Voor de inwerking van soda op plastische klei is tijd nodig. Gewezen is op de verregaande analogie tussen het mauken en de soda-toevoeging ten aanzien van de verwerkbaarheid en het karakteristieke verschil in tijd om deze verbetering te bereiken.

§ 3. Reactiemechanisme

Om een inzicht te krijgen in het reactiemechanisme, werd als werkwijze gekozen de bepaling van de hoeveelheid soda, die na de toevoeging en mogelijke reactie nog vrij aanwezig is in de intermicellaire vloeistof van de kleisuspensie.

Deze werkwijze is experimenteel vrij eenvoudig, omdat de hoeveelheid soda bepaald kan worden door een acidimetrische titratie, terwijl als intermicellaire vloeistof het filtraat van de kleisuspensie werd gekozen.

Dit laatste punt is echter niet vanzelfsprekend en hiervoor moet de vraag beantwoord worden of en onder welke omstandigheden het filtraat, eventueel het centrifugaat, identiek is met de intermicellaire vloeistof van de klei-suspensie.

Volgens de kolloïdchemie bestaat een kolloïdale oplossing of een suspensie uit micellen, waaronder wordt verstaan kleine vaste deeltjes tezamen met hun dubbellaag. De vloeistof tussen de micellen heet dan intermicellaire vloeistof.

Dit laatste beeld is al direct in strijd met de theorie van de elektrische dubbellaag, aangezien deze zich theoretisch moet uitstrekken tot in het oneindige of praktisch tot de uitwendige begrenzing van het volume sol of suspensie.

Hoe verdund het sol ook gekozen wordt, er zal altijd een overlapping van dubbellagen zijn, zodat ook geen echte intermicellaire vloeistof kan bestaan volgens het bovenstaande beeld.

Evenwel zal met toenemende afstand van een vaste geladen deeltjeswand de elektrische dichtheid van de tegengesteld geladen ionenwolk snel afnemen, totdat op zekere afstand d , die karakteristiek is voor het sol, deze niet meetbaar meer van nul verschilt. Voor de tussenliggende vloeistof op afstand groter dan d van de deeltjes, zal de tijdsgemiddelde concentratie van de kationen nagenoeg equivalent zijn aan die van de anionen. Deze vloeistof, die praktisch constant van samenstelling is, kan worden gedefinieerd als intermicellaire vloeistof.

Dit betekent, dat een kolloïdale oplossing of suspensie een intermicellaire vloeistof bezit, als de karakteristieke afstand d klein is ten opzichte van de gemiddelde afstand van de deeltjes.

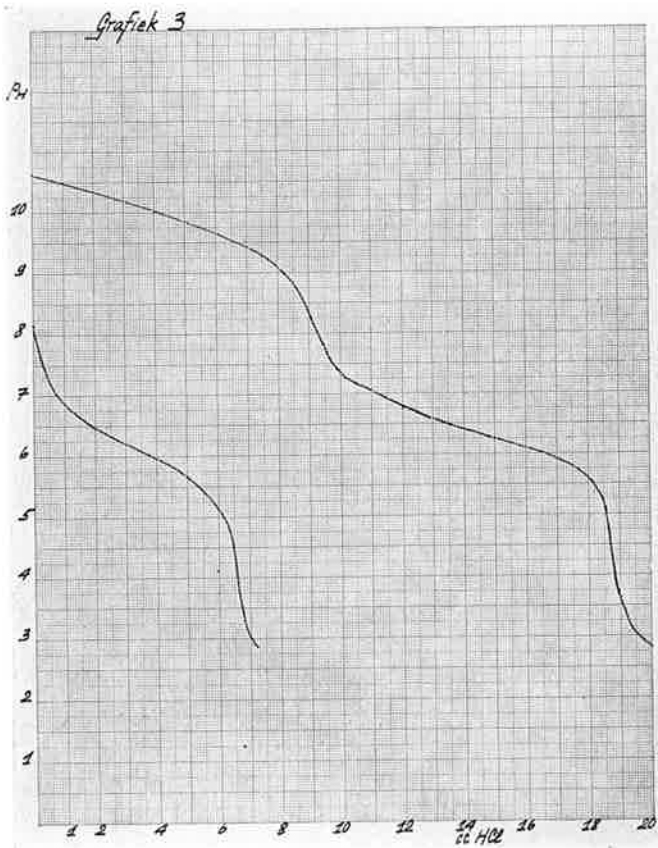
Schofield (17) heeft uit metingen van de osmotische druk en de vriespuntsverlaging van grond suspensies met homogene kationenbezetting kunnen concluderen, dat tot zelfs in zeer geconcentreerde suspensies de invloed van de overlapping van dubbellagen te verwaarlozen is.

Hieruit volgt, dat een heldere vloeistof, afgescheiden van een suspensie, inderdaad een intermicellaire vloeistof voorstelt of althans kan zijn, mits de oorspronkelijke suspensieconcentratie niet te hoog is.

Vervolgens doet zich de vraag voor, hoe deze afscheiding moet plaats vinden, opdat deze heldere vloeistof gelijk of benaderend gelijk is aan de werkelijke intermicellaire vloeistof volgens bovenstaande definitie.

Een kolloïdale oplossing kan beschreven worden als een speciaal soort Donnan-evenwicht (13), waarbij de intermicellaire vloeistof in een bepaald evenwicht is met de dubbellagen, dat gegeven is door de relatie: het produkt van de ionenactiviteiten op iedere afstand van het micel is constant en gelijk aan dit produkt in de intermicellaire vloeistof. Evenwel kan er hier slechts op gewezen worden, dat een dubbellaag geen homogene fase voorstelt zoals in het materiële membraan-evenwicht, maar een bijzonder soort, waarbij op iedere plaats en afstand van de geladen wand een bepaald potentiaalniveau heerst. De fictieve scheidingswand wordt hierbij gedacht op de afstand d om ieder micel, waar van de dubbellaag-potentiaal juist praktisch niets meer te merken is.

De juistheid van deze opvatting blijkt uit het feit, dat de Donnantheorie in wezen een andere formulering is van de stelling van Boltzmann (19), die de grondslag vormt van de theorie van de elektrische dubbellaag (Gouy) en de analoge theorie van de verdunde oplossingen (Debye-Hückel), waarvan de geldigheid binnen zekere grenzen experimenteel voldoende bewezen is. Indien een suspensie uiterst langzaam wordt gefiltreerd, verandert de suspensieconcentratie, dus het potentiaalniveau, en daarmee het Donnan-evenwicht, zodat



Grafiek 3 — Potentiometrische titratie van 1 cc circa 10% Na_2CO_3 en 1 cc circa 5% NaHCO_3 met 0,0906 n HCl .

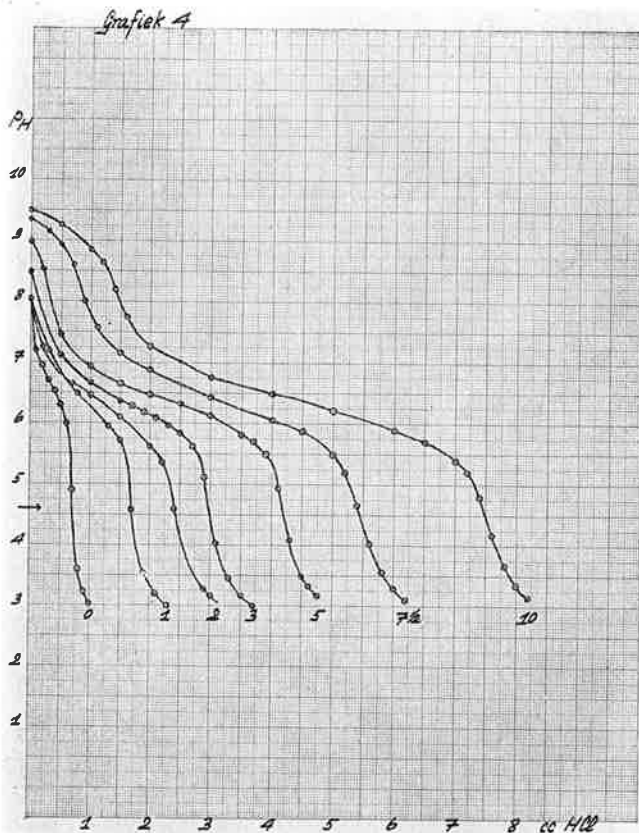
het filtraat niet identiek is aan de intermicellaire vloeistof. Dit is reeds experimenteel aangetoond door Rabinowitch (20).

Daarentegen krijgt men de intermicellaire vloeistof, indien de afscheiding van de vaste stof snel gaat ten opzichte van de snelheid van evenwichtinstellingen van het zich continu concentrerende kolloid. Aangezien alle evenwichten zich bij klei betrekkelijk langzaam instellen, kan verwacht worden, dat door centrifugeren een oplossing verkregen wordt die nooit identiek, maar wel nagenoeg gelijk zal zijn aan de intermicellaire vloeistof. Dit vormt dan de theoretische motivering van de juistheid van de gevolgde werkwijze.

Voor de exacte gehaldebepaling van de gebruikte 10% soda-oplossing werd een gemodificeerde werkwijze volgens Warder (21) gebruikt, waarbij 1 cc van deze oplossing werd verdund tot 50 cc en potentiometrisch getitreerd met gestelde HCl (0,0906 n) onder constant inleiden van N_2 .

Het resultaat is voorgesteld in grafiek 3.

Ofschoon de curven van de triplo-bepaling in het bufferend gedeelte niet geheel samenvallen, kloppen de buigpunten wel. Het eerste buigpunt bij



Grafiek 4 — Potentiometrische titratie met 0,0906 n HCl van 50 cc van de filtraten van de suspensies van 100 g Koebongerd-klei + 0—10 cc 10% soda in 400 cc vloeistof.

pH = 8,35 treedt op na toevoeging van 8,95 cc HCl = 0,811 maeq, het tweede buigpunt bij pH = 4,6 bij 18,70 cc HCl = 1,694 maeq. De gebruikte soda-oplossing bevat dus per cc 0,811 mmol Na_2CO_3 en 0,072 mmol NaHCO_3 . Aangezien de oplossing bereid is uit p.a.soda, moet het bicarbonaat ontstaan zijn door reactie met koolzuur, opgelost in het water of uit de lucht.

Voor de uitvoering van de titratie werd aan 100 g droge klei (vochtgehalte 3,9%) 0—10 cc van deze 10% soda-oplossing en water tot 400 cc toegevoegd.

Na enige tijd mechanisch roeren en een nacht laten staan, werd de suspensie 15 minuten gecentrifugeerd en het troebele centrifugaat vervolgens gefiltreerd door een middellijn ultrafilter. Van dit ultrafiltraat werd 50 cc potentiometrisch getitreerd met 0,0906 n HCl. Deze titraties zijn voorgesteld in grafiek 4 en gekenmerkt door een buigpunt bij pH = 4,6 en voor de grotere toevoegingen ook bij pH = 8,35.

Uit deze titraties blijkt, dat de begin-pH gelegen is bij de toevoegingen:

0	cc soda	pH :	8,04—8,09
1	”	:	7,85—8,10—8,18—8,28
2	”	:	8,10—8,00—8,02
3	”	:	8,46
5	”	:	8,98—8,97
7,5	”	:	9,30—9,35—9,33
10	”	:	9,48—9,46

Hieruit blijkt, dat de beginwaarden onderling slecht kloppen en wel in het bijzonder in de buurt van pH = 8,35, waar de oplossing het minst gebufferd is.

Aan deze meetresultaten kan niet erg veel waarde worden gehecht, omdat de filtratie tamelijk lang duurde en de suspensie op het filter gelegenheid had CO₂ uit de lucht op te nemen.

De waarden aan benodigd HCl voor het bereiken van de buigpunten bij pH: 8,35 en 4,6 werden afgelezen uit grafiek 4 en als functie van de aan de kleisuspensies 1 : 4 toegevoegde soda samengevat in onderstaande tabel.

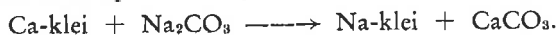
soda in cc	toegevoegd			teruggewonden			
	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃ in maeq.	alkali	pH = 4,6 HCl	maeq.	pH = 8,35 HCl	maeq.
0	0	+ 0	= 0	0,7	cc x 8 = 0,507	0	cc x 8 = 0
1	1,622	+ 0,072	= 1,694	1,65	1,196	0	0
2	3,244	+ 0,144	= 3,388	2,40	1,773	0	0
3	4,866	+ 0,216	= 5,082	3,00	2,174	0	0
5	8,110	+ 0,360	= 8,470	4,20	3,044	0,25	cc x 8 = 0,1812
7,5	12,166	+ 0,540	= 12,705	5,45	3,950	0,75	cc x 8 = 0,5436
10	16,220	+ 0,720	= 16,940	7,45	5,400	1,35	cc x 8 = 0,9785

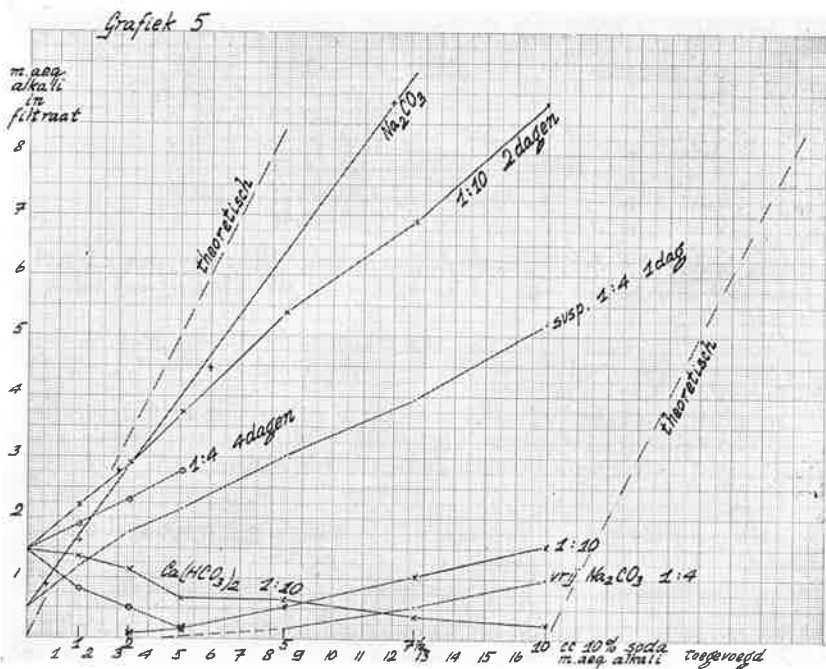
Deze resultaten zijn voorgesteld in grafiek 5, waarbij langs de abscis de hoeveelheid aan de suspensie toegevoegde soda, uitgedrukt in maeq. totale alkaliteit, en langs de ordinaat de alkaliteit in maeq. van het filtraat zijn aangegeven, beide bepaald door titratie met HCl tot pH = 4,6. In een dergelijke grafische voorstelling kunnen de volgende mogelijkheden worden onderscheiden.

a) Wanneer de toegevoegde soda niet met de klei gereageerd had, zou de toegevoegde hoeveelheid kwantitatief in het filtraat teruggewonden moeten worden. In dit geval zou het verband worden aangegeven door een acquadistante lijn door de oorsprong.

b) Wanneer alle ionen van het toegevoegde Na₂CO₃ aan het kleioppervlak geadsorbeerd zouden worden of wanneer een anionfixatie zou plaatsvinden, zou het verband worden aangegeven door een stuk van de abscis, vanaf de oorsprong tot aan een punt, waar het kleioppervlak verzadigd is. Een toegevoegde overmaat zou dan in zijn geheel in het filtraat teruggewonden moeten worden, tot uiting komend in een lijnstuk evenwijdig aan de onder a) genoemde lijn.

c) Ditzelfde type curve zou gevonden moeten worden als een onwisselingsreactie met soda optreedt volgens het reactieschema:





Grafiek 5 — Verband tussen het aan de suspensies toegevoegde alkali en de gevonden hoeveelheid alkali in de filtraten voor Koebongerd klei in verschillende concentraties.

Ook hierbij moet de toegevoegde soda in zijn geheel verdwijnen, totdat alle geadsorbeerde Ca^{++} -ionen zijn omgewisseld en als onoplosbaar carbonaat zijn neergeslagen, terwijl de overmaat soda weer in de intermicellaire vloeistof teruggevonden moet worden.

Aangezien de experimenteel bepaalde curve volstrekt niet gelijk op een van de boven geschetste verlopen, kan reeds geconcludeerd worden, dat *wel* een reactie is opgetreden tussen klei en soda, maar dat dit geen volledige adsorptie noch een omwisselingsreactie met daarnaast een onoplosbaar zout kan zijn.

Uit de onderlinge vergelijking van de grafieken 3 en 4 blijkt, dat de filtraten van alle kleisuspensies alkali bevatten in de vorm van NaHCO_3 (eventueel naast $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ en/of Na_2CO_3). Hierop wijzen de waarden van de begin-pH, de gelijke plaats van de buigpunten (bij de pH-waarden 8,35 en 4,6) en tenslotte de vorm van de titratiecurven ($\text{NaHCO}_3\text{—CO}_2$ buffer).

De resultaten van de bovenstaande tabel vormen, ingetekend in grafiek 5, een vrijwel rechte lijn, die in tegenstelling tot vroeger uitgevoerde soortgelijke titraties met klei van Brunsum en China Clay, niet door de oorsprong gaat.

De hier gebruikte Koebongerd-klei verschilt natuurlijk in nagenoeg alle denkbare eigenschappen van de bovengenoemde fijnkeramische kleisoorten, maar in dit verband leek het verschil in CaCO_3 -gehalte van belang.

Daarom werd het filtraat van de blanco-kleisuspensie op dezelfde wijze onderzocht, met als resultaat een titratiecurve met een inflectiepunt bij dezelfde $\text{pH} = 4,6$ (zie grafiek 4). Bovendien werd in dit filtraat een CaO -bepaling uitgevoerd. Aangezien in het filtraat Cl^- en SO_4^{--} afwezig bleken

en met NH_4OH een wit neerslag ontstond, dat in kokend HCl oploste, waarna hernieuwde NH_4OH -toevoeging geen neerslag meer gaf, mag worden aangenomen, dat het filtraat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bevat. De titrimetrisch bepaalde hoeveelheid $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ als alkaliteit klopte frappant met de berekende hoeveelheid uit de gravimetrische CaO -bepaling, zodat de uitsluitende aanwezigheid van $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ook kwantitatief bewezen is.

Naarmate de sodatoevoeging hoger gekozen werd, was het filtraat geler; dit moet geweten worden aan het in oplossing gaan van het laagmoleculaire, filtreerbare gedeelte van de aanwezige humus als natrium-humaat.

Gezien de hoge adsorptie-capaciteit van humus wordt de fout, veroorzaakt door de reactie:



steeds groter. Dit kan, speciaal bij de hoogste sodatoevoeging, de afwijking naar boven van de rechte lijn kwalitatief verklaren.

Bij de optredende reactie tussen klei en soda wordt het Na_2CO_3 omgezet in NaHCO_3 . Dit kan alleen als de klei als een zuur reageert.

Een kolloidaal zuur moet H^+ -ionen in de dubbellaag of OH -groepen aan het oppervlak bezitten, die in alkalisch milieu dissocieerbaar zijn.

Andere voorbeelden hiervan zijn bijvoorbeeld fenol, en vooral cellulose en sommige omwisselingskunstharsen.

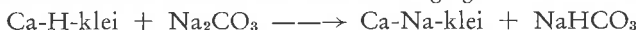
Zoals reeds in de inleiding vermeld, bezit een natuurlijke klei in hoofdzaak Ca^{++} -ionen in de dubbellaag van de daarin aanwezige kolloïdale humus en kleimineralen.

Volgens de röntgenografische structuurbepalingen bestaat het oppervlak van deze laatste uit regelmatig zeshoekig gerangschikte OH -groepen, waarvan slechts een uiterst geringe fractie is gedissocieerd. Dit blijkt uit het enorme verschil tussen de gemeten adsorptiecapaciteit en een berekende waarde, waarbij voor de afmetingen van de kleiplaatjes een plausibele aanneming moest worden gemaakt.

Bij de dissociatie van OH -groepen, gevolgd door een eventuele neutralisatie van het ontstane H^+ -ion en vervanging door de normale bodemkationen, blijft het kleimineraal als enkelvoudig deeltje negatief geladen achter. Deze lading stijgt naarmate het milieu alkalischer is en wel met 10% per pH -eenheid volgens metingen van de adsorptiecapaciteit (22).

Overigens is dit zeker niet de enige mogelijkheid voor het ontstaan (24) van de deeltjeslading. (isomorfe substitutie en roosterstoringen) (23); dit betekent, dat naast de hoeveelheid geadsorbeerde Ca^{++} -ionen nog een buitengewoon groot aantal OH -groepen, dus potentiële H^+ -ionen, aanwezig is, voor zover althans de sterische hindering een dissociatie toelaat. Schematisch moet de natuurlijke Calcium-klei dan geschreven worden als Ca-H -(klei).

De reactie tussen klei en soda kan dan als volgt geformuleerd worden:



en stelt dus een eenvoudige neutralisatie voor.

In grafiek 5 is tevens op dezelfde schaal ingetekend de hoeveelheid vrij Na_2CO_3 , aanwezig in het filtraat, als functie van de toegevoegde hoeveelheid. Grafisch vormt dit een flauw gebogen, nagenoeg rechte lijn, die de abscis bij een extrapolatie ergens snijdt tussen de toevoegingen van 2 en 3 cc soda.

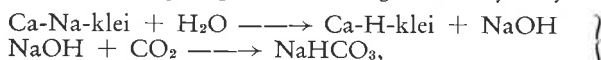
De hellingshoek van deze lijn is duidelijk kleiner dan de hellingshoek van de eerstgenoemde lijn, die de totale alkaliteit van het filtraat als functie van de toegevoegde hoeveelheid alkali voorstelt. Dit betekent, dat de neutralisatie-reactie, ook na de volledige omzetting tot bicarbonaat, verder voortschrijdt. Gezien het grote aantal aanwezige OH -groepen, dus potentiële H^+ -ionen en de overeenkomstige reactie van cellulose, is dit ook niet verwonderlijk.

De toenemende hoeveelheid vrij in de intermicellaire vloeistof aanwezige Na_2CO_3 wijst er echter op dat de neutralisatiereactie niet aflopend is, er dus een bepaald evenwicht optreedt en dientengevolge daarnaast ook nog een ander reactie-type moet optreden. Hiervoor komt alleen de omgekeerde neutralisatie-reactie, de hydrolyse, in aanmerking.

Het is een bekend feit, dat bij toenemende neutralisatie van een polyvalent zwak zuur, de pH van de oplossing of suspensie in water stijgt en dus de hydrolyse toeneemt. Om in waterig milieu een zekere graad van neutralisatie te handhaven, moet een overmaat base worden toegevoegd om de hydrolyse-reactie terug te dringen en wel des te groter naarmate de neutralisatie verder is voortgeschreden, de pH dus hoger is. Dit verklaart het gevonden rechtlijnig verband tussen toegevoegde en vrije alkaliteit.

Terwijl de eerste kleine hoeveelheden soda met klei reageren onder vorming van opgelost CO_2 volgens het reactieschema:

$\text{Ca-H-klei} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Ca-Na-klei} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 treedt eveneens in zeer geringe mate de omgekeerde hydrolyse-reactie op:



leidend tot een evenwicht, dat sterk naar rechts verschoven is, waarbij in de intermicellaire vloeistof een bufferend mengsel van CO_2 en een weinig NaHCO_3 ontstaat.

Naarmate de hoeveelheid toegevoegde soda groter wordt, neemt het gehalte aan NaHCO_3 absoluut en in verhouding tot de aanwezige hoeveelheid CO_2 toe, tot een punt bereikt wordt, waarbij het toegevoegde Na_2CO_3 juist volledig is omgezet in NaHCO_3 zonder dat enige overmaat aanwezig is.

De optredende neutralisatie- en hydrolyse-reacties kunnen dan gesommeerd worden tot een evenwichtsreactie, die schijnbaar aflopend is volgens het schema:



Tenslotte treedt met een overmaat Na_2CO_3 eenzelfde type evenwichts-reactie op, waarbij in de intermicellaire vloeistof het bufferend mengsel NaHCO_3 — Na_2CO_3 aanwezig is.

In deze continu veranderende evenwichtsreacties bij toevoeging van toenemende hoeveelheden soda neemt zowel de neutralisatie als de hydrolyse toe, zodat de neutralisatie afzonderlijk niet bepaald is. Wel is echter de hoeveelheid soda, waarbij schijnbaar alle toegevoegde Na_2CO_3 juist is omgezet in NaHCO_3 , karakteristiek voor een bepaalde klei in een gegeven suspensie-concentratie.

De vondst, dat de reactie tussen klei en soda een neutralisatie voorstelt, is reeds geponeerd door Vageler (25), naar achteraf is gebleken. Evenwel heeft hij hiervoor geen enkel bewijs geleverd. Het zou dus van belang zijn deze karakteristieke hoeveelheid soda voor iedere kleisoort te kunnen bepalen, omdat dan een verbetering van de Barker-Truog-titratie zou zijn bereikt.

Hierbij wordt evenwel verondersteld, dat voor het verkrijgen van de technologische voordelen, opgesomd in par. 1, juist deze karakteristieke hoeveelheid soda aan de klei moet worden toegevoegd, afgezien van de tijd van inwerking. De juistheid hiervan moet nog worden bewezen en dit kan alleen geschieden door proeven op de strengpers.

Zoals in het bovenstaande reeds werd aangeduid, treedt bij de neutralisatie een omwisseling op van Na^+ -ionen tegen H^+ -ionen en vooral tegen dissociërende OH-groepen.

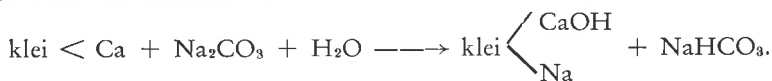
Dit betekent, dat de deeltjeslading toeneemt, dus een peptisering optreedt.

Evenwel kan de peptisatie nooit volledig zijn, omdat volgens de opgestelde reactievergelijking het in de dubbellaag aanwezige tweewaardige vlokkende Ca⁺⁺ daarin blijft en niet wordt omgewisseld. Bovendien ontstaat daarnaast een indifferent electrolyt (NaHCO₃ of een mengsel van NaHCO₃ met CO₂ respectievelijk Na₂CO₃), dat uitvlokkend werkt.

Een maat voor deze peptisatie wordt onder meer verkregen door de meting van de viscositeit in suspensievorm of van de verwerkbaarheid in plastische toestand. De viscositeit van een kleisuspensie in een gegeven hoeveelheid water moet bij toevoeging van de karakteristieke hoeveelheid soda de laagste waarde bereiken, die echter hoger is dan de minimale viscositeit in volledig gepeptiseerde toestand.

Evenzo moet de verwerkbaarheid een optimum vertonen, die in volledig gepeptiseerde toestand afneemt tot nul, omdat dan geen plasticiteit meer aanwezig is (zuiver viskeus en/of dilatant, zie (26)).

Tenslotte kan nog worden opgemerkt, dat het niet nodig is, dat een toenemende peptisatie gepaard gaat met een ladingsverhoging van de micellen. Het is ook mogelijk, dat bij het alkalischer worden van de kleisuspensie een „alkalische adsorptie” gaat optreden (27), waarbij hetzelfde resultaat ontstaat volgens het onderstaande reactieschema:

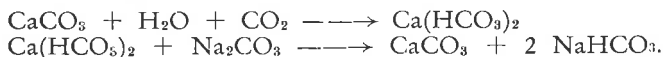


Hierdoor veranderen de coagulerende tweewaardige tegenionen in eenwaardige peptiserende ionencomplexen, waardoor hetzelfde resultaat optreedt. Het is niet zonder meer uit te maken welk van de twee mechanismen in werkelijkheid optreedt.

Wel wijst het feit, dat in het algemeen bij de gietpaatbereiding niet met soda alleen kan worden volstaan, op een ladingstoening, terwijl het omgekeerd ook bekend is, dat bij toevoeging van CaO aan een klei een gedeeltelijke peptisatie kan optreden (28), wijzend op een dissociatie volgens $\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$ (29) (pag. 146 van 23). Waarschijnlijk zullen beide mechanismen wel naast elkaar voorkomen, zij het ook in onbekende verhouding.

Het bovenstaande resultaat, dat is samen te vatten in de opgestelde neutralisatiereactievergelijking, is nog op enkele andere wijzen getoetst.

a) Het aanvankelijk ontstane $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, gevormd door de reactie van het CO₂ uit het gebruikte water en de lucht met het CaCO₃ uit de klei, moet bij een toenemende sodatoevoeging weer onoplosbaar worden door teruggevoerd CaCO₃



Inderdaad bleek het gravimetrisch bepaalde CaO-gehalte van enige filtraten van kleisuspensies, waaraan een toenemende hoeveelheid soda was gevoegd, regelmatig af te nemen. Dit is eveneens in grafiek 5 voorgesteld.

b) Verder deed zich de vraag voor, of de rechte lijn van de alkaliteit van de filtraten, bereid na een dag staan, wel een evenwicht voorstelt. Een gunstige aanwijzing hiervoor was het feit, dat de eveneens bepaalde pH-waarden van de suspensies een vloeiend gebogen kromme leverden zonder knikpunt.

Hiertoe werd dezelfde bepaling uitgevoerd aan kleisuspensies, die vier dagen gestaan hadden onder geregeld oproeren. De resultaten hiervan kunnen worden samengevat in een rechte lijn, praktisch evenwijdig aan de eerste

meetserie, maar hogere alkaliteiten weergevend. Uit de eenzijdige verschuiving van deze lijn mag geconcludeerd worden, dat na een dag werkelijk een evenwicht is ontstaan, terwijl door het regelmatig roeren van de suspensies meer CO_2 heeft kunnen reageren, zodat het gehalte aan $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ook van de blanco, hoger geworden was.

Resultaat:

100 g Koebongerd klei + 400 cc H_2O + x cc 10% soda,

vier dagen gestaan voor de filtratie.

1 cc soda: totale alkaliteit filtraat 1,899 maeq.,

waarvan 0,836 maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

2 cc soda: idem 2,319 maeq., waarvan 0,520 maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

3 cc soda: idem 2,776 maeq., waarvan 0,162 maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Hieruit mag worden geconcludeerd, dat ook bij een kalkhoudende klei een lijn door de oorsprong zou kunnen worden gevonden, als de filtratie had plaats gevonden na de minimaal noodzakelijke reactietijd (ca. 20 minuten) onder afsluiting van de lucht etc., zodat het CaCO_3 niet in oplossing kan gaan.

c) Om de invloed van de suspensieconcentratie na te gaan, werd nog een serie metingen verricht aan suspensies van 1 : 10 na twee dagen staan.

100 g Koebongerd klei + 1000 cc H_2O + x cc 10% soda, na twee dagen gefiltreerd.

1 cc soda: totale alkaliteit filtraat 2,220 maeq., waarvan 1,36 maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

2 cc soda: idem 2,899 maeq., waarvan 1,14 maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

3 cc soda: idem 3,742 maeq., waarvan 0,66 maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

5 cc soda: idem 5,373 maeq., waarvan 0,66? maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

7.5 cc soda: idem 6,89 maeq., waarvan 0,38 maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

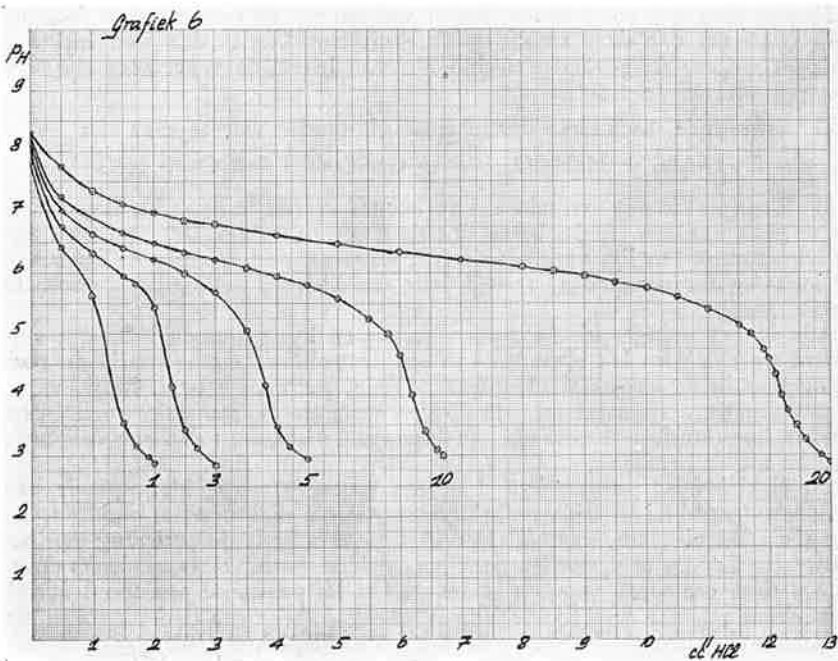
10 cc soda: idem 8,83 maeq., waarvan 0,25 maeq. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

De hoeveelheid vrije soda in het filtraat bedraagt bij toevoeging aan de suspensie van

1	cc soda:	0,00	maeq.
2	" "	0,090	"
3	" "	0,136	"
5	" "	0,544	"
7,5	" "	1,04	"

Dit resultaat is eveneens in grafiek 5 getekend, waaruit blijkt, dat de hellingshoek van de verkregen rechte lijn groter is dan van de oorspronkelijke lijn 1 : 4, hetgeen verklaard kan worden door een grotere invloed van de hydrolyse, met andere woorden om een gegeven toestand van de dubbellaag te handhaven, is in de meer verdunde kleisuspensie een grotere hoeveelheid soda, bicarbonaat of loog ($\text{pH} =$ meting OH^- ion concentratie) nodig in de intermicellaire vloeistof.

Aangezien juist deze hoeveelheid in het filtraat gemeten wordt, lijkt het of de klei minder gereageerd heeft, zodat de hellingshoek die van de theoretische lijn moet benaderen, die optreedt als in het geheel geen reactie heeft plaatsgevonden. Omgekeerd zou men kunnen concluderen dat een plastische klei (maximum 1 : $\frac{1}{2}$) schijnbaar nog beter reageert, omdat door de afnemende hydrolyse de hellingshoek kleiner zal zijn. Experimenteel is een toetsing hiervan zonder een afpersingsinstallatie uiterst moeilijk door de geringe hoeveelheid intermicellaire vloeistof en de moeilijke filtreerbaarheid van deze zeer geconcentreerde suspensies.



Grafiek 6 — Potentiometrische titraties van 50 cc van de filtraten van Koebongerd-kleisuspensies met 0—20 cc 5% NaHCO_3 .

d) Op geheel dezelfde wijze werd een proevenserie uitgevoerd met de toevoeging van een NaHCO_3 -oplossing. Hierbij werd overwogen, dat door de geringere alkaliteit (maximum pH = 8,35) geen of slechts een geringe neutralisatie mag optreden bij dezelfde suspensieconcentratie 1 : 4.

Hiertoe werd een ca. 5%-oplossing van natriumbicarbonaat gemaakt en gesteld op hetzelfde HCl. Uit het titratieresultaat, eveneens voorgesteld in grafiek 3, blijkt, dat 1 cc van deze oplossing overeenkomt met 0,598 maeq. HCl.

Resultaat:

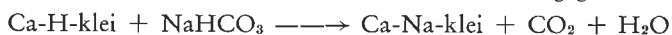
Toegevoegd	Gevonden in filtraat
1 cc 5% NaHCO_3 = 0,598 maeq.	0,892 maeq.
3 cc 5% „ = 1,794 „	1,616 „
5 cc 5% „ = 2,990 „	2,757 „
10 cc 5% „ = 5,98 „	4,465 „
20 cc 5% „ = 11,96 „	8,843 „

De titraties zijn voorgesteld in grafiek 6. Ook hier kan aan de begin-pH-waarden geen grote betekenis worden toegekend door de CO_2 -opname tijdens de filtratie. Wel blijkt uit de grafiek, dat de pH nadert tot de pH van een verzadigde NaHCO_3 -oplossing (8,35) naarmate de toegevoegde hoeveelheid groter wordt.

De gevonden alkaliteit van de filtraten is grafisch uitgezet in grafiek 5 en vormt weer praktisch een rechte lijn. In tegenstelling tot de sodalijn loopt de bicarbonaatlijn voor dezelfde suspensieconcentratie veel dichter bij de theoretische lijn, terwijl deze in ongeveer hetzelfde punt aanvangt.

Hieruit mag men concluderen, dat er wel een reactie tussen klei en bicarbonaat optreedt, dat deze reactie minder uitgesproken is dan van klei met soda en wegens de gevonden rechte lijn van hetzelfde type moet zijn, dus ook een neutralisatiereactie.

De optredende reactie kan dus schematisch worden weergegeven als:



e) Tenslotte is nog getracht een verhoogde reactie te bewerkstelligen door uit te gaan van een H-klei bereid uit de Koebongerdklei. Deze proeven zijn mislukt, omdat een lijn verkregen werd, waarvan de hellingshoek ligt tussen de soda- en bicarbonaatlijn, terwijl juist een kleinere hellingshoek verwacht mocht worden.

Alle in het voorgaande besproken resultaten kunnen ondubbelzinnig verklaard worden door het optreden van een neutralisatiereactie, terwijl dit toch bij de gebruikte zwak-alkalisch reagerende klei geenszins voor de hand lag.

Het negatieve resultaat met de H-klei, waar de neutralisatie vanzelfsprekend is, kan dus deze theorie niet omverwerpen, maar moet dan ook verklaard worden uit de bereiding.

De H-klei werd vervaardigd door een geconcentreerde kleisuspensie van de Koebongerd-klei in een speciaal geconstrueerde dialysator te onderwerpen aan een elektrolyse, waarbij aanvankelijk getracht is de ontleding van het aanwezige CaCO_3 te versnellen door het inleiden van CO_2 . Desondanks duurde het ruim een week voor de stroomsterkte bij constante potentiaal afviel. Het schijnt nu, dat deze tijd te lang is geweest, zodat een ontleding van het kleimineraal is opgetreden onder vorming van H-Al-klei (30).

Een sterke aanwijzing hiervoor werd verkregen uit een titratie met loog, waaruit bleek, dat de begin-pH maar 6,8 bedroeg, terwijl minstens 4,5 verwacht mocht worden en de adsorptiecapaciteit bij $\text{pH} = 8,35$ slechts 8,3 maeq. per 100 g $< 2 \mu$, terwijl hiervoor 20—40 maeq. behoorde te worden gevonden.

Conclusie

Uit de resultaten van dit werk blijkt:

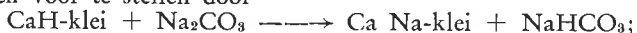
1° dat de omwisselingsreactie niet volgens het door Johnson, Pfefferkorn e.a. aangegeven schema verloopt



Achteraf is ook dit zonder meer duidelijk uit het feit, dat de pH hoger dan 8,35 moet zijn om CaCO_3 neer te slaan en onoplosbaar te houden.

Voor het hier behandelde probleem betekent dit, dat het niet mogelijk is de titratiemethode van Barker & Truog te verbeteren door een bepaling van de adsorptie-capaciteit;

2° dat de reactie tussen klei en soda een gewone neutralisatiereactie vormt, schematisch voor te stellen door



3° dat de hydrolyse van groot belang is, leidend tot een evenwicht, afhankelijk van de suspensieconcentratie;

4° dat uit dit reactieverloop blijkt, dat met soda alleen nooit een volledige peptisatie kan optreden:

a) doordat de Ca^{++} -ionen uit de dubbellaag niet door omwisseling verwijderd worden;

b) daarnaast een vrij indifferent electrolyt ontstaat, dat altijd uitvlokkend werkt;

5° dat de mate van peptisatie en ook de optimale hoeveelheid toe te voegen soda afhangt van de begin-pH van de klei; hoe zuurder de klei, hoe meer soda nodig is om een bepaalde pH te bereiken, waarbij des te meer peptisatie optreedt;

6° dat omgekeerd een klei, die volkomen in evenwicht is met CaCO_3 en het CO_2 der lucht, een intermicellaire vloeistof van $\text{pH} = 8,35$ bezit, zodat geen soda meer kan worden toegevoegd om dit punt te bereiken;

7° dat men, indien de klei vrij sterk alkalisch is, dus de intermicellaire vloeistof maar weinig lager is dan 8,35, waarschijnlijk met een beetje van het duurder NaOH hetzelfde technologische resultaat zal bereiken als met een wat zuurdere klei met meer soda, omdat door de afwezigheid van het vlokkende NaHCO_3 ongeveer dezelfde peptisatiegraad bereikt kan worden;

8° dat op grond van het bovenstaande nu ook duidelijk is waarom NH_4OH , de door Odén voorgestelde peptisator voor de granulometrische analyse, veelal slecht werkt. Immers worden slechts de resterende H^+ -ionen en een aantal OH -groepen geneutraliseerd, zonder dat de uitvlokkende ionen (Ca en Mg) uit de dubbellaag worden verwijderd;

9° dat het nu eveneens verklaarbaar is waarom in de fijnkeramiek praktisch nooit alleen soda als peptisator wordt gebruikt. De hiermee bereikte peptisatie is niet groot genoeg, uitgezonderd wanneer de kleisoorten door het wasprocédé in de H -vorm aanwezig zijn en tevens voldoende humus bevatten dat in de vorm van Na -humaat als schudkolloïd kan werken;

10°. dat de bekende opstijving van een klei bij toevoeging van CaO na een voldoende tijd van inwerking verandert in een gedeeltelijke peptisatie.

§ 4. Het suspensie-effect

Zoals in par. 2 is uiteengezet, levert de potentiometrische titratie volgens Barker-Truog, voorgesteld in de grafieken 1 en 2, (p. 93 en 95) geen juiste en betrouwbare resultaten voor het benodigde quantum soda, dat aan een kleisoort moet worden toegevoegd om een optimale verwerkbaarheid te verkrijgen.

Aangetoond werd, dat afhankelijk van de omstandigheden, waaronder de titratie wordt uitgevoerd, uit de noodzakelijke raaklijnconstructie iedere hoeveelheid tussen praktisch nul % en een onbepaalbare maximale waarde kan worden verkregen.

Toch is het idee om de noodzakelijke hoeveelheid soda af te lezen uit een soort titratie, die in verband met de veranderende zuurgraad het best potentiometrisch kan zijn, op zichzelf wel goed, als de metingen maar aan een systeem in evenwicht kunnen worden uitgevoerd. In par. 3 is voor het onderzoek naar het mechanisme van de inwerking van soda op klei een werkwijze beschreven, die wellicht in principe ook gebruikt zou kunnen worden voor de bepaling van de toe te voegen hoeveelheid soda, althans voor één gegeven suspensieconcentratie. Hierbij werden een aantal suspensies met toenemend soda-gehalte gecentrifugeerd, gefiltreerd en dit filtraat potentiometrisch getitreerd met zuur. Alleen de filtraten van de suspensies met hoge soda-gehalten vertoonden een pH boven 8,35, hadden een buigpunt bij deze pH-waarde in de titratiecurve en bevatten dus een zekere hoeveelheid vrije soda.

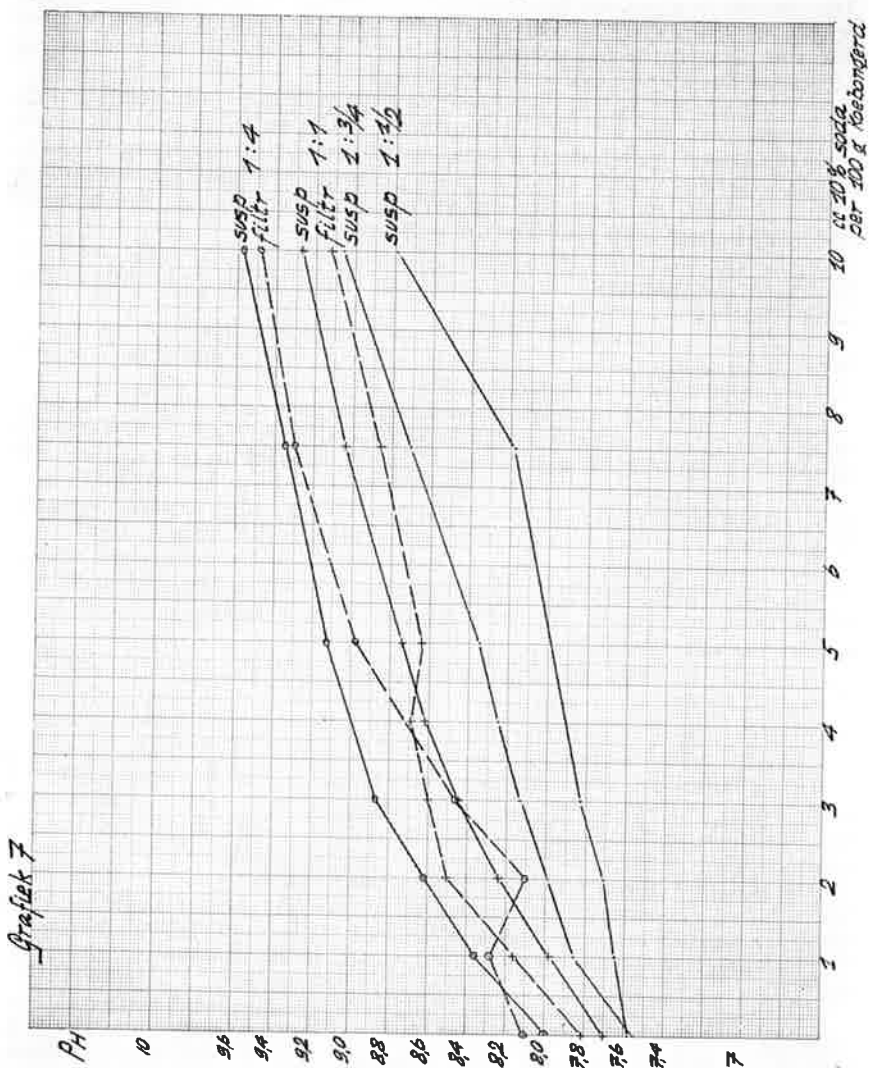
Zoals reeds is uiteengezet, kan men de gevonden hoeveelheden vrije soda als functie van de toegevoegde hoeveelheden extrapoleren naar nul en zodoende de toegevoegde hoeveelheid bepalen, die juist volledig is omgezet tot natriumbicarbonaat (zie grafiek 5).

Afgezien van het feit, dat deze hoeveelheid ook nog afhankelijk blijkt te zijn van de suspensieconcentratie (hydrolyse) is deze werkwijze voor een simpele bepaling van de benodigde hoeveelheid soda veel te ingewikkeld en te omslachtig. Het zou reeds veel eenvoudiger zijn van de filtraten alleen de pH op te meten als functie van de toegevoegde hoeveelheid soda, dus hiermee geen titraties uit te voeren, zoals weergegeven in grafiek 4. De geïnterpoleerde toegevoegde hoeveelheid, waarbij het filtraat juist een $\text{pH} = 8,35$ bezit, zou dan de gevraagde hoeveelheid kunnen voorstellen. Tegen deze werkwijze zijn echter twee bezwaren aan te voeren.

In de eerste plaats is het moeilijk een helder centrifugaat te krijgen van de steeds verder peptiserende suspensies, terwijl filtereren foutieve uitkomsten geeft door inwerking van het koolzuur uit de lucht. Dit blijkt bijvoorbeeld uit grafiek 7, waar de heldere centrifugaten van de kleisuspensies 1 : 1 met 0 τ/m 4 cc soda een hogere pH blijken te bezitten dan de suspensies zelf, terwijl de centrifugaten van de suspensies met hogere sodatoevoeging, die eerst nog gefiltreerd moesten worden om de gepeptiseerde kleistof af te scheiden, een lagere pH bezaten dan de suspensies. De pH-waarden van de

intermicellaire vloeistoffen van de suspensies 1 : 4 die alle gecentrifugeerd en daarna nog eens gefiltreerd werden, blijken dan ook onregelmatig te verlopen (grafiek 7).

Niet onderzocht is de vraag of men de pH-metingen wellicht aan enigszins troebele centrifigaten kan uitvoeren, omdat de kleiconcentratie daarin ten slotte nog maar gering is. Indien dit mogelijk zou blijken, zou reeds een aanzienlijke vereenvoudiging van het per bepaling te verrichten werk zijn bereikt.



Grafiek 7 — Potentiometrische titraties van 100 g Koebongerd-klei in verschillende concentraties met 10% soda-oplossing met de pH van enkele bijbehorende filtraten.

Weliswaar werden de buigpunten in de titraties, voorgesteld in de grafieken 3 en 4, gevonden in de onmiddellijke omgeving van $\text{pH} = 8,35$, maar eigenlijk behoorde een iets lagere pH -waarde gevonden te worden. $8,35$ is inderdaad de pH -waarde van een verzadigde NaHCO_3 -oplossing, (31) maar de concentratie aan NaHCO_3 in de intermicellaire vloeistof is maar betrekkelijk gering in normale omstandigheden en de pH daarvan dus lager (zie ook grafiek 21).

Weliswaar kan de juiste pH -waarde voor iedere concentratie berekend worden uit de dissociatieconstante van koolzuur volgens

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}z + \frac{1}{2} \log c$$

(31), waarin $\text{p}z$ = sterkte-exponent (koolzuur = 6,37) en c = zoutconcentratie (aan NaHCO_3 in grmolen/L) maar deze berekening kan alleen juist zijn als geen andere zouten aanwezig zijn (activiteitsvermindering en bufferwerking) en geen omwisseling optreedt.

In de tweede plaats zou deze bepaling moeten worden uitgevoerd met het centrifugaat van een klei in een consistentie zoals technisch gebruikt wordt, dus met tamelijk gering watergehalte, om de invloed van de hydrolyse tegen te gaan. Afgezien van de vraag of in dit geval nog sprake is van een intermicellaire vloeistof, zou deze vloeistof verkregen moeten worden door afpersen, daar centrifugeren geen resultaat zou opleveren.

Tegen deze werkwijze blijken dus zoveel bezwaren te bestaan, zowel van theoretische als praktische aard, dat van een toepassing als verbeterde Barker-Truog titratie moet worden afgezien.

Aangezien voor een snelle laboratoriummethode ook het bereiden van een groot aantal centrifugaten enigszins een bezwaar vormt, moet gezocht worden naar een meetmethode in de kleisuspensie zelf.

Bij een toenemende neutralisatie van een klei met soda ontstaat daarnaast een $\text{NaHCO}_3\text{-CO}_2$ buffer, gevolgd door een $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ buffer. In de titratiecurve kon men dus a priori een buigpunt verwachten op de plaats waar juist alle soda is omgezet in het niet-bufferende zuivere NaHCO_3 . Evenwel werd als titratiecurve een vloeiend gebogen lijn gevonden zonder karakteristieke punten, waar dus niets uit af te lezen valt (grafieken 2, 7, 19).

Het zou onjuist zijn als karakteristieke hoeveelheid soda dat quantum te kiezen, waarbij de suspensie zelf een $\text{pH} = 8,35$ bezit. Uit grafiek 7 blijkt bijvoorbeeld, dat om de suspensie op $\text{pH} = 8,35$ te brengen voor 100 g Koebongerd-klei nodig is:

1	cc	10%	soda	bij een suspensieconcentratie	1 : 4
2,45	cc	"	"	"	1 : 1
5	cc	"	"	"	1 : $\frac{3}{4}$
8,2	cc	"	"	"	1 : $\frac{1}{2}$

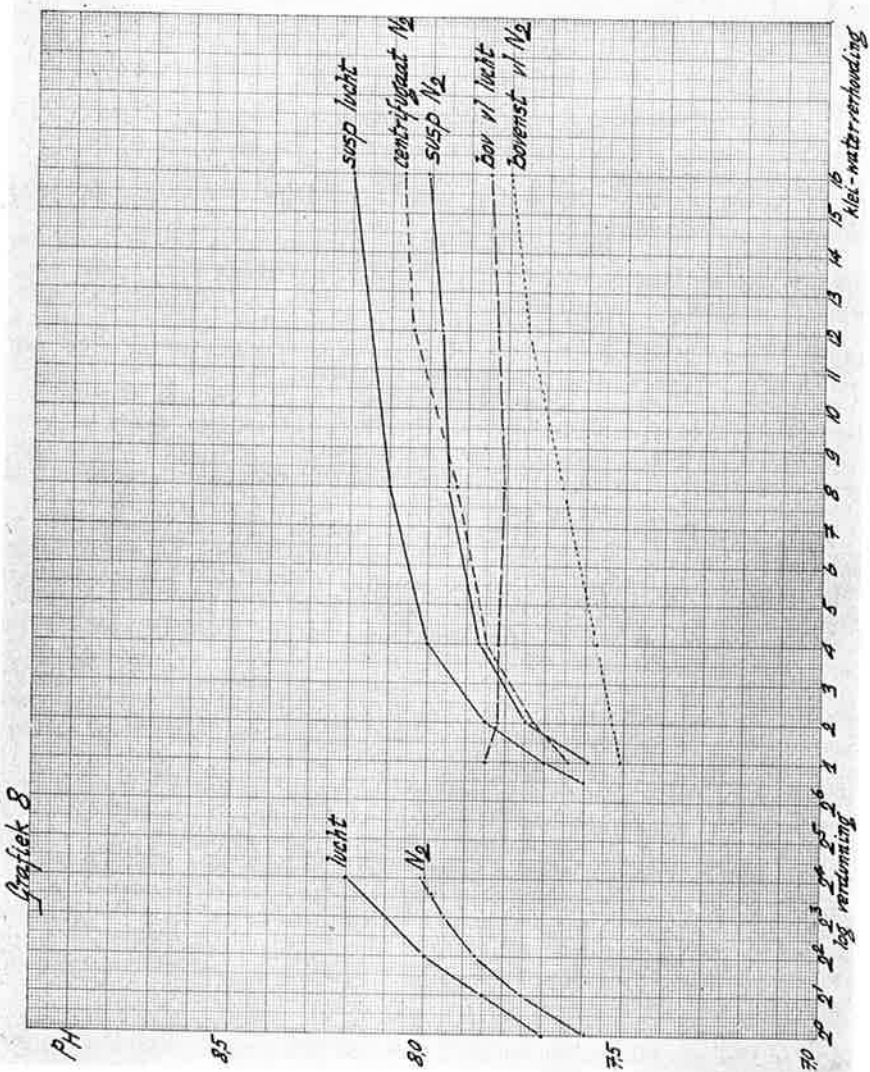
Hieruit blijkt, dat de suspensie- pH afhankelijk is van de suspensie-concentratie, zodat een pH -waarde tot welke getitreerd zou moeten worden eveneens concentratie-afhankelijk is. Dit verschijnsel wordt suspensie-effect genoemd.

Ook grafiek 8 vormt een goede demonstratie van het suspensie-effect, aangezien hierin de suspensie- pH van de natuurlijke klei zonder verdere toevoegingen is uitgezet tegen de kleiconcentratie (verduunning). Hieruit blijkt, dat de pH tendeert naar een bepaalde eindwaarde als de concentratie nadert tot nul.

De oplossing of vloeistof, waarin juist geen gesuspendeerd materiaal meer aanwezig is, kan men ook krijgen door het vaste materiaal uit de suspensie zo snel af te scheiden, dat geen veranderingen in het systeem kunnen plaatsvinden. Aangenomen dat klei een praktisch onoplosbare stof is, zou deze stof bij iedere suspensie-concentratie in evenwicht zijn met dezelfde verzadigde

oplossing en dientengevolge de pH van de centrifugaten, onafhankelijk van de suspensieconcentratie, constant moeten zijn. Om te onderzoeken of deze of een dergelijke werkwijze voor ons doel praktisch bruikbaar gemaakt zou kunnen worden, moet eerst de oorzaak nagegaan worden van deze concentratie-afhankelijkheid.

Pallmann (32) is de eerste geweest, die het incidenteel eerder geconstateerde verschijnsel de naam suspensie-effect heeft gegeven en uitvoerig heeft onderzocht aan tal van stoffen.



Grafiek 8 — De zuurgraad van Koebongerd-kleisuspensies in afhankelijkheid van de concentratie in lucht en onder stikstof, gemeten na één dag staan.

Merkwaardig genoeg is aan dit onderwerp experimenteel alleen nog maar door Puri (33) gewerkt. Daarentegen is de door Pallmann opgesteld verklaring tot op heden een punt van discussie (34-39).

Pallmann heeft aangetoond, dat de pH van de intermicellaire vloeistof van negatief geladen solen en suspensies in het algemeen hoger is dan de pH van de suspensies zelf en omgekeerd voor positief geladen solen. Empirisch vond hij een lineair verband tussen solconcentratie c en de uit de pH-waarde berekende H^+ -ionenconcentratie ($pH = -\log cH^+$) voor de lagere solconcentraties. Dit verband is dus aan te geven als $C_{H^+} = c_{H_0} + K.c$, waarin $c_{H^+} =$ de H^+ -ionenconc. in het sol, $c_{H_0} =$ de H^+ -ionenconc. van de bijbehorende intermicellaire vloeistof en K een constante, die voor iedere stof afzonderlijk bepaald moet worden. Bij hogere solconcentraties buigt de rechte lijn convex om naar de concentratie-as en geldt bovenstaande lineaire betrekking niet meer.

Aangezien klei altijd negatief geladen is, zodat de suspensie-pH altijd lager moet zijn dan de pH van het filtraat, zou men hiervan in principe gebruik kunnen maken voor het hier aan de orde zijnde doel. Het probleem luidt dan: wat is de pH van een kleisuspensie, waarvan de bijbehorende intermicellaire vloeistof bijvoorbeeld een pH-waarde 8,35 bezit.

Hiervoor dient men een geschikt concentratiegebied op te zoeken, waar het lineaire verband tussen concentratie en suspensie-pH geldig is en verder moet worden nagegaan, wat men dient te verstaan onder concentratie. Dit laatste is nodig om met één relatie voor verschillende kleisoorten te kunnen volstaan, zodat de waarde van de constante K in de bovenvermelde relatie niet voor ieder materiaal apart vastgesteld behoeft te worden.

De vraag naar de concentratie betekent, dat de invloed van het verschil gehalte aan skeletmateriaal van de diverse kleisoorten nagegaan moet worden. Indien deze vraagstelling te ruim is gekozen, zou men K apart kunnen bepalen voor kaoliënen en illietklei, desnoods nog verder gespecificeerd als (gesloten) illiet en ammersooiet (39).

Neemt men in eerste benadering aan, dat het skeletmateriaal geen invloed heeft op de pH-meting, hetgeen plausibel is, dan zou voor de concentratiebepaling bijvoorbeeld het gehalte aan lutum (fractie $< 2\mu$) kunnen worden gebruikt, dat uit anderen hoofde veelal toch bekend moet zijn.

Echter is ook bekend, dat bij de bepaling van de adsorptiecapaciteit de aanwezigheid humus een zeer grote invloed heeft.

Aangezien het hier een sterk verwant probleem betreft, zou men kunnen proberen als concentratie in te voeren het lutumgehalte + driemaal het humusgehalte, omdat deze som (actief materiaal) voor Nederlandse grondsoorten een redelijk constante adsorptiewaarde bezit (40).

Helaas komt men dan weer in moeilijkheden door de vraag wat tot humus gerekend moet worden en hoe dit bepaald kan worden. In de grofkeramisch gebruikte kleispecies komen immers vaak duidelijk herkenbare plantendelen, vooral wortels voor, wat wel organische stof, maar nog geen humus is.

Gesteld, dat een goede humusbepaling is uitgekozen respectievelijk uitgewerkt, dan is dit gedeelte van het probleem experimenteel op te lossen door de onderlinge vergelijking van de suspensie-pH in afhankelijkheid van de gewichtconcentratie van een groot aantal verschillende kleisoorten met bekend lutum- en humusgehalte.

Uit het werk van Pallmann blijkt, dat zowel bij de door hem onderzochte Engelse klei als bij een bentoniet, boven een concentratie van circa 0,5% reeds een afwijking van het rechtlijnige verband begint op te treden.

Ofschoon tegen het werken met deze sterk verdunde suspensies op zichzelf

geen bezwaar bestaat, is het de vraag of een extrapolatie naar de in de techniek gebruikte uiterst geconcentreerde suspensies (vormbakprocédé) of zelfs naar plastische klei van strengpersistentie, nog toelaatbaar is. Dit komt neer op de vraag welke betekenis moet worden gehecht aan het punt van ombuiging, met andere woorden is dit reeds een onderlinge beïnvloeding der micellen (in tegenspraak met bijvoorbeeld (17)) of vormt de door Pallmann opgestelde formule slechts een grove benadering voor het werkelijke gebeuren.

Aangezien bij de meting van een zuurgraad altijd met pH-cijfers wordt gewerkt en de oorspronkelijke definitie $pH = -\log C_H$ al lang verlaten is, zou het gunstig zijn met een logaritmisch of semilogaritmisch verband te kunnen werken, in plaats van de lineaire Pallmann-relatie. Gesteld al dat het mogelijk zou zijn, deze vraagstukken experimenteel op te lossen, dan blijft nog het probleem van de extrapolatie van tamelijk naar uiterst geconcentreerde suspensies, omdat in de technisch gebruikte kleisuspensies de aanwezige dubbellaagen elkaar in ieder geval wederzijds moeten indrukken en beïnvloeden (41).

Als verklaring heeft Pallmann de kolloïdchemische hypothese opgesteld, dat de H^+ -ionen in de dubbellaag van een micel de potentiaal van een reversibele waterstofelectrode beïnvloeden, dus ten dele elektrochemisch actief zijn.

Hiermede kan dus de constante en hogere pH van de intermicellaire vloeistof en de afname van de pH in toenemend geconcentreerdere suspensies volledig verklaard worden.

Daarentegen meent onder meer Loosjes (35) op grond van een foutief theorema van Rabinowitch en Kargin, dat de chemische potentiaal van een ion op iedere plaats in een suspensie gelijk moet zijn, zodat het suspensie-effect gezocht moet worden in de potentiaalverandering van de KCl-hevel van de calomelelektrode in een suspensie, hetgeen hij naar analogie van een door hem gevonden capillair-effect meent te hebben kunnen bewijzen. Dit betekent echter alleen, dat het suspensie-effect gecompliceerder is dan uit deze relatief eenvoudige verklaringen blijkt.

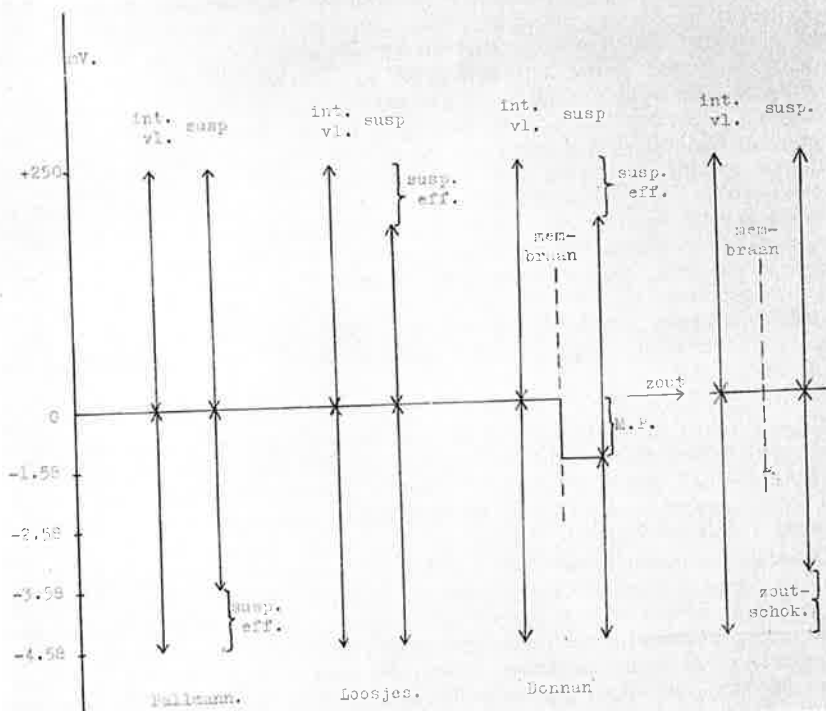
Het is wellicht mogelijk een synthese tussen de opvattingen van Pallmann en Loosjes te bereiken door toepassing van de thermo-dynamica zoals die in de Donnan-theorie is gekristalliseerd.

In par. 3 is reeds gebruik gemaakt van de opvatting, dat een kolloïdaal-deeltje, omgeven door zijn intermicellaire vloeistof, een speciaal Donnan-evenwicht voorstelt. Zoals bekend, treedt bij een normaal Donnan-evenwicht een membraanpotentiaal op, meetbaar met twee gelijke referentie-elektroden, waarvan de grootte een functie is van de activiteiten van eenzelfde ionsoort in de beide compartimenten.

In tegenstelling tot de gangbare opvatting treedt deze membraanpotentiaal niet als sprong op aan het materiële membraan, maar de celhelft met de negatieve niet diffundeerbare suspensie bevindt zich op een lager potentiaal-niveau dan de evenwichtsvloeistof die men op aardpotentiaal of willekeurig nul kan stellen.

Indien een groot quantum zout wordt toegevoegd, nadert de membraanpotentiaal tot nul. Evenzo heeft een negatief sol of suspensie een negatief potentiaalniveau ter grootte van de dubbellaagpotentiaal, gemiddeld over de halve afstand tussen twee deeltjes.

Aangezien een referentie-elektrode (KCl-hevel) alleen reageert op het potentiaalniveau en de omkeerbare elektrode zowel op potentiaalniveau als ionenactiviteit, kan men de verschillende opvattingen over het suspensie-effect als volgt grafisch voorstellen:



Volgens de Donnan-voorstelling bezit een negatief geladen suspensie een grotere H^+ -ionenactiviteit, in overeenstemming met de opvatting van Pallmann, maar deze komt tot uiting aan de calomelelektroden, in overeenstemming met Loosjes en is gelijk aan de membraanpotentiaal (Donnan). De hier ontwikkelde hypothese over het suspensie-effect is experimenteel goed te toetsen, maar dit is nog niet gebeurd en zou ook buiten de omlijsting van het behandelde onderwerp vallen.

Tot heel andere resultaten is Puri (33) gekomen. Uitgewassen gronden met homogene kationenbezetting vertoonden geen pH-verandering in suspensies variërend tussen 1 : 5 en 1 : 25. Zelfs bij hogere pH-waarden (circa 10), waarbij een hydrolyse kon worden verwacht tengevolge van de verdunning, was geen verandering te constateren. Dit merkwaardige resultaat, waarin het bestaan van een suspensie-effect geloofend is, werd verkregen door een grond te behandelen met 0,05 nHCl tot alle geadsorbeerde kationen verwijderd waren, gevolgd door uitwassen met water tot Cl^- vrij. Vervolgens werd de verkregen H-klei met diverse basen geneutraliseerd tot verschillende pH-waarden.

Het is niet onmogelijk, dat dit resultaat geweten kan worden aan een gedeeltelijke vernietiging van het kleioppervlak door de zoutzuurbehandeling. Indien de overeenkomstige chloriden aan de kleisuspensies worden toegevoegd, treedt een aanzienlijke pH-verlaging op, afhankelijk van de toegevoegde concentratie.

Puri meent, dat de zuurgraad beschreven kan worden door

$$pH = pH_0 - K \log C$$

waarin pH_0 de aanvankelijke zuurgraad zonder zout, C de zoutconcentratie in maeq. per 100 g klei en K een constante is, waarvan de waarde afhankelijk is van de aard van het toegevoegde kation.

De bekende variatie van de pH van eenzelfde natuurlijke grond (watergehalte, jaargetijde etc.) wordt door Puri dan ook geweten aan het gehalte aan oplosbare zouten.

Daarentegen is de pH in 1 n KCl praktisch constant. Het is hem dan ook gebleken, dat een natuurlijke grond in 1 n KCl evenmin een suspensie-effect vertoont, in tegenstelling tot dezelfde natuurlijke grond in water.

Hierop bestaat echter een belangrijke uitzondering: Wanneer grondsoorten $CaCO_3$ bevatten of hieraan deze stof wordt toegevoegd, is de pH afhankelijk van de verdunning van de suspensie zowel in water als in 1 n KCl.

Uit het overigens vrij onbetrouwbare onderzoek van Puri blijkt, dat veel meer aandacht moet worden besteed aan het gehalte aan oplosbare zouten in een klei ten aanzien van zijn elektrochemisch gedrag.

Keaton (42) heeft eveneens gevonden, dat de pH van kleisuspensies daalt naarmate de kleiconcentratie hierin hoger is. Belangrijk is zijn vondst, dat bij zure kleisoorten vaak een minimum in de pH-waarde optreedt, wanneer deze juist verzadigd is (vloei grens). Bij nog lagere watergehalten stijgt de pH weer. Daarentegen daalt in de meer alkalische gronden de pH regelmatig tot de laagste watergehalten, waarbij een meting nog mogelijk is.

Ter verklaring neemt hij aan, dat enerzijds de geadsorbeerde kationen bij steeds lagere watergehalten een preferente dissociatie gaan vertonen waarbij de metallische kationen relatief het meeste dissociëren, zodat een pH-stijging plaats vindt. Anderzijds blijft de pH regelmatig dalen tengevolge van het Debye-Hückel activiteitseffect, dat een functie is van de valentie en concentratie van de ionen in de grond suspensie.

Als de Pallmann-relatie al te gebruiken is voor een verbeterde Barker-Truog titratie, dan blijkt uit het bovenstaande, dat deze werkwijze aan vele beperkingen onderhevig is. Daarom is het gewenst na te gaan of kleisoorten in een veel groter concentratiegebied dan door deze onderzoekers is gebruikt, wel een echt suspensie-effect vertonen.

In grafiek 8 is uitgezet de pH van Koebongerd-kleisuspensies tegen de verdunning (water - kleiverhouding), waarbij deze aan de lucht en onder stikstof bewaard werden. Hierbij resulteren curven, die schijnbaar de neiging hebben om bij oneindige verdunning asymptotisch tot een eindwaarde te naderen. Vergelijkt men de beide verkregen lijnen onderling, dan blijkt onder dezelfde omstandigheden de pH-waarde van de kleisuspensies afhankelijk te zijn van het CO_2 -gehalte van het gebruikte water en de ermede in aanraking zijnde lucht.

In de onder stikstof bewaarde suspensies werd het CO_2 zo goed mogelijk geëlimineerd door de klei te dispergeren in tevoren uitgekookt water, de suspensie te ontluften en verder weer te verzadigen met zuivere stikstof.

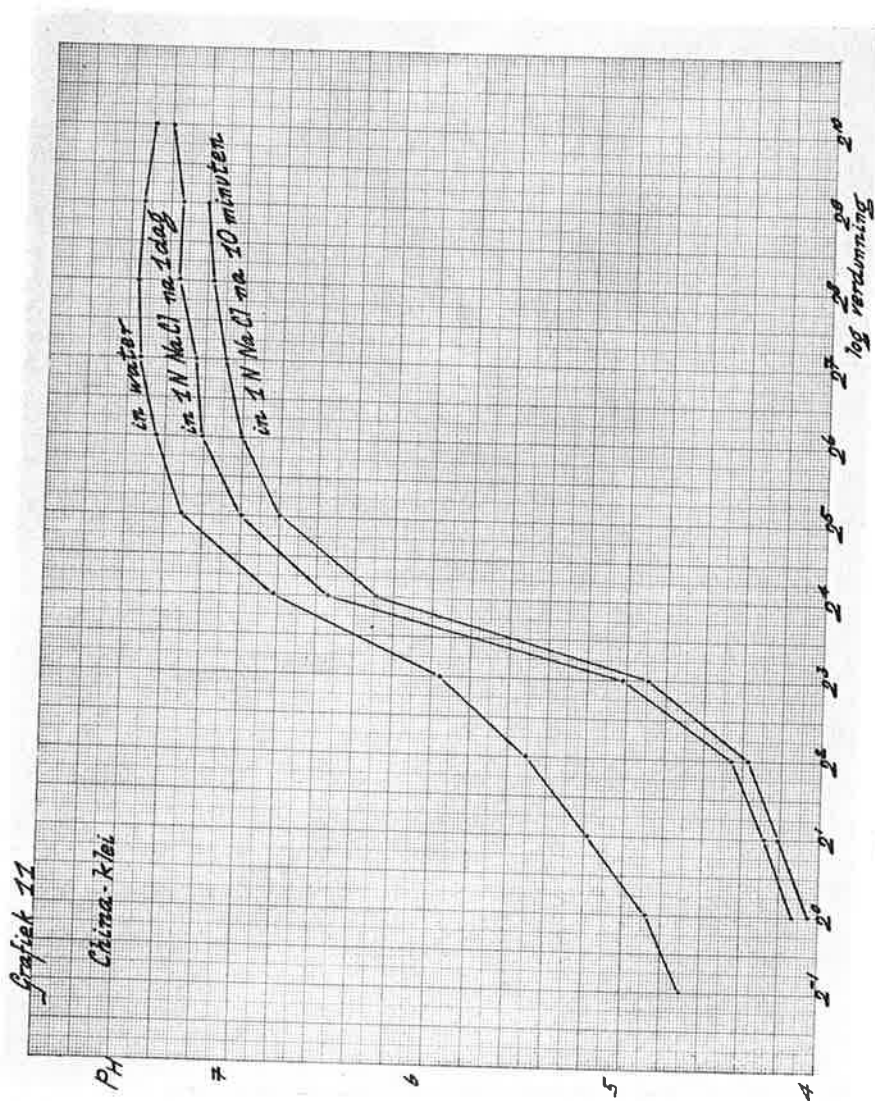
Het roeren van de suspensie geschiedde eveneens onder door- en overleiden van een stikstofstroom. Desondanks veranderde de suspensie-pH met de tijd, zij het ook niet zo sterk als de suspensies aan de lucht. Enerzijds kan dit geweten worden aan een verder inweken, anderzijds aan een te gebrekkige uitsluiting van het CO_2 uit de lucht.

Terwijl volgens Pallmann al deze suspensies eenzelfde intermicellaire vloeistof moesten bezitten, waardoor de centrifugaten dus een constante pH moesten vertonen, die gelijk moet zijn aan de asymptotische waarde van de

toegepast, afgezien van de geringe nauwkeurigheid, die verwacht moet worden tengevolge van de CO₂-inwerking tijdens de uitvoering van de noodzakelijke metingen.

Verder zijn de suspensie-pH waarden in dezelfde grafiek 8 nog logarit- misch uitgezet, waarbij flauw gebogen lijnen resulteren in het onderzochte concentratiegebied.

Om na te gaan of er een eenvoudig verband bestaat tussen pH-waarde en



Grafiek 11 — De zuurgraad van een China-klei in afhankelijkheid van de verdunning in water en in 1 n NaCl.

kleiconcentratie, zijn voor een aantal andere kleisoorten analoge curven bepaald.

Hiervan blijkt alleen een komklei uit de Betuwe zonder CaCO_3 een meer of minder rechte lijn te vertonen in een logaritmisch net, over een zeer groot concentratiegebied (grafiek 9).

Evenwel blijken de centrifugaten weer om de suspensie-pH lijn te schommelen, zodat ook hier de theorie van Pallmann niet opgaat.

Andere onderzochte kleisoorten, zoals een China-klei, Zettlitz kaolien, een ballclay en een Wyoming bentoniet vertonen in hetzelfde grote concentratiegebied een gedeelte van een klokvormige curve (grafieken 10 en 11).

Hieruit volgt, dat zowel de kolloïdchemische theorie van Pallmann (Donnan) als de fysisch-chemische theorie van Puri zijn gegrondvest op te weinig en onjuist uitgevoerde experimenten, speciaal voor het geval van de complexe stof klei.

Een systematisch en uitgebreid onderzoek zou nodig zijn om voldoende materiaal te krijgen voor een beter inzicht in het interessante verschijnsel van het suspensie-effect.

Bij gebrek hieraan kan helaas nog geen werkwijze worden opgesteld voor een verbeterde Barker-Truog titratie, gebaseerd op dit suspensie-effect.

§ 5. Zoutschok

Het verschijnsel, dat de pH van een kleisuspensie daalt bij toevoeging van een indifferent electrolyt, is landbouwkundig belangrijk in verband met de bemesting en daarom vrij uitvoerig onderzocht.

Verschillende oudere onderzoekers, onder wie vooral Daikuhara genoemd moet worden, hebben aangetoond, dat een omwisselingsreactie tussen het adsorptiecomplex van een grond en het toegevoegde electrolyt optreedt (43). Enerzijds is aangenomen, dat zowel Al^{+++} en Fe^{+++} als H^+ -ionen uitgewisseld worden (43, 44), anderzijds wordt wel gemeend, dat primair H^+ uitgewisseld wordt, dat vervolgens oplossend werkt op de kleistof, waardoor Al^{+++} vrijkomt (45, 46, 47). Evenwel moet de pH lager zijn dan 5,5, omdat anders het Al neerslaat in de vorm van $\text{Al}(\text{OH})_3$. De omwisseling kan dus schematisch worden voorgesteld door:



Uit het titratieresultaat met NaOH van een deel van de bovenstaande vloeistof van de grondsuspensie in 1 n KCl heeft Daikuhara met behulp van een omrekeningsfaktor een bekalkingsadvies kunnen opstellen.

Op analoge wijze is door Kappen de benodigde hoeveelheid kalk bepaald voor zwak zure of neutrale gronden zonder CaCO_3 uit de hydrolytische aciditeit in natrium-acetaatoplossing.

In verband met het hier aan de orde zijnde probleem, is de zoutschok van belang, omdat hiervan ten dele gebruik is gemaakt (par. 7) voor de verbeterde Barker-Truog titratie. Evenwel is een directe toepassing van de werkwijzen van Daikuhara en Kappen niet mogelijk, omdat volgens verder onderzoek (25) is gebleken, dat hiermee slechts globaal juiste resultaten kunnen worden verkregen en het in grofkeramische kleisoorten vrijwel altijd aanwezige CaCO_3 de bepaling illusoir maakt.

In tegenstelling tot de opvatting van Kappen, neemt Puri (33) aan, dat de pH van een kleisuspensie tot stand komt door een oppervlakte-ionisatie van de kolloïdale deeltjes en een hydrolyse van de omwisselbare basen. Door

toevoeging van een zout (gelijknamig kation) wordt de hydrolyse teruggedrongen, waardoor eveneens een lagere pH-waarde resulteert.

In een latere publikatie verklaart Puri (48) het verschijnsel van de omwisselingszuurgraad met behulp van de verdeling van een base tussen twee zuren van verschillende sterkte.

Pallmann (32) heeft gevonden, dat het suspensie-effect afnam bij toevoeging van zouten (KCl). Dit is de logische consequentie van de kolloïd-chemische opvatting, dat de geadsorbeerde H^+ -ionen minder actief zijn dan dezelfde in de intermicellaire vloeistof.

Worden door een omwisseling H^+ -ionen in de intermicellaire vloeistof gedrongen, dan moet de elektrometrisch bepaalde zuurgraad toenemen, terwijl het suspensie-effect moet afnemen als de dubbellen minder H^+ -ionen bevatten.

Volgens de Donnan-opvatting neemt de membraanpotentiaal af bij een zouttoevoeging, omdat dit zich bij hoge concentratie nagenoeg gelijk over beide compartimenten verdeelt. Door een indrukking van de dubbellen wordt ook het potentiaalniveau dus de gemiddelde potentiaal over de halve afstand tussen twee deeltjes kleiner.

Van het verschijnsel van de zoutshock is door de Bruyn (34) een elegant gebruik gemaakt voor de meting van de ζ -potentiaal van kolloïden. In een schoon kolloïdaal systeem zoals AgJ berust de stabiliteit op een adsorptie van potentiaalbepalende ionen, bijvoorbeeld J^- of Ag^+ . Deze zijn altijd in evenwicht met dezelfde ionen in de intermicellaire vloeistof, alleen is de concentratie daarin enkele grootte-orde kleiner. Voegt men nu aan een geconcentreerd sol een indifferent electrolyt toe, dan wordt het diffuse gedeelte van de dubbellaag (ζ) opgeheven. Aangezien geen voldoende ionen aanwezig zijn om door adsorptie de totale potentiaal weer bij te regelen, daalt de elektrochemische potentiaal van de potentiaalbepalende ionen met een bedrag gelijk aan de diffuse dubbellaagpotentiaal. Ofschoon hiermede geen directe verbetering van de Barker-Truog titratie te bereiken valt, was het toch aanlokkelijk om deze aan een modelstof (AgJ) getoetste theorie, op klei toe te passen, teneinde op statische wijze de ζ -potentiaal te meten, hetgeen voor vele andere onderzoekingen van belang zou zijn. Evenwel mag niet uit het oog verloren worden, dat klei zich in vele opzichten gedraagt als een kolloïd-electrolyt, waarbij geen adsorptie van potentiaal-bepalende ionen verantwoordelijk is voor de lading (49) (in tegenstelling tot (22), (50), e.a.), zodat het mechanisme geheel anders kan verlopen.

In de grafieken 12 en 13 is de pH-verandering als functie van de electrolytconcentratie uitgezet voor enkele kleisoorten.

In analogie met het gedrag van het AgJ -sol treedt aanvankelijk een sterke pH-daling op, maar bij de hogere zoutconcentraties loopt de lijn niet evenwijdig met de abcis, maar daalt nog langzaam, maar regelmatig. Zodoende is het niet duidelijk of het rechtlijnige stuk geëxtrapoliseerd moet worden naar de zoutconcentratie = 0 of dat het verschil tussen pH in water en bijvoorbeeld pH in 1 n NaCl genomen moet worden als maat voor de diffuse dubbellaagpotentiaal.

Alleen voor China klei (grafiek 13), die waarschijnlijk het minst verontreinigd zal zijn, is deze werkwijze wat uitgebreider uitgevoerd.

Met behulp van een extrapolatie werden voor ζ de volgende waarden gevonden:

in conc. 1 : 16	0,43 pH x 58 = 25 mV
in conc. 1 : 1	0,84 pH x 58 = 49 mV
in conc. 1 : $1/2$	0,74 pH x 58 = 43 mV

terwijl in de conc. 1 : 1/2 met toevoeging van 5 cc 1% soda

$$\zeta = 0,97 \times 58 = 56 \text{ mV.}$$

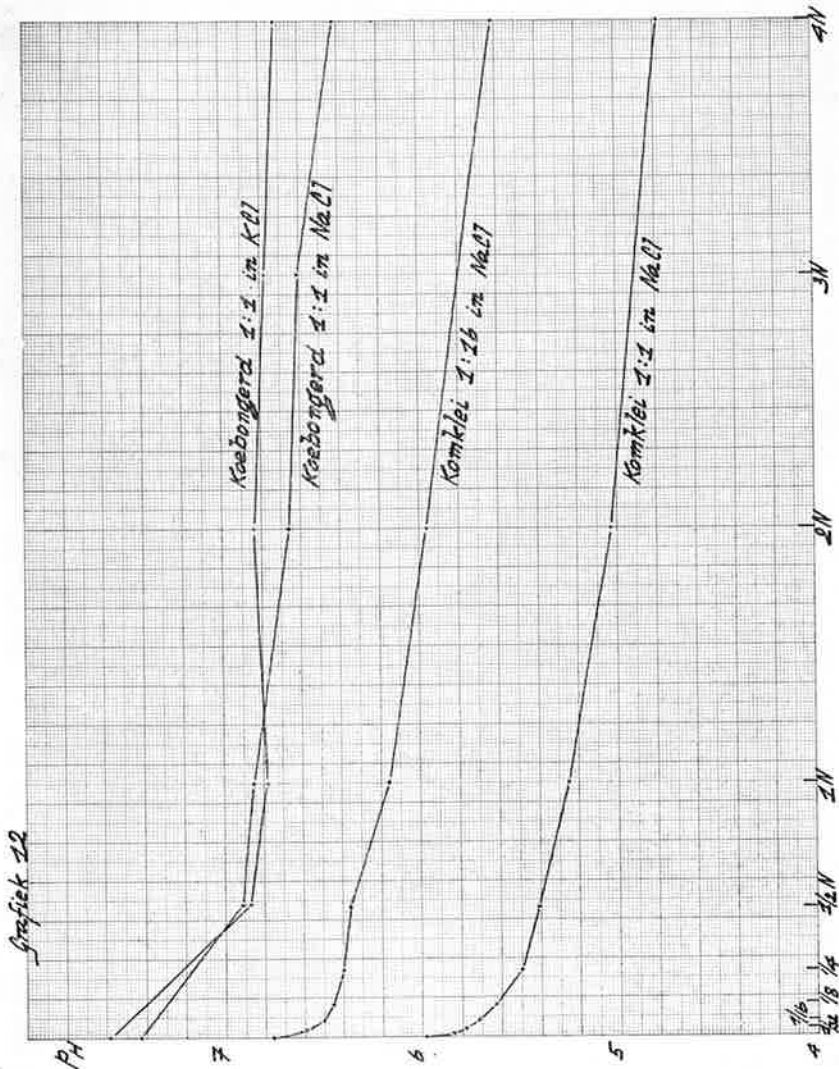
Bovendien werden nog dezelfde soort metingen uitgevoerd in China klei suspensies 1 : 1 bij toevoeging van 3 cc 1% soda.

(optimum, zie grafiek 22) met als resultaat:

$$\zeta = 0,94 \times 58 = 55 \text{ mV}$$

en bij toevoeging van 10 cc 1% soda (grote overmaat):

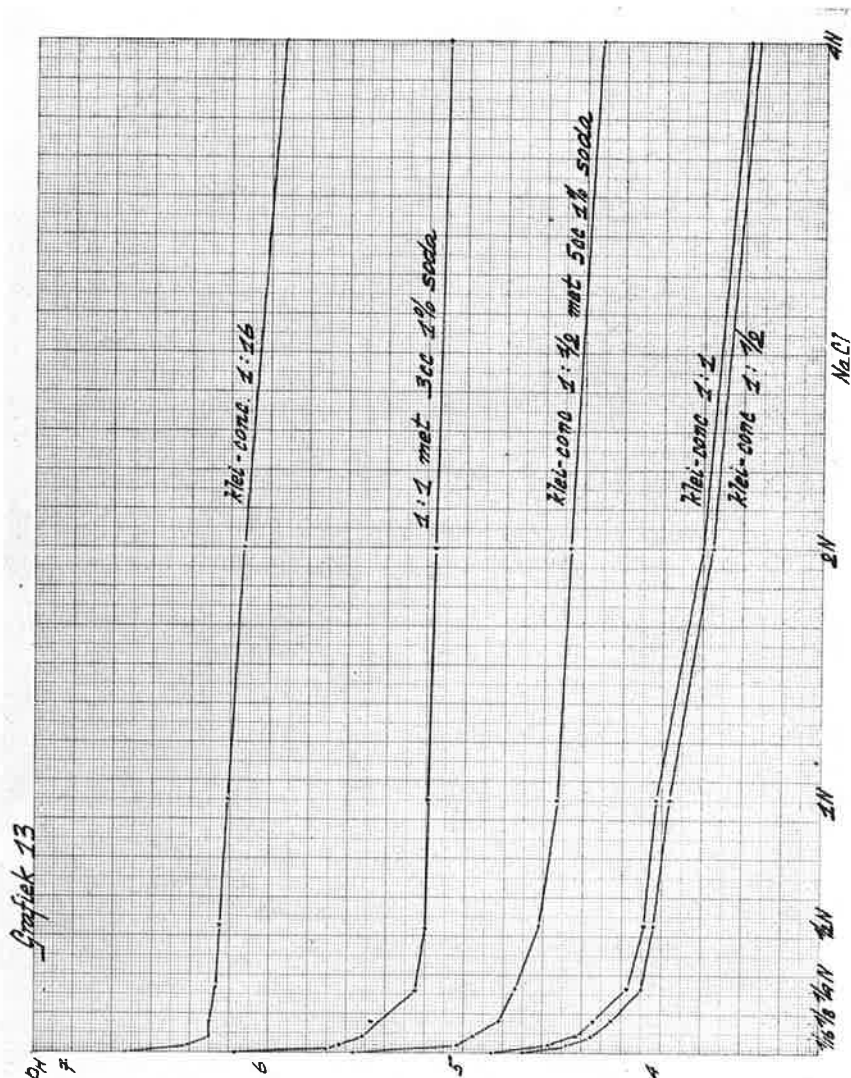
$$\zeta = 0,54 \times 58 = 31 \text{ mV.}$$



Grafiek 22 — De zuurgraad van een komklei en van Koebongerd-klei in afhankelijkheid van de toevoegde zoutconcentratie.

Afgezien van het feit, dat de absolute waarden voor ζ onwaarschijnlijk laag lijken (zie echter 51), blijkt de peptiserende invloed van soda, zodat in principe deze werkwijze, althans voor kaolien, bruikbaar blijkt. Dit geldt temeer, omdat de lading van kaolien misschien door adsorptie moet worden verklaard (12).

Toch is een nader onderzoek noodzakelijk, omdat uit voorproeven is gebleken, dat het pH-verschil groter is bij toevoeging van CaCl_2 dan van KCl aan eenzelfde klei, in tegenstelling tot het AgJ -sol. Dit zou erop kunnen wij-

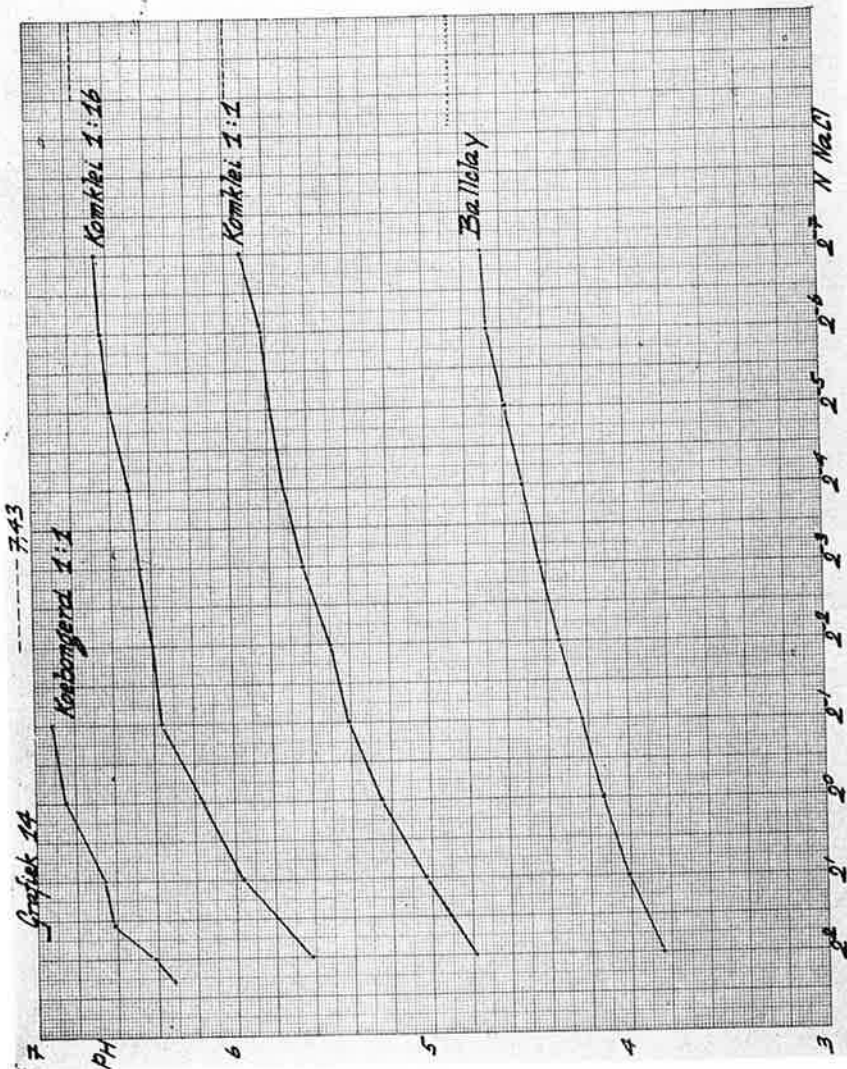


Grafiek 13 — De zuurgraad van China-klei in verschillende concentraties aan NaCl .

zen, dat het OH-ion niet potentiaal bepalend is en dus een geheel ander mechanisme prevaleert.

De gevonden resultaten zijn ook nog semi-logaritmisch uitgezet (grafieken 14 en 15), waarbij inderdaad meer of minder rechte lijnen ontstaan, vooral in het gebied van de verdunde zoutconcentraties, zodat de lijnen voldoen aan de vergelijking $pH = pH_1 + K \log C$.

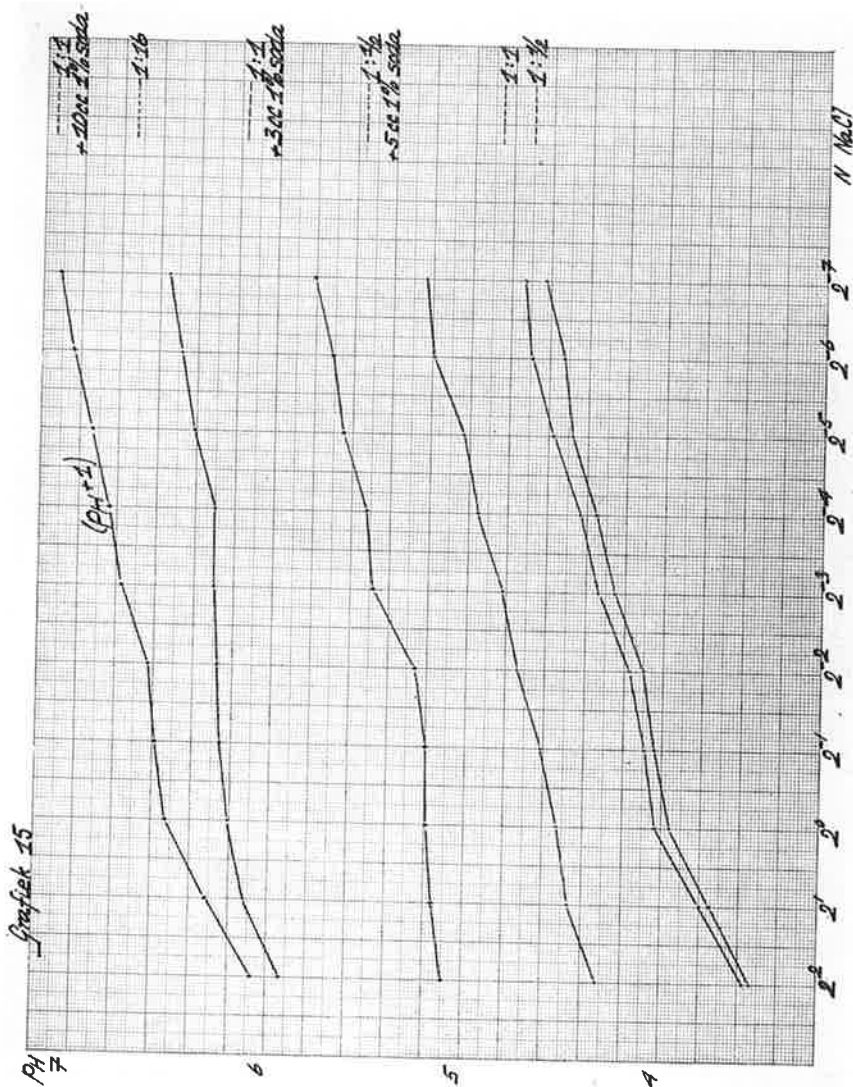
Een analoge formule is afgeleid uit het Donnan-evenwicht door Trofimow



Grafiek 14 — De zuurgraad van enkele kleisoorten als functie van de zoutconcentratie in logaritmische schaal.

(53), waaruit zowel de concentratie van de oplosbare zouten uit de klei, de dissociatie van geadsorbeerde kationen, als de pH bepaald kan worden.

Evenwel bleek een rigoureuze toepassing van zijn werkwijze op de door ons bepaalde krommen (grafieken 14 en 15) tot zulke eigenaardige resultaten te leiden, dat ook dit nader onderzocht dient te worden. Aangezien een klei met een zoutoplossing na bepaalde tijd een systeem in evenwicht vormt, waarbij de H⁺-ionen uit de dubbellaag en vooral de potentiële H⁺-ionen (dissociabele OH-groepen) niet volledig omgewisseld zijn door de kationen



Grafiek 15 — De zuurgraad van China-klei als functie van de zoutconcentratie, logaritmisch uitgezet.

van het toegevoegde zout, zelfs bij de hoogste concentraties, kan hierop geen gemodificeerde Barker-Truog titratie worden gebaseerd.

Toch zou een volledige verklaring van het verschijnsel van de zoutshock een beter inzicht geven in het ingewikkelde gedrag van kleisuspensies, zodat een nader onderzoek gewenst is, temeer daar de mogelijkheid bestaat, dat hieruit belangrijke toepassingen (ζ -potentiaal, oplosbaar zout in de klei enz.) gevonden kunnen worden.

§ 6. De isohydrische zuurgraad van kleisuspensies

In par. 4 moest worden geconcludeerd, dat het verschijnsel van het suspensie-effect van klei niet geheel kan worden begrepen uit de kolloïd-chemische opvatting, dat de H^+ -ionen in een dubbellaag ten dele elektro-metrisch actief zijn.

De verandering van de suspensie-pH met de concentratie is tenminste ook nog afhankelijk van het chemische verschijnsel van de hydrolyse, terwijl de aanwezigheid van oplosbare zouten eveneens van invloed moet zijn.

Of nog meer factoren dit verschijnsel beïnvloeden, bijvoorbeeld aard van het kleimineraal, humus, neutralisatiegraad, kan uit het weinige hierover verrichte werk niet geconcludeerd worden, maar is geenszins onwaarschijnlijk.

Puri (54) heeft getracht de pH van een kleisuspensie te bepalen onafhankelijk van hydrolyse en oplosbaar zout, dus ook van de suspensie-concentratie, zodat een ware absolute pH resulteert. Als zodanig heeft hij de isohydrische pH voorgesteld. Deze is gedefinieerd als de pH van een bufferoplossing, die niet verandert in aanraking met een grond. Ter motivering wordt aangevoerd, dat een volledig onverzadigde grond (H-klei) zich gedraagt als een acidoid (een vast onoplosbaar zuur in suspensie) met een goed gedefinieerde titratiecurve.

De pH-waarde van een natuurlijke grond vormt dan een enkel punt van deze titratiecurve, waarvan de plaats bepaald wordt door de mate van neutralisatie door basen.

Hierbij wordt dan aangenomen, dat door titratie met verschillende basen eenzelfde titratiecurve ontstaat. Een natuurlijke grond kan zodoende worden opgevat als een buffermengsel van vast zuur en klei-zout.

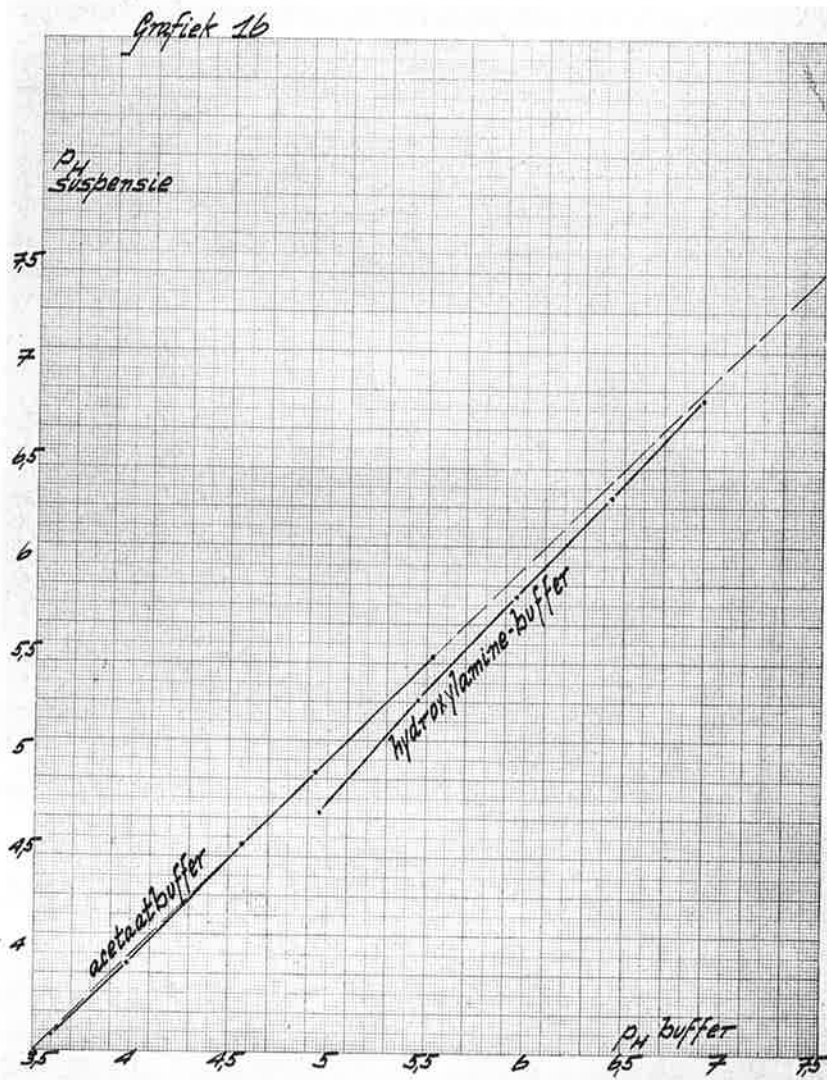
De analogie met een homogene bufferoplossing gaat echter niet geheel op, omdat het bufferend gedeelte van een klei beperkt is tot de dubbellaag om ieder vast deeltje en dus affiltreerbaar is.

Wanneer een grond met water geschud wordt, treedt een hydrolyse op, waardoor een gedeelte van de omwisselbare kationen als hydroxyde in oplossing gaat.

Aangezien deze hoeveelheid hydroxyde afhangt van de neutralisatiegraad ofwel de pH-waarde van de grond en tevens uiterst klein is, nadert in het ideale geval de pH van de vloeistof (filtraat) tot die van de grond.

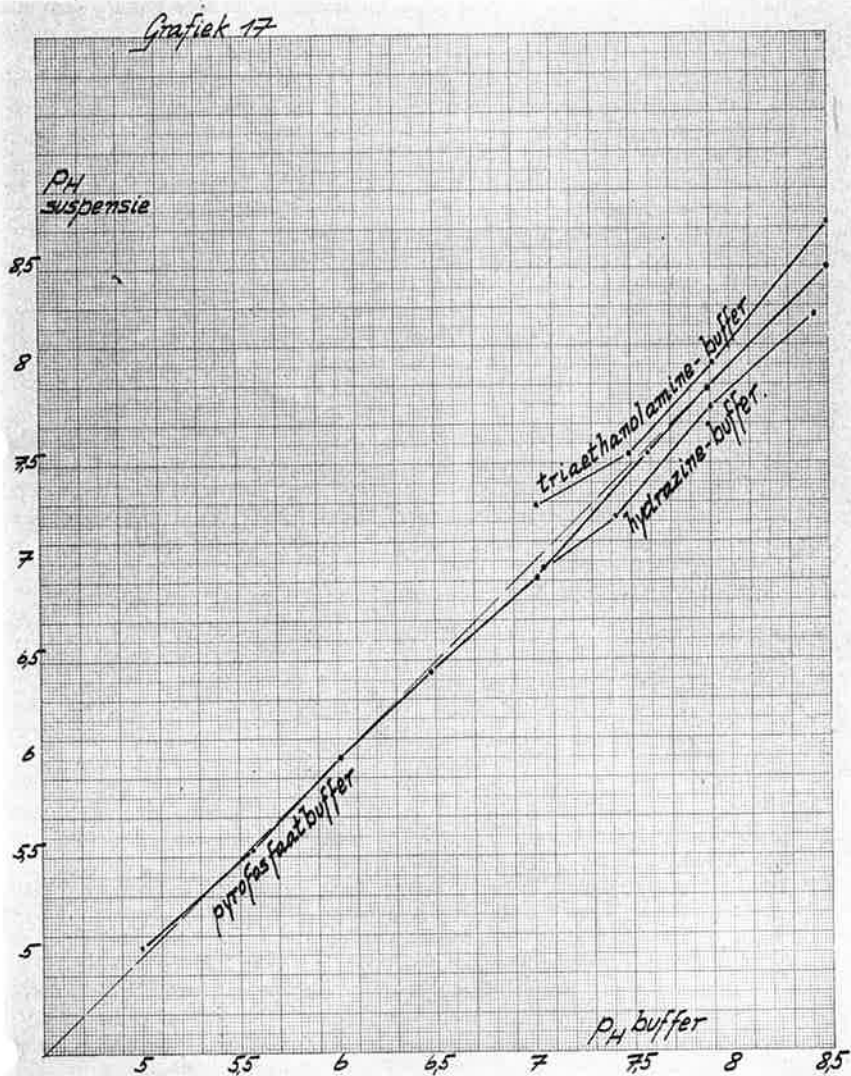
In natuurlijke gronden daarentegen is altijd wel wat oplosbaar zout aanwezig, dat de hydrolyse terugdringt, zodat een verlaging van de pH optreedt.

De ideale bepalingmethode zou dus zodanig moeten zijn, dat de klei niet kan hydrolyseren. Als grond wordt geschud met een bufferoplossing, zal zijn acidoid-saloid evenwicht verschoven worden naar die van de buffer en omgekeerd. Een grond bindt dus het basenoverschot van een buffer van hogere pH en geeft zijn eigen basenoverschot aan een buffer van lagere pH. Dienengevolge zijn de grond en een bufferoplossing isohydrisch, als geen reactieverandering optreedt, dat wil zeggen, de ware zuurgraad van de grond is gelijk aan die van deze speciale bufferoplossing.



Grafiek 16 — Isohydrische pH van 20 g China-klei in 100 cc 0,1 n acetaat- en hydroxylaminebuffers.

Naar aanleiding van deze publikatie is getracht de isohydrische pH van de hier gebruikte kleisoorten te bepalen met de bedoeling deze meting te herhalen aan dezelfde klei, waaraan een toenemende hoeveelheid soda is toegevoegd. Op deze wijze zou een potentiometrische titratiecurve van klei met soda verkregen kunnen worden, waarbij de gemeten pH-waarden onafhankelijk van de mogelijk optredende hydrolyse en dus nagenoeg juist voor klei van strengpersconsistentie zouden zijn. Door het aflezen uit deze grafiek van de hoeveelheid soda, nodig om de klei te brengen op een absolute pH-



Grafiek 17 — Isohydrische pH van 20 g Koebongerd-klei in 100 cc van verschillende 0,1 n buffers.

waarde, die karakteristiek genoemd kan worden, bijvoorbeeld 8,35, zou de gewenste verbetering van de Barker-Truog-titratie bereikt zijn.

Puri gebruikte voor de experimentele uitvoering twee typen bufferoplossingen en wel een acetaatbuffer voor kleisoorten in het zwak zure gebied en een boraatbuffer in het zwak alkalische gebied.

Evenwel kan volgens Puri de isohydrische pH van de zwarte alkaligronden niet op dezelfde wijze bepaald worden. Deze grondsoorten bevatten een zekere hoeveelheid natriumcarbonaat of bicarbonaat en zijn dus reeds in

evenwicht met het Na_2CO_3 — NaHCO_3 buffermengsel. Met behulp van een gehaltebepaling van deze stoffen in het filtraat kan men de pH-waarde opzoeken in de NaOH-CO_2 titratiegrafiek.

McGeorge (55) heeft echter de methode Puri ook met succes op alkali gronden toegepast en algemeen gevonden, dat de isohydrische pH, de pH van de omwisselingsneutraliteit en de pH van grondpasta's met een vochtgehalte in de buurt van het vochtequivalent binnen de proeffout gelijk waren.

De bepaling wordt uitgevoerd door een aantal buffermengsels samen te stellen van toenemende pH, deze op te meten, hierin kleipoeder te suspenderen en na twee uur schudden de pH van de suspensie of van het filtraat te meten. De isohydrische pH van de grond is die zuurgraad die de originele pH van de buffer niet verandert.

Volgens voorschrift is de azijnzuur-acetaat buffer van Puri gebruikt voor de pH-bepaling van China klei (grafiek 16). Hierbij bleek evenwel, dat de pH van de klei, gesuspenderd in de bufferoplossingen praktisch gelijk werd aan de pH van de buffer zelf in een pH-traject van 3,5 tot 5,5 ook bij langer roeren en laten inweken.

Hetzelfde bleek bij een Komklei (zonder CaCO_3) en een Uiterwaardklei (met CaCO_3) bij suspendering in de door Puri aanbevolen boraatbuffer.

Om na te gaan of de onderzochte kleisoorten soms een sterke anionadsorptie vertonen (acetaat, boraat) is een aantal andere bufferoplossingen vervaardigd, bestaande uit meer of minder zwakke basen en hun chloriden, op grond van de dissociatieconstanten uit (56).

De volgende stoffen bleken een behoorlijk bufferend vermogen te bezitten:

Tri-aethylamine	— $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{N.HCl}$	tussen pH: 11,5 en 10,0
Mono-aethanolamine	— $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH.NH}_2\text{Cl}$	10,5 en 8,5
Tri-aethanolamine	— $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \text{N.HCl}$	9,5 en 7,0
Hydrazinehydraat	— $\text{H}_2\text{N.NH}_2\text{Cl}$	8,5 en 7,0
Hydroxylamine	— $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$	7,5 en 4,5
Pyridine	— $\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl}$	7 en 4,5

Ter vergelijking is ook het mengsel $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ en $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dat uitstekend buffert in het pH-traject 8,5 en 5, gebruikt, omdat hiervan het anion mogelijk geadsorbeerd kan worden (13).

Met deze mengsels is weer geprobeerd de ware pH van verschillende kleisoorten in natuurlijke toestand te bepalen, maar evenmin met resultaat (zie grafiek 17), zodat geconcludeerd moet worden, dat althans voor de hier onderzochte kleisoorten de werkwijze van Puri niet tot het doel leidt.

Achteraf gezien, is het alleen verwonderlijk, dat zowel Puri als McGeorge zulke goede resultaten hebben gekregen. De pH van het systeem moet immers afhangen van de aard en de concentratie van de aan de klei toegevoegde bufferoplossing, zoals blijkt uit de beide extreme mogelijkheden.

a) Bij het gebruik van een bufferoplossing van zeer grote buffercapaciteit (dus geschikt gekozen stoffen in hoge concentratie en in een bepaald pH-traject) verandert de pH niet of nauwelijks, wanneer hierin de zwak bufferende klei wordt gedispergeerd, bovendien in de betrekkelijk lage concentraties 1 : 5 tot 1 : 20. Dit is in de eigen experimenten meer of minder het geval, omdat 0,1 N bufferoplossingen bij een kleiconcentratie 1 : 5 zijn gebruikt Puri zelf gebruikte eveneens 0,1 N en 0,05 N (acetaat respectievelijk boraat) buffers.

b) Daarentegen moet de zuurgraad van een zout zonder enige buffercapaciteit (bijvoorbeeld KCl) direct de waarde aannemen van de klei zelf, waarbij echter de in par. 5 behandelde zoutshok met zijn verschillende me-

chanismen als complicatie optreedt. Het is dan ook begrijpelijk, dat Lamm (57) onlangs vond, dat gronden met een pH-KCl boven 5,0 (4 van de onderzochte 7 stuks), gesuspenderd in 1 N KCl, waaraan 0,01 molair buffermengsel was toegevoegd, een isohydrische pH vertoonden, gelijk aan de tevens gemeten pH in 1 N KCl.

Daarentegen traden bij gronden met een pH-KCl < 5 grote verschillen op, die wellicht zijn te wijten aan de storende invloed van vrijgekomen Al^{+++} -ionen. Dit betekent echter niet, dat de absolute pH van de klei gelijk zou zijn aan de pH-waarde van de suspensie in 1 N KCl, omdat de buffercapaciteit van KCl (ong. nul) praktisch onafhankelijk is van de zoutconcentratie, terwijl de pH van de kleisuspensie hiervan juist sterk afhankelijk is.

Speciaal bij kalkhoudende kleisoorten heeft de verhoogde oplosbaarheid van $CaCO_3$ in zoutoplossingen invloed op de pH-meting. Een hydrazinebuffer van pH = 7,05 veranderde door een schepje $CaCO_3$ na roeren in pH = 7,34, terwijl de volgende dag 7,50 werd gemeten. Het behoeft dan ook geen verwondering te wekken, dat de pH van een $Na_2H_2P_2O_7$ oplossing door $CaCO_3$ veranderde van 3,93 tot 6,29 tengevolge van de gecombineerde invloed van de zuurgraad en de complexvorming.

Dat ook alleen complexvorming optreedt, bleek uit de pH-verandering van een $Na_4P_2O_7$ -oplossing door $CaCO_3$ van 9,72 tot 10,14, waarbij in het filtraat na hydrolyse duidelijke Ca kon worden aangetoond.

Op de verhoogde oplosbaarheid van $CaCO_3$ in KCl- en kalium-acetaatoplossingen heeft Kappen (43) reeds gewezen, hetgeen eveneens van invloed moet zijn op de zoutshok (par. 5).

Voor de volledigheid zij gemeld, dat een andere pH-waarde van een klei is voorgesteld door Mattson (58) als de pH van de omwisselingsneutraliteit. Deze is gedefinieerd als de pH van een kleisuspensie, die niet verandert bij de toevoeging van een zout.

Mattson gaat hiervoor uit van de veronderstelling, dat kleikolloïden mengelen zijn, samengesteld uit wisselende hoeveelheden aluminiumhydroxyde en amorf kiezelzuur, zodat zij zich gedragen als een amfotere stof, dat wil zeggen, dat bij toenemende pH de kationadsorptie toeneemt en de anionadsorptie afneemt.

Deze veronderstelling is natuurlijk in strijd met de ongeveer tezelfdertijd gevonden kristallijne structuur van de kleikolloïden met behulp van de röntgenanalyse, maar het blijft niet onmogelijk, dat het oppervlak bedekt is met een amorfe hydrolysefilm (40). Als de kationen geheel of gedeeltelijk worden vervangen door H^+ -ionen, vertoont de klei bij toevoeging van een neutraal zout een omwisselingszuurgraad.

Voegt men daarentegen eerst een (overmaat) zuur toe, dan treedt een pH op, waarbij de omwisseling van het geadsorbeerde H^+ -ion gelijk wordt aan de omwisseling van het anion van het zuur tegen geadsorbeerde OH-ionen. In dit punt wordt de pH van de vloeistof niet beïnvloed door het kleikolloïd. Deze pH wordt het punt van omwisselingsneutraliteit genoemd. Bij een overmaat zuur wordt de pH hoger tengevolge van de aanwezigheid van de klei, zodat dan een omwisselingsalkaliteit optreedt.

De pH van de omwisselingsneutraliteit is niet alleen afhankelijk van de samenstelling van het kolloïd, dus van het amfotere karakter daarvan, maar ook van de aard van het gebruikte zout.

Het punt van omwisselingsneutraliteit wordt bepaald door het snijpunt van twee titratiegrafieken van de grond met NaOH en H_2SO_4 , zowel in water als in Na_2SO_4 oplossing.

Uit bovenstaande omschrijving volgt, dat het punt van omwisselingsneutraliteit wel karakteristiek voor de klei kan zijn, maar daarom nog niet de pH aangeeft van een systeem met bepaalde kationenbezetting maar zonder hydrolyse en andere factoren, die tezamen een suspensie-effect opleveren.

Het is daarom merkwaardig, dat McGeorge (55) het punt van omwisselingsneutraliteit bij dezelfde pH vond als de isohydrische pH voor alle door hem onderzochte kleisoorten.

In praktisch opzicht levert een titratie met een zuur van een CaCO_3 -houdende grond een titratiecurve, waarvan de vorm weinigzeggend is door het in oplossing gaan van het aanwezige CaCO_3 .

Daarom is deze werkwijze volgens Mattson niet toegepast op kleisoorten voor een verbetering van de Barker-Truog-titratie.

§ 7. Verbeterde werkwijze

In par. 4 is beschreven, dat een simpele evenwichtstitratie met soda van een kleisuspensie in water, waarbij tot een zekere pH wordt getitreerd, onbruikbaar is als verbeterde Barker-Truog-titratie, omdat noch de juiste suspensieconcentratie noch de juiste pH-waarde bepaald kan worden tengevolge van het suspensie-effect.

Een op zichzelf goed idee om het suspensie-effect voor dit doel te gebruiken, mislukte, omdat bleek, dat het suspensie-effect zelf een complex verschijnsel is, bestaande uit een eenvoudig en verklaarbaar fysisch deel, tezamen met een onbekend aantal chemische factoren, waarvan de invloed nog niet overzien kan worden.

Tenslotte is nog een poging gedaan om een combinatie te gebruiken van de in de voorgaande paragrafen vermelde verschijnselen, die ieder voor zich geheel of ten dele juist zijn, te weten het suspensie-effect wordt opgeheven in geconcentreerde zoutoplossingen, de hydrolyse wordt hierin teruggedrongen en door de zoutshock ontstaat een sterk zuur in de intermicellaire vloeistof.

Op grond hiervan zijn titraties met soda uitgevoerd van kleisuspensies in een geconcentreerde oplossing van een indifferent neutraal elektrolyt zonder buffercapaciteit. Hiervoor zijn gekozen 1 N-oplossingen van NaCl , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$ en Na_2SO_4 . De resultaten zijn verzameld in de grafieken 18, 19 en 20, waaruit blijkt, dat in tegenstelling tot de titraties in water (grafiek 7) bij de titraties in zoutoplossing een knikpunt of buigpunt optreedt bij eenzelfde hoeveelheid soda, afhankelijk van de aard van de klei, maar onafhankelijk van de aard van het gebruikte zout en de kleiconcentratie.

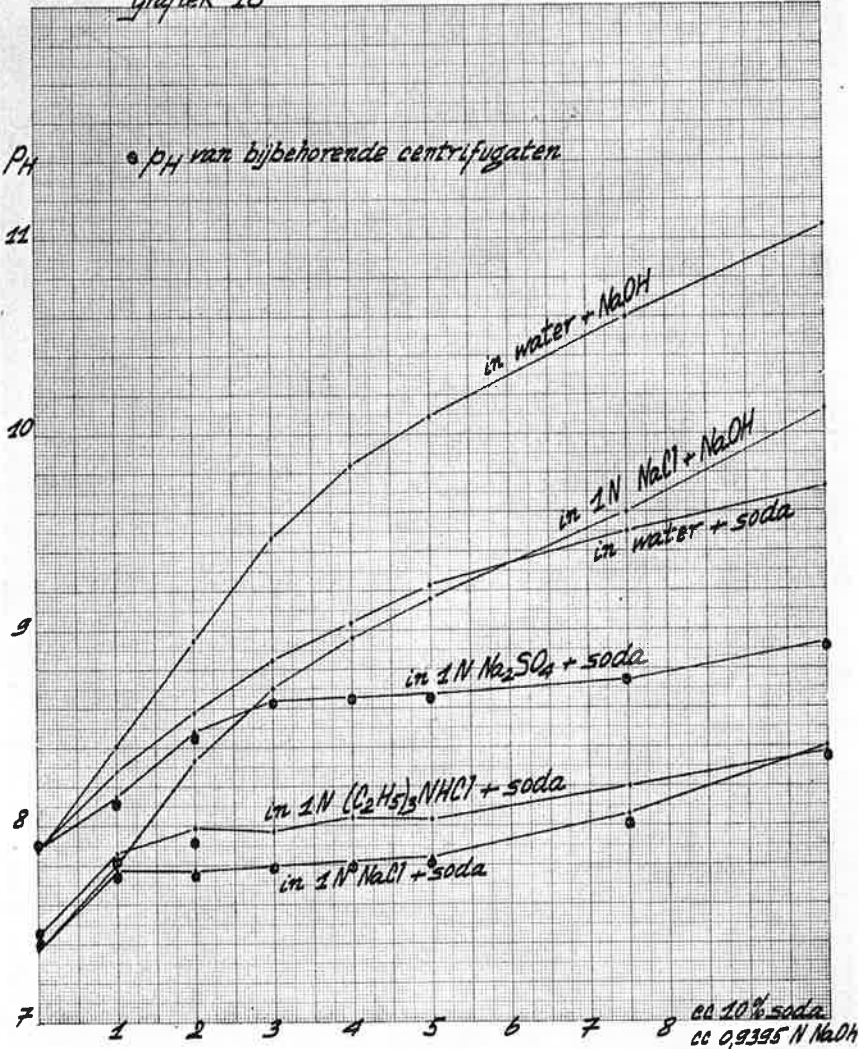
Helaas blijkt de pH van de suspensie bij het knik- of buigpunt wel afhankelijk te zijn van de aard en concentratie van het gebruikte zout en van de kleiconcentratie. Toch is hiermede een verbetering van de Barker-Truog-titratie bereikt, als nog kan worden aangetoond, dat met deze hoeveelheid soda een karakteristieke reactie heeft plaatsgevonden, zoals in par. 3 beschreven. Hiervoor moeten de volgende grafieken in detail worden bekeken.

Uit grafiek 18 blijkt, dat bij eenzelfde kleiconcentratie (1 : 4) de drie titratiecurven in verschillende zoutoplossingen niet samenvallen. De elektrolyten waren dus ten opzichte van de klei niet indifferent in die zin, dat alleen maar de dubbellaag werd ingedrukt. De titraties in NaCl en triaethylaminechloride liggen vrij dicht bij elkaar, terwijl de titratie in Na_2SO_4 geheel daarvan afwijkt.

Wel hebben de centrifugaten dezelfde pH als de suspensies, zodat althans het fysische gedeelte van het suspensie-effect geëlimineerd is.

Volgens de Donnan-opvatting is het potentiaalniveau in de suspensie opgeheven door de zouttoevoeging (coagulatie van de micellen door indrukking

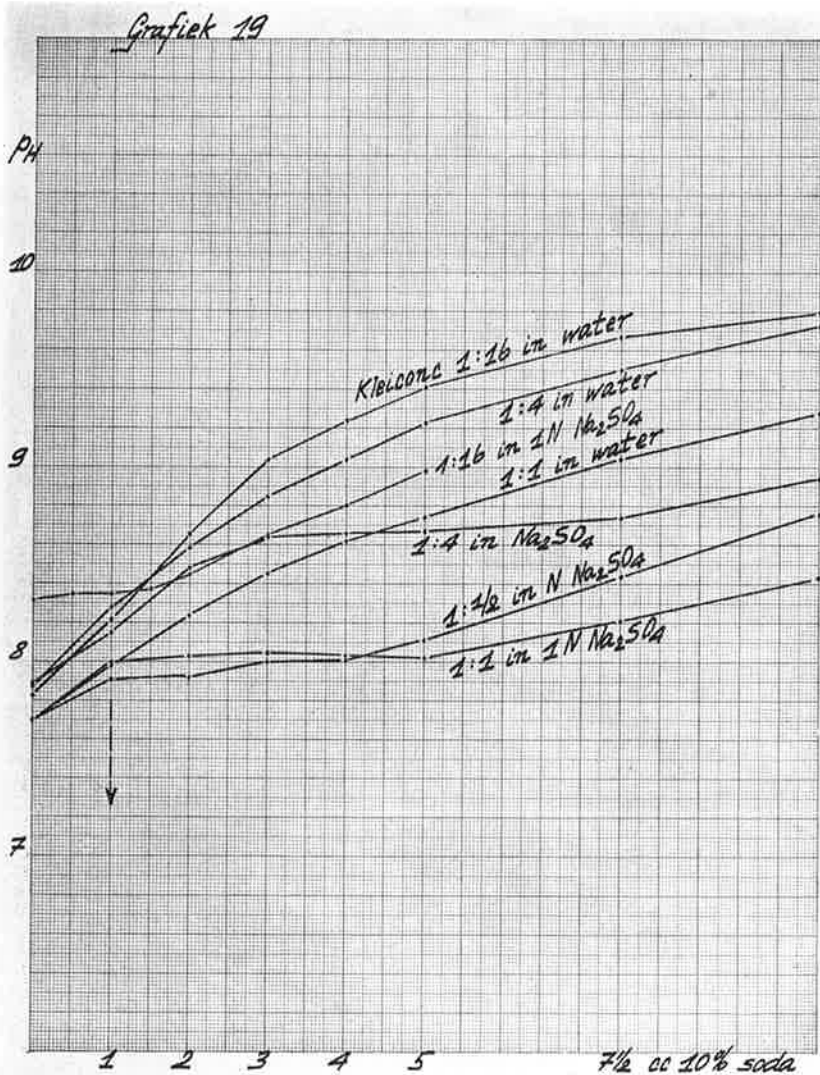
Grafiek 18



Grafiek 18 — Potentiometrische titraties van 100 g Koebongerd-klei in 400 g water en verschillende zouten met 10% soda en 0,9395 n NaOH.

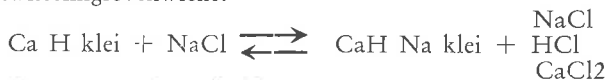
van de dubbellaag), zodat de titratie moet verlopen zonder beïnvloeding door het kolloïd-fysische deel van het suspensie-effect.

Aangezien volgens de grafieken 19 en 20 bij eenzelfde zouttoevoeging door verschillende kleiconcentraties aparte titratiecurven ontstaan, is het suspensie-effect niet volledig opgeheven, zodat naast een indrukking van de dubbellaag ook chemische invloeden een rol spelen, zoals bijvoorbeeld een omwisseling van verschillende graad en/of een toenemende hydrolyse bij afnemende kleiconcentratie.

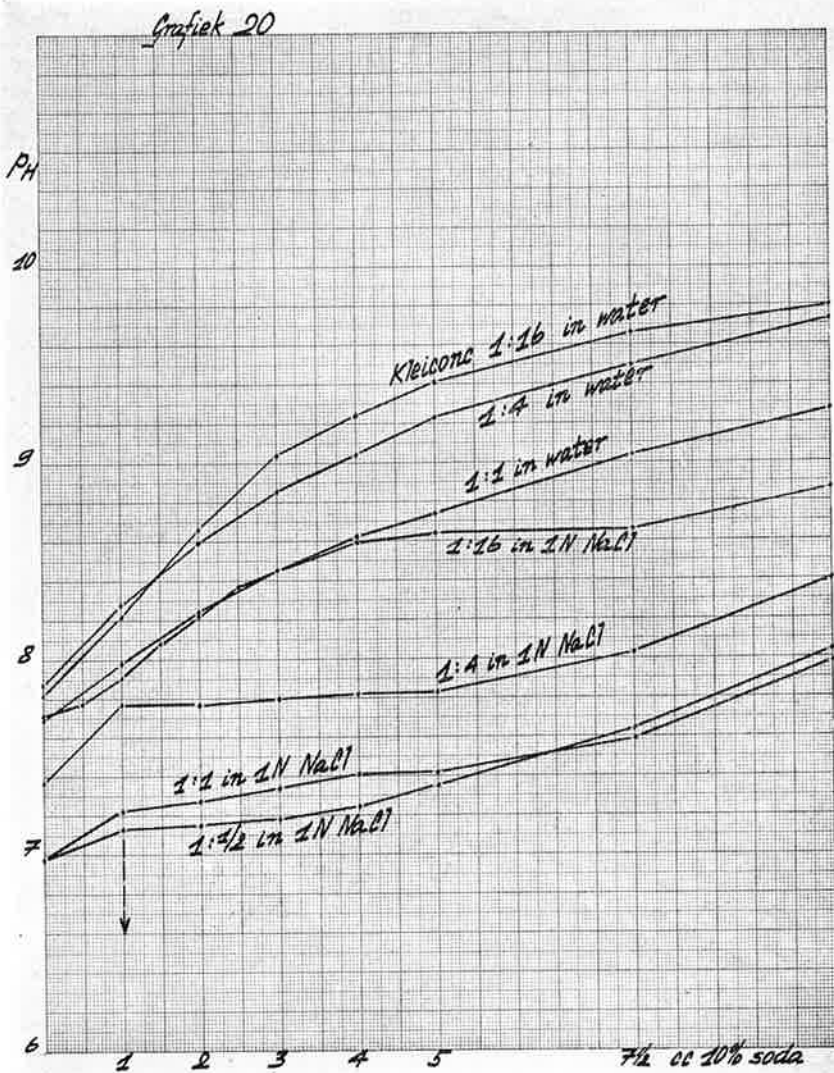


Grafiek 19 — Potentiometrische titraties van 100 g Koebongerd-klei in verschillende concentraties in water en 1 n Na₂SO₄.

Bij het omwisselingsevenwicht:



wordt door de toegevoegde soda in eerste instantie het HCl uit de intermicellaire vloeistof geneutraliseerd, waarbij zich telkens een nieuw evenwicht instelt. Dan moet de optredende reactie een neutralisatie in homogene oplossing voorstellen, slechts gemodificeerd door de langzame evenwichts-



Grafiek 20 — Potentiometrische titraties van 100 g Koebongerd-klei in verschillende concentraties in water en 1 n NaCl.

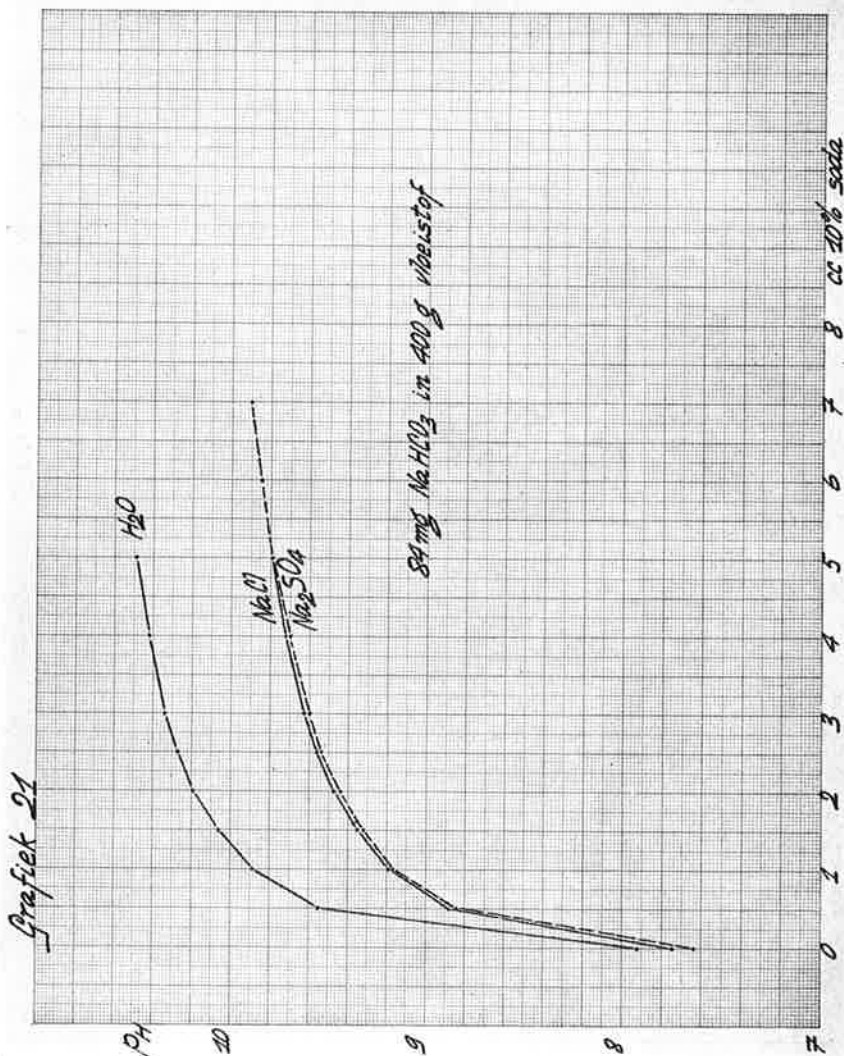
instelling van de omwisselingsreactie, het bufferend vermogen en de hydrolyse van de klei, waardoor de plaats van de titratiecurve ten opzichte van de pH-as verandert.

Terwijl met NaCl een behoorlijke aanvankelijke zoutshock optreedt (pH-daling van 7,88 tot 7,36), is deze bij Na_2SO_4 nihil of zelfs iets negatief (daling van 7,88 tot 7,90). Naarmate aan de suspensies meer alkali is toegevoegd, wordt het verschil (zoutshock) groter.

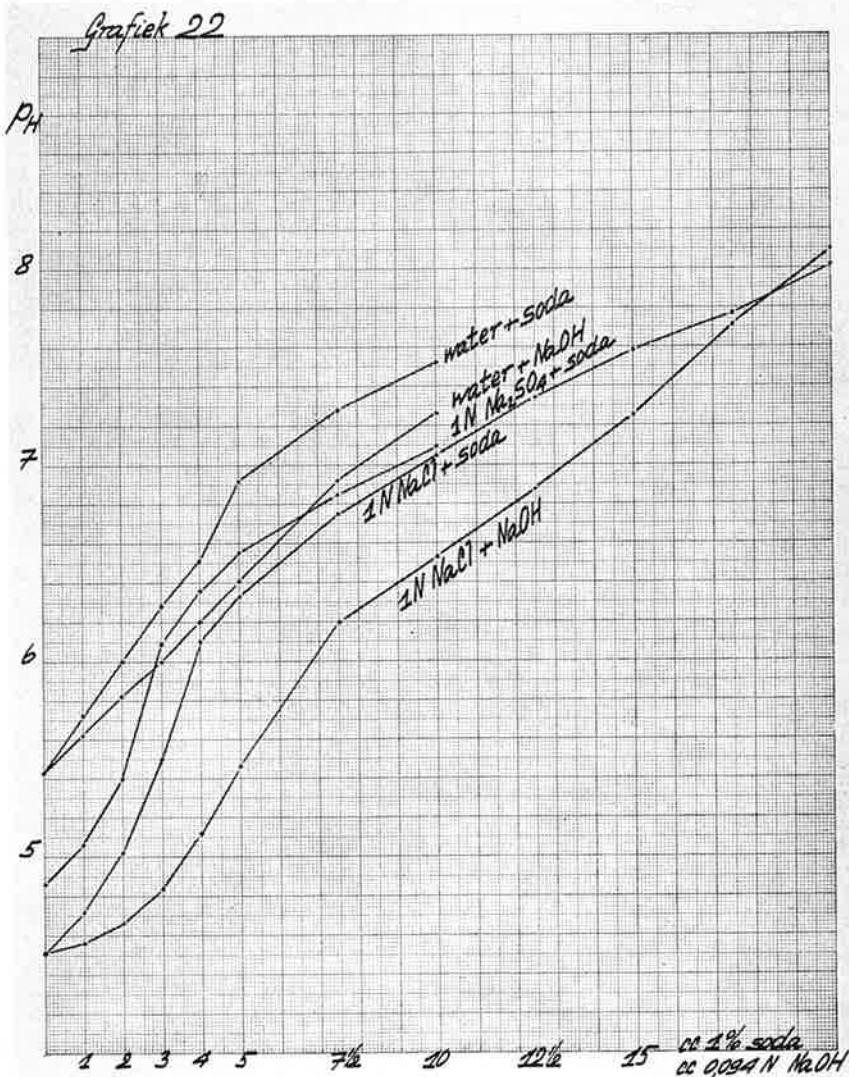
Uit grafiek 18 blijkt, dat bij Koebongerd-suspensies in water een verschil in

titratiecurve optreedt tussen de titraties met soda en met NaOH, waarbij de NaOH-lijn boven de sodalijn loopt.

Het omgekeerde verschijnsel treedt op bij China-klei (grafiek 22). De verklaring moet gezocht worden in het feit, dat in de concentratie 1 : 4 de begin-pH van Koebongerd-klei 7,88 en van China-klei 5,43 bedraagt, want in enigszins alkalisch milieu reageert soda als eenwaardige base volgens

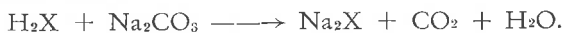


Grafiek 21 — Potentiometrische titratie van 1 cc 10% half geneutraliseerde soda (84 mg NaHCO_3) in 400 g water en enkele zouten.



Grafiek 22 — Potentiometrische titraties van 100 g China-klei in 400 g vloeistof.

terwijl in zuurder milieu soda zich als tweewaardige base bedraagt



Inderdaad treden de buigpunten in de titratiecurven van China-klei (grafiek 22) met zouttoevoegingen op bij 5 cc en circa 3 cc van de NaOH- en Na₂CO₃ oplossingen van nagenoeg gelijke molaire sterkte.

Uit grafiek 19 blijkt, dat in de conc. 1 : 1 de begin-pH van de Koebongerd-klei in water en in 1 n Na₂SO₄ gelijk is, in de conc. 1 : 4 zijn deze

nagenoeg gelijk, terwijl in de conc. 1 : 16 de pH in Na₂SO₄ veel hoger zou zijn dan in H₂O.

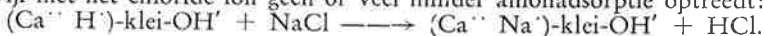
Evenwel is de titratiecurve van Koebongerdklei met soda in de conc. 1 : 16 in verhouding tot de lijnen bij de concentraties 1 : 1 en 1 : 4 wat laag, hetgeen wellicht aan het gebruik van ander water met hoger CO₂-gehalte moet worden toegeschreven.

Daar Na₂SO₄ net als NaCl een neutraal zout is zonder buffercapaciteit had eenzelfde zoutshok moeten optreden. Aangezien dit niet het geval blijkt te zijn, moet een reactie tussen klei en Na₂SO₄ zijn opgetreden.

Het is bekend, dat het SO₄^{''}-ion aan klei kan worden geadsorbeerd (13), hetgeen tevens de oorzaak vormt voor de moeilijke bepaalbaarheid. Bij deze adsorptie-reactie moet dan NaOH vrijkomen, waardoor de zoutshok genivelleerd wordt. En dit is slechts mogelijk als op het overwegend negatief geladen kleimicel ook positieve ladingsplekken voorkomen, die in waterig milieu gecompenseerd moeten zijn door OH[']-ionen.

Aangezien het kleioppervlak bestaat uit OH-groepen, waarvan een H[']-ion kan afdissociëren, moeten de positieve ladingsplekken zich bevinden aan de randen en breukvlakken van de kristalplaatjes. Hiervoor zijn inderdaad aanwijzingen gevonden (adsorptie van goudsol aan kaolien, werking van calgon etc.).

De reactie kan dan schematisch worden weergegeven door (Ca^{''} H['])-klei-OH['] + Na₂SO₄ → (Ca^{''} Na['])-klei-SO₄^{''} + H₂SO₄ of NaOH terwijl met het chloride-ion geen of veel minder anionadsorptie optreedt:



Overigens is het nog niet zeker of de kleimineralen zelf een anionadsorptie vertonen, omdat deze ook veroorzaakt wordt door de ongetwijfeld aanwezige ijzeroxydfilm om de korrels van een grofkeramische klei.

Naarmate de reactie door soda-toevoeging alkalischer wordt en dus ook een gedeeltelijke peptisatie optreedt, wordt de zoutshok groter, zodat minder sulfaat-adsorptie moet optreden. Ook dit klopt met andere waarnemingen (58).

Het verloop van de titratiecurven van Koebongerdklei in 1 N-zoutoplossingen met soda kan gekarakteriseerd worden door: een buigpunt, een tamelijk vlak stuk en tenslotte een lichte stijging.

Uit grafiek 18 blijkt, dat het buigpunt weliswaar bij een wisselende pH optreedt maar bij eenzelfde sodatoevoeging (voor Koebongerdklei : 1 cc 10% soda per 100 g).

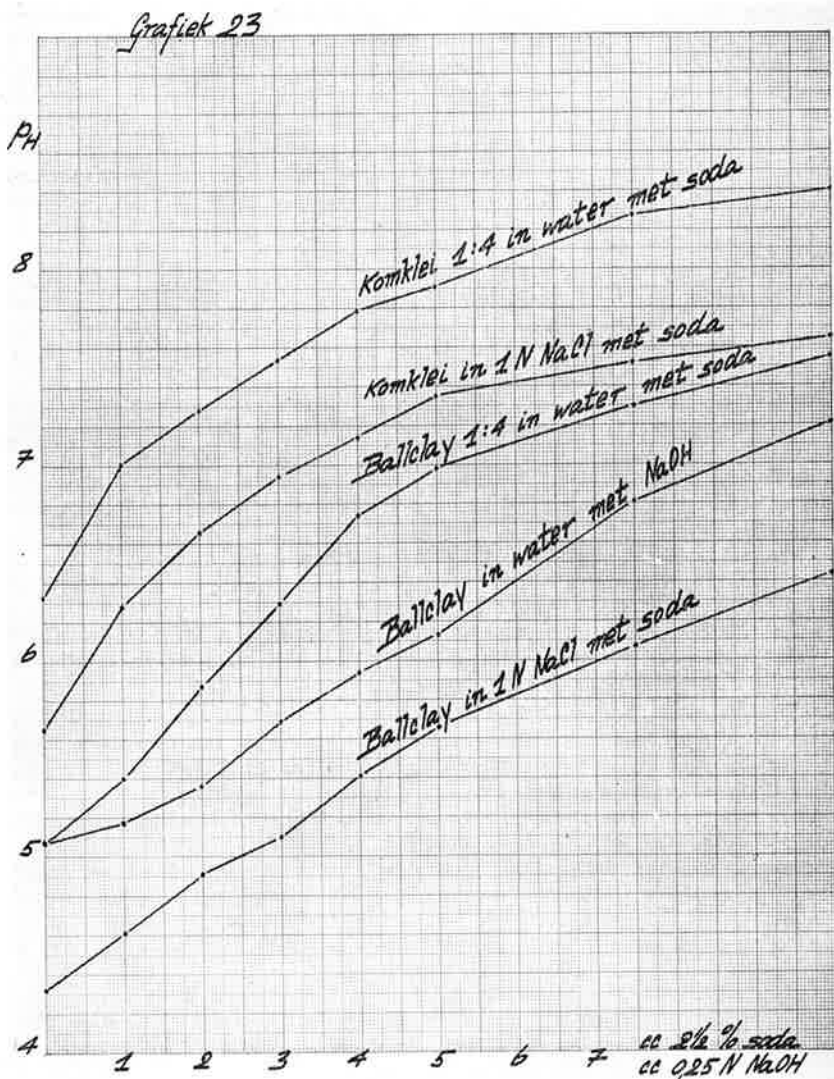
Om de betekenis van het buigpunt en het verdere vlakke lijnstuk na te gaan, is een hoeveelheid NaHCO₃ overeenkomend met 1 cc half geneutraliseerde 10% soda-oplossing in 400 cc water en zoutoplossingen met soda verder getitreerd, waarvan het resultaat is getekend in grafiek 21.

De begin-pH van deze verdunde NaHCO₃-oplossing bedraagt 7,92 en wordt door de zoutoplossingen verder verlaagd.

Het karakter van de titratiecurven is identiek met dezelfde uit grafiek 3. Weliswaar is niet tevens met HCl getitreerd, maar de hiermede verkregen curve kan men, in analogie met grafiek 3, ontstaan denken door het beginpunt als symmetriecentrum te beschouwen.

Na het buigpunt op de plaats waar alleen NaHCO₃ aanwezig is, ontstaat een vlakker stuk t.g.v. het optreden van een Na₂CO₃-NaHCO₃ buffer.

Dit verklaart dan ook het vlakke lijnstuk in de titratiecurven met door de zoutoplossingen inert gemaakte klei en betekent tevens, dat het buigpunt in



Grafiek 23 — Potentiometrische titraties van 100 g komklei Betuwe en Ball clay Watts in 400 g water en 1 n NaCl.

deze curven de plaats aangeeft waar alle toegevoegde soda juist is omgezet in NaHCO_3 .

Dat de klei niet geheel inert is en zelf een buffersysteem voorstelt, blijkt uit het feit, dat de pH-veranderingen bij de kleititraties in de omgeving van het buigpunt veel kleiner zijn dan bij de titratie van de bicarbonaatoplossing. De pH-verandering is dan ook des te kleiner naarmate de kleiconcentratie hoger is.

Uit de grafieken 19 en 20 blijkt verder, dat de kleiconcentratie grote invloed heeft op het verloop van de titratielijnen in die zin, dat voor iedere soda-

toevoeging de pH hoger is naarmate de verdunning groter was, terwijl het buigpunt toch op dezelfde plaats blijft. Door de zouttoevoeging is ook de kleihydrolyse dus geenszins geëlimineerd, terwijl ook andere nevenreacties mogelijk blijven.

De in het bovenstaande voorgestelde werkwijze is ook nog getoetst aan enkele andere kleisoorten, een China-klei (grafiek 22), een komklei uit de Betuwe (grafiek 23) en een Ballclay. Terwijl de China-klei geen moeilijkheden opleverde, was bij de komklei het buigpunt aanvankelijk nauwelijks te zien. Door verandering van de suspensie- en zoutconcentratie kon dit echter worden verbeterd.

Het is dus van belang voor iedere klasse van kleisoorten de gunstigste kleiconcentratie tevoren te bepalen. Dit is duidelijk uit de reeds besproken grafiek 20, waaruit blijkt, dat bij Koebongerdklei in de concentratie 1 : 16 bij gebruik van 1 n NaCl het fraaiste buigpunt optreedt, terwijl dit in 1 n Na₂SO₄ bij de suspensieconcentratie 1 : 4 het geval is.

Daarentegen is het niet mogelijk gebleken bij de Ballclay door variaties in klei- en zoutconcentraties een knik- of buigpunt in de titratiecurven met soda te krijgen. Aangezien het anorganisch gedeelte van het actief materiaal uit de Ballclay bestaat uit kaolinit en illiet, moet dit vreemde gedrag wel geweten worden aan de speciale soort organisch materiaal (ligniet), dat deze kleisoort bevat.

Ofschoon de voorgestelde werkwijze zeker niet universeel te noemen is, is althans voor Nederlandse kleisoorten voldaan aan de gestelde opgave om een verbeterde Barker-Truog-titratie te vinden.

Het is merkwaardig, dat deze werkwijze blijkens een literatuurrecherche nog niet eerder is gevonden ondanks het feit, dat titraties in zoutmilieu veelvuldig zijn uitgevoerd (bijvoorbeeld 58).

Anderzijds moet bedacht worden, dat alkalimetrische titraties van kleisoorten altijd zijn uitgevoerd met zuivere basen in plaats van met soda, zodat ook niet gezocht kan worden naar het punt waar deze stof juist volledig in NaHCO₃ is omgezet.

Alleen Bray (59) heeft voor de kalkbehoefte van een landbouwgrond een gelijksoortige werkwijze toegepast, die echter niet juist kan zijn, omdat tot een bepaalde pH-waarde werd getitreerd, terwijl in het bovenstaande is aange- toond, dat door de zouttoevoeging het suspensie-effect niet volledig is ver- wenen.

Tenslotte dank ik ook langs deze weg mej. A. E. H. J. van Vugt voor de hulp, verleend bij de uitvoering van deze proeven.

Rectificatie: In grafiek 5 (p. 104) staat bij de lijn die 65° met de abscis maakt, abusievelijk vermeld: Na₂CO₃. Dit moet zijn: NaHCO₃.

LITERATUURLIJST

- | | |
|--|---|
| <p>(1) E. B. Allison—P. Murray, Trans. Brit. Cer. Soc. 52 (1952—1953) 204.</p> <p>(2) M. Larcheveque, Fabrication industrielle des porcelaines. J. B. Baillièrre et Fils Ed. 1928.</p> <p>(3) G. J. Barker—E. Truog, Journ. Am. Cer. Soc. 21 (1938) 324.</p> <p>(4) G. J. Barker—E. Truog, J. Am. Cer. Soc. 22 (1939) 308.</p> | <p>(5) Factors involved in improvement of clays through pH-control. G. J. Barker—E. Truog, J. Am. Cer. Soc. 24 (1941) 317.</p> <p>(6) Further investigations in the improvement of clays through control of pH and character of base-exchange saturation. G. J. Barker—E. Truog, Bull. Am. Cer. Soc. 21 (1942) 263.</p> <p>(7) Method of determining pH of ball clays. W. M. Cohn, Keram. Rundschau 36 (1928) 771, 873.</p> |
|--|---|

- Das Auftreten des plastischen Zustandes und Versuche zu seiner Deutung.
- (8) *H. H. Macey*, Trans. Brit. Cer. Soc. 47 (1948) 259.
- (9) *J. D. Sullivan—E. R. Graham*, J. Am. Cer. Soc. 23 (1940) 37. Experiments on plasticity. Effect of exchangeable bases on drying of clay bodies. *E. C. Henry—A. C. Siefert*, J. A. Cer. Soc. 24 (1941) 281. Plastic and drying properties of certain clays as influenced by electrolyte content.
- (10) *H. Salmang*, Klei 3 (1953) 50. De textuur van het gegoten scherf.
- (10a) *W. L. Kubiens*, Micropedology. Ames USA. 1938. *C. Schouten—J. Voskuil*, Klei 1 (1951) Nr. 7 en 8. Het microscopisch onderzoek van straatklinkers en daaruit te trekken conclusies.
- (10b) *J. Pryce-Jones*, J. Sci. Instr. 18 (1941) 39. Experiments on thixotropic and other anomalous fluids with a new rotation viscometer.
- (11) Om enkele recente publicaties te noemen: *W. Gilbert—W. L. German*, Trans. Brit. Cer. Soc. 54 (1955) 83. Effect of chemical treatment on the properties of certain British clays. *W. Henze*, Silikatechnik 3 (1952) 201. Die pH-Kontrolle in der Keramik. *J. Lhota*, Oesterr. Ziegler Zeitung 2 (1952) 172. Die Verwendung von Elektrolyten in der Ziegelindustrie. *L. Alviset*, l'Industrie Céramique (1955) no. 462 63. Améliorations des qualités des argiles maigres par action sur le pH.
- (12) *A. L. Johnson—F. H. Norton*, J. Am. Cer. Soc. 24 (1941) 189. Mechanism of deflocculation in the clay-water system. *K. Pfefferkorn*, Sprechsaal 67 (1934) 401. Zur Kenntnis der Schlieren in keramischen Giessmassen.
- (13) *P. H. Dal*, Klei 6 (1956). Mechanisme van het peptiseren van klei in de granulometrische analyse.
- (14) *P. H. Dal*, Mededelingen Keramisch Instituut I.N.O. no. 10 (1952). Een onderzoek naar de gietbaarheid van klei.
- (15) *F. W. Hisschemöller*, Mededelingen Vlamovenstraatklinker IJsselstein 1932 pag. 10. Onderzoekingen over de slibanalyse.
- (16) *L. Hachet*, l'Industrie Céramique (1955) no. 464. 133. Aperçu sur la fabrication des briques creuses de grandes dimensions.
- (17) *E. K. Schofield*, Proc. Third Intern. Congress Soil Sci. 1 (1935) 30. The interpenetration of the diffuse double layers surrounding soil particles.
- (18) *J. A. Wilson*, J. Am. Chem. Soc. 58 (1916) 1982. Theory of colloids.
- (19) *H. B. G. Casimir*, Tweede Symposium
- Sterke Electrolyten 3/4 juli 1944. Statistische mechanica der sterke elektrolyten.
- (20) *P. Wassiliew, T. Gatowskaja, Rabbinowitsch*, Act physicochimica U.R.S.S. IV (1936) 1, 37. Die Aktivität der Ionen in kolloiden Lösungen, Ueber den Suspensions-effekt bei der Ultrafiltration und beim Zentrifugieren positiver (negativer) Kolloide.
- (21) *Autenrieth-Rojahn* Quantitative chemische Analyse. Leipzig 1935 p. 149.
- (22) *A. L. S. Bär*, Dissertatie Wageningen 1936. Over de systematische veranderingen in uitwisselingscapaciteit van klei.
- (23) *R. E. Grim*, Clay mineralogy. McGraw Hill 1953.
- (24) *E. K. Schofield*, J. Soil Sci. 1 (1949) 1. Effect of pH on electric charges carried by clay particles.
- (25) *P. Vageler*, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens. Berlin 1932.
- (26) *P. H. Dal*, Klei 7 (1957) 3. Beschouwing over de theorie van Prof. Winkler betreffende grofkeramische kleisoorten.
- (27) *H. W. van der Marel*, Dissertatie Wageningen 1935. Bijdrage tot de kennis van de kationen- en anionenadsorptie van tropische en Nederlandse gronden. *J. Lhota*, Oesterr. Ziegler Ztg. 2 (1952) 172. Die Verwendung von Elektrolyten in der Ziegelindustrie. *E. Berut*, Oesterr. Ziegler Ztg. 3 (1953) 90, 129, 144. Die Verarbeitung von zu nassem Lehm und die Mitverwendung von Kalkmehl. *H. B. Oakly*, Nature 118 (1926) 661. Anomalous flocculation of clay. *H. B. Oakly*, J. Chem. Soc. (1927) 3054. The influence of alkalis on the coagulation of silica and clay suspensions by alkali chlorides.
- (29) *J. W. McBain—P. J. van Rijsselberge*, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 3009. The incompatibility between any theory of complete dissociation and migration data for divalent ions.
- (30) *S. Mattson*, Journ. Agr. Res. 33 (1926) 553. Electrolysis of the colloidal soil material and the exchangeable bases. *J. M. Kollhoff*, Die Massanalyse I Berlin 1930.
- (32) *G. Wiegner, H. Pallmann*, Ztschr. Pflanzenern. Düng. Bodenk. A 16 (1930) 1. Ueber Wasserstoff- und Hydroxylschwärmionen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultramikronen. *H. Pallmann*, Kolloidchem. Beih. 30 (1930) 334. Die Wasserstoffaktivität in Dispersionen und kolloiddispersen Systemen.
- (33) *A. N. Puri, A. G. Asghar*, Soil Sci 46 (1933) 249. Influence of salts and soil-water

- ratio on pH value of soils.
- (34) *H. de Bruyn*, Dissertatie Utrecht 1938.
Electrostatica der fasegrens.
- (35) *R. Loosjes*, Dissertatie Utrecht 1942.
pH-meting in suspensies.
- (36) *J. A. W. van Laar*, Dissertatie Utrecht 1952.
Het ladingsnulpunt van zilverbijoxide.
- (37) *E. Eriksson*, *Science* 113 (1951) 418.
The significance of pH ionactivities and membrane potentials in colloidal systems.
- (38) *J. Th. G. Overbeek*, *J. Colloid Science* 8 (1953) 593.
Donnan-E.M.F. and suspension effect.
- (39) *H. W. van der Marel*, *Soil. Sci.* 78 (1954) 163.
Potassium fixation in dutch soils: mineralogical analyses.
H. W. van der Marel—J. T. N. Venekamp, Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen no. 61.8.1955.
Onderzoek naar het verschijnsel der kalifixatie in de Nederlandse gronden.
- (40) *R. H. J. Roborgh*, Dissertatie Wageningen 1935.
A study on the nature of clay.
- (41) *E. J. W. Verweij—J. Th. G. Overbeek*.
Theory of the stability of lyophobic colloids Amsterdam 1948.
- (42) *C. M. Keaton*, *Soil Sci.* 46 (1938) 259.
A theory explaining the relation of soil-water ratios to pH values.
- (43) *H. Kappen*, *Die Bodenazidität* Berlin 1929.
- (44) *H. Paver, C. E. Marshall*, *J. Soc. Chem. Ind.* 53 (1934) 750.
The rôle of aluminium in the reaction of clays.
- (45) *S. Mattson*, *Soil. Sci.* 25 (1928) 345.
The action of neutral salts on acid soils with reference to aluminium and iron.
- (46) *P. E. Turner*, *Soil Sci.* 32 (1931) 447.
Replaceable iron and aluminium in soils.
- (47) *J. N. Mukkerjee, B. Chatterjee, B. M. Banerjee*, *J. Colloid Sci.* 2 (1947) 247.
Liberation of H^+ , Al^{+++} and Fe^{+++} ions from hydrogen by neutral salts.
- (48) *A. N. Puri, H. L. Uppal*, *Soil Sci.* 49 (1940) 155.
Base exchange in soils: II Exchange acidity.
- (49) *R. Bradfield*, *J. Phys. Chem.* 35 (1931) 360.
Some chemical reactions of colloidal clay.
- (50) *E. A. Hauser, A. L. Johnson*, *J. Am. Cer. Soc.* 25 (1942) 223.
Plasticity of clays.
- (51) *E. Vernon Ballou*, *J. Colloid. Sci.* 10 (1955) 450.
Electroosmotic flow in homoionic kaolinite.
- (52) *C. Kiefer*, *Industr. Céram.* No. 389—390 (1948) 190.
The origin of the charge in suspensions of phylite minerals and its relation to the surface network structure of these minerals volgens Ref. 1029.
Trans. Brit. Cer. Soc. 1949.
- (53) *A. V. Trofimow*, *Ztsch. Pflanzenern Düng., Bodenkunde* A 22 (1931) 32.
Ein Austauschaziditätsgesetz und seine Ausnutzung zur Bestimmung der Salz konzentration der Bodenlösung und der Dissoziation der adsorbierten Basen im Boden.
- (54) *A. N. Puri—A. Sarup*, *Soil. Sci.* 46 (1938) 49.
Isohydric pH value of soils and its determination.
- (55) *W. T. McGeorge*, *Soil Sci* 59 (1945) 231.
Isohydric pH, pH of soil paste and pH of exchange neutrality.
- (56) Nederlandse Chemische Vereniging. Lijst van tabellen 1952.
- (57) *C. G. Lamm*, *Nature* 177 (1956) 620.
Reduction — Oxidation level of soils.
- (58) *S. Mattson*, *Soil Sci* 32 (1931) 343.
Amphoteric behavior.
S. Mattson—L. Wiklander, *Soil Sci* 49 (1940) 109.
The amphoteric points, the pH and the Donnan equilibrium.
- (59) *R. H. Bray—E. E. de Tark*, *Soil. Sci.* 32 (1931) 329.
Field method for lime requirement of soils.

