

A talajok savanyúságának és lúgosságának kérdése a kutatás legújabb eredményei megvilágításában*

DI GLÉRIA JÁNOS

Agrokémiai Kutató Intézet Talajtani Osztálya, Budapest

Első önálló kutatási témámat 1924-ben kaptam akkori főnökömtől 'S i g m o n d E l e k műegyetemi ny. r. tanártól. A téma címe a talajok savanyúságának és telítettségének vizsgálata volt. Erről a témáról részben 'S i g m o n d Elekkel közösen, részben önállóan több közleményünk jelent meg. Azt hiszem, hogy legmegfelelőbbben úgy fejezem ki hálámat és tiszteletemet volt tanítómesterem iránt, ha halálának 15. évfordulóján beszámolok azokról a legújabb kutatási eredményekről, amelyek a talajok savanyúságának és lúgosságának kérdését új megvilágításba helyezik.

A talajok savanyúságának kérdésével már régóta foglalkoznak a szakemberek. Régebben a talajok savanyúságának okát a savanyú humuszanyagok jelenlétében vélték megtalálni. Később rájöttek arra, hogy a talajok savanyúsága nincs szorosan összekötve a humusztartalommal, mert humuszzzegény és humuszteljes talajok is lehetnek savanyú kémhatásúak. Így K o z a i (10) a humuszteljes talajok savanyú tulajdonságát savanyú szilikátok jelenlétének tulajdonította. R a m a n n (14) permutitsavak, H i s s i n k (8) agyagsavak jelenlétét tételezte fel a kationoktól (»bázisoktól«) megfosztott talajokban. Az első részletes vizsgálatokkal alátámasztott szakcikket, amely az ásványi talajok savanyúságával foglalkozik, D a i k u h a r a (5) tette közzé. Ez a közlemény volt a megindítója annak a nagyszabású és minden részletre kiterjedő kutatómunkának, amely a talaj savanyúság okainak felderítését célozta. A talaj savanyúságával kapcsolatos kutatások eredményeit 1929-ben K a p p e n (9) foglalta össze könyvében. A talajok savanyúságára, ill. lúgosságára vonatkozó felfogás Daikuhara és Kappen munkái óta nem változott jelentősen, annak ellenére, hogy savak és lúgok tulajdonságaira vonatkozó nézetek az újabb fiziko-kémiai kutatások eredményei alapján jelentősen változtak.

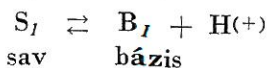
Közleményem célja az újabb kutatások eredményeinek, elsősorban a proton (hidrogénion) tulajdonságainak és reakcióinak, valamint a savak és lúgok B r ö n s t e d (1) elméletének ismertetése, továbbá az új kutatási eredmények talajok esetében való használhatóságának bemutatása néhány példán.

Az újabb kutatások kimutatták, hogy a proton — vagyis a régebbi felfogás szerint a hidrogén ion — sugara 10^{-13} cm nagyságrendűnek, a molekulák és ionok sugarai 10^{-8} cm nagyságrendűeknek bizonyultak. Ha a protont 1 mm sugarú gömbnek képzeljük, akkor az ionok és molekulák 100 m sugarú gömböknek adódnak. Ezek az óriási méretbeli különbségek magyarázzák a proton különleges viselkedését. A proton közönséges viszonyok között, szabad állapotban csak nagyon rövid ideig marad meg. Fayans vizsgálataiból kitűnt, hogy a proton oldatokban csak szolvatált formában van jelen. A víz molekulák és protonok egyesülésekor g-mol-ként 200.000 cal hő szabadul fel. Ha kiszámítjuk a hidratáció szabad energiájának megfelelő proton koncentrációit, akkor a 10^{-150} -nek adódik. Bár ez a számítás csak közelítő pontosságú, annak bizonyítására mindenesetre alkalmas, hogy protonok vagyis a régebbi felfogás szerint »hidrogénionok« számbavehető mennyiségben

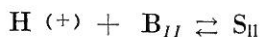
* Előadva M. T. A. Agrártud. Oszt. 1954. I. 28.-i felolvasó ülésén.

vizes oldatban nem lehetnek jelen. A protonok (»hidrogénionok«) közönséges viszonyok között szabad állapotban való létezésének valószínűtlenségét az erős savak kristályain végzett vizsgálatok is bizonyítják. Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy az erős savak szilárd állapotban molekulárcsot alkotnak, vagyis a proton kovalens kötésben van. Vizes oldatban a proton azonnal belép egy vízmolekula elektronburkába és H_3O -ionná, hidronium (hidroxonium) ionná alakul át. Vizes oldat esetében tehát nem hidrogén ionok, hanem hidronium ionok vannak jelen. A hidronium ionok létezését a hidronium perklorát (perklórsavmonohidrát) és az ammoniumperklorát izomorf volta is bizonyítja, mert a két vegyület csak akkor lehet izomorf, ha a $H_3O^{(+)}$ és $H_4N^{(+)}$ ionok azonos felépítésűek.

A protonnak (»hidrogénion«) ismert tulajdonságai, továbbá az erős savaknak különböző oldószerekben való »disszociációjával« kapcsolatban végzett vizsgálatai arra indították Brönsted-et (1), hogy a savak és az oldószerek közti reakciókat is tekintetbe vegye és új elméletet állítson fel a savakról és a bázisokról. A régebbi klasszikus felfogás szerint a savak oldataikban »hidrogénionokra« (protonokra) és savionra disszociálnak, az oldószer csak mint indifferent anyag szerepel ennél a folyamatnál. Ezzel szemben Brönsted figyelembe veszi a proton tulajdonságait és annak reakcióit az oldószerrel. Szerinte a folyamat nem áll meg a savnak savgyökre és protonra való disszociációjánál, hanem a proton azonnal tovább reagál a jelenlévő proton felvételre alkalmas anyagokkal. Víz esetében a vízmolekulával a proton $H_3O^{(+)}$ hidroxonium ionokká, etilalkoholban $C_2H_5OH_2^{(+)}$ ionokká alakul át, stb. A protonleadásra képes anyagokat (molekulák, ionok) savaknak, a proton felvételre képes anyagokat bázisoknak nevezi. A savakból proton leadás után bázis marad vissza, mert a savgyök proton felvételre képes. Egy anyagnak sav, vagy bázis jellegét mindig csak egy más anyaghoz képest lehet megállapítani. Így pl. a $HCO_3^{(-)}$ ionok — $OH^{(-)}$ ionokkal szemben savként, ecetsavval szemben bázisként viselkednek. Brönsted azokat a folyamatokat, amelyek protonleadással járnak, protolízisnek nevezi. A protolitikus reakciókat általánosságban így írhatjuk fel:



ez a folyamat azonban nem áll meg a proton leadásánál, hanem a proton azonnal tovább reagál a jelenlévő, proton felvételre képes B_{II} bázissal és azt átalakítja S_{II} savvá, tehát felírhatjuk, hogy:

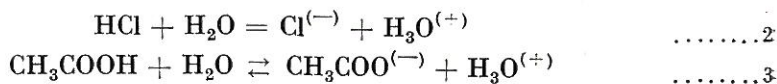


A két folyamatot nem szokták külön-külön felírni, mert a proton leadásának (protolízis) a B_{II} bázis jelenléte a követelménye. A protolízis és minden protolitikus reakció a következő összevont reakció egyenlettel írható fel:



Az S_I - B_I -t, ill. S_{II} - B_{II} -t egymásnak megfelelő sav-bázis párnak nevezzük. A fenti reakcióban szereplő megfelelő savbázis párokat kettős sav-bázis párnak nevezzük.

A víz a protolitikus reakciónál savként és bázisként is szerepelhet, így pl. a sósav és ecetsav oldásakor az alábbi protolitikus reakciók szerint bázisként szerepel:

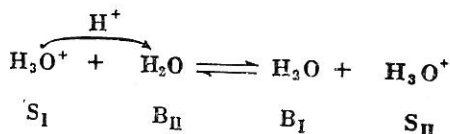


Az ammonia (NH₃) oldásakor a víz az alábbi reakció szerint savként szerepel :

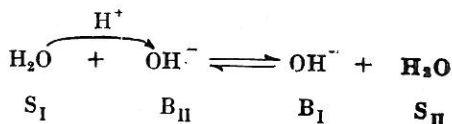


Mint láthatjuk, Brönsted elmélete szerint vizes oldatokban a HCl és CH₃COOH, H₃O⁽⁺⁾, NH₄⁽⁺⁾ és H₂O savnak, az OH⁽⁻⁾, NH₃, Cl⁽⁻⁾, CH₃COO⁽⁻⁾ és H₂O bázisnak tekintendők.

A hidronium ion és hidroxil ion vizes oldatokban sok tekintetben eltér a többi ionoktól. A hidronium ionnal szemben ugyanis a víz bázisként viselkedik és a következő protolitikus reakció folyik le közöttük.



Ez azt jelenti, hogy a proton állandóan változtatja a helyét, amennyiben az egyik víz molekulából a másikba lép át. Hasonló a helyzet a hidroxil ionoknál is, amelyekkel szemben a vízmolekulák savként szerepelnek. Víz és hidroxil ionok között az alábbi protolitikus folyamat játszódik le.



Vizes oldatban tehát az OH⁽⁻⁾ ionok is folytonos átalakulásban vannak, amennyiben proton felvétellel más vízmolekulákat alakítanak át OH ionokká.

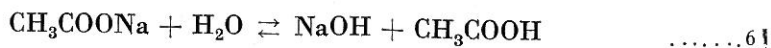
Amennyiben a H₃O⁽⁺⁾ és OH⁽⁻⁾ ionokon kívül a vizes oldatban már savak vagy bázisok is vannak, akkor a proton megoszlását a jelenlévő savak és bázisok erőssége szabja meg. Így pl. 0,1 n NH₃ oldat esetén minden 100 NH₃ molekulára kb. 1 NH₄ ion esik.

A fentiekén kívül szem előtt kell tartanunk, hogy az alkáli fémek a vizes oldatokban végbemenő reakcióknál mindig ionok formájában vannak jelen és sóik tökéletesen disszociálva vannak. Az alkáli és földalkáli fémek ionjai nem protolitikok, ezért a protolitikus reakciókban közvetlenül nem vesznek részt.

Brönsted elmélete új megvilágításba helyezi a sók hidrolízisét is. A sók hidrolízisét a régebbi írásmód szerint így írtuk fel :

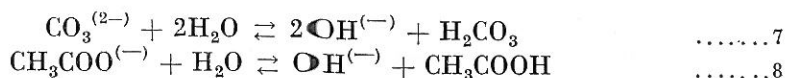


illetve



ez az írásmód helytelen, mert vizes oldatokban Na₂CO₃, CH₃COONa és NaOH molekulák nincsenek. Brönsted szerint az oldatban a reakcióban részt nem vevő

—tehát nem protolit — Na ionokon kívül $\text{CO}_3^{(2-)}$ és $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ protolitok foglalnak helyet, amelyek a vízzel az alábbi egyenletek szerint lépnek protolitikus reakciókba:



A hidrolízis folyamán az acetát és karbonát ionok a vízmolekulákból protonokat vesznek fel és így $\text{OH}^{(-)}$ ionok keletkeznek, amelyek az oldatok lúgos reakcióit előidézik. A fentiekből nyilvánvaló, hogy helytelen a kationokat bázisoknak nevezni, mert a fenti reakciókban nem szerepelnek bázisok. A bázis elnevezés az elemeknek savképző és bázisképző elemekre való beosztásából maradt vissza. A régi felfogás nem a fémeket, hanem csak azok oxidjainak a vízzel képzett vegyületeit nevezte bázisoknak. Hogy ez az elnevezés mennyire helytelen, mi sem mutatja jobban mint az, hogy az alkáli fémekhez hasonló tulajdonságú $\text{NH}_4^{(+)}$ ion a protolitikus reakcióknál savként viselkedik.

A protolitikus reakciók egyensúlyait neutrális sók jelenléte is befolyásolja. Michalis és Krüger (12) vizsgálatai szerint, egy 0,02 n Na-acetát, 0,02 n ecetsav 1:1 arányú elegye esetében a disszociációs állandó kitevőjének a pK-nak értéke 4,665-ről 0,5 n neutrális sók hozzáadására az I. táblázatban feltüntetett értékre változott meg.

I. táblázat

Neutrális sók hatása az ecetsav-nátriumacetát elegy pK értékére

A neutrális só minősége (1)	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	KCl	NaCl	$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$
Az elegy pK értéke (2)	4,587	4,569	4,482	4,268

A táblázat adataiból látható, hogy az ecetsav-nátriumacetát elegy protolitikus egyensúlyi állandóját (disszociációs állandó) neutrális sók oldatai befolyásolják és pedig olyan módon, hogy a rendszer pK értékét csökkentik, vagyis az egyensúlyt a H_3O^+ ionok keletkezésének irányában tolják el.

A kísérleti adatok szerint az egyensúlyi állandót úgy a kationok, mint az anionok egyaránt befolyásolják.

A Michaelis és Krüger által észlelt jelenség a következőképpen magyarázható. A Na-acetát és ecetsav 1:1 arányú keverékében a $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ ionok és CH_3COOH molekulák aránya is 1:1-el egyenlő. Tekintetbe kell vennünk azonban, hogy az ecetsav és acetát ionok, továbbá a vízmolekulák és hidronium ionok között dinamikus egyensúly áll fenn, vagyis az időegységben ugyanannyi ecetsav molekula adja át protonját a vízmolekuláknak, mint amennyi protont a hidronium ionok az acetát ionoknak átadnak. Ez a dinamikus egyensúly azonban megváltozik, ha az oldatban más ionok nagyobb mennyiségben vannak jelen. Hogy a Na-acetát — ecetsav oldat dinamikus egyensúlyának megváltozását megérthessük, foglalkoznunk kell az erős elektrolit oldatok szerkezetével. Erős elektrolitok oldataiban az anionok és kationok eloszlása csak nagy hígítás esetén egyerletes. Koncentráltabb oldatokban a különböző töltésű ionok egyenletes eloszlásukban kölcsönösen akadályozzák egymást. Végeredményképpen az anionok körül kation burok, a kationok körül anion burok alakul ki. Vizsgáljuk meg, milyen változás fog bekövetkezni, a Na-

acetát — ecetsav oldat elegyében, ha pl. KCl-ot adunk hozzá. Az acetát ionok, ecetsav, továbbá a víz és hidronium ionok között az alábbi egyenlettel felírható protolitikus folyamat játszódik le :



Ha a vízen kívül még $\text{K}^{(+)}$ és $\text{Cl}^{(-)}$ ionok is vannak, akkor egyrészt a $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ ionokat CH_3COOH -ból való keletkezésük pillanatában $\text{K}^{(+)}$ ionburok fogja körül, másrészt a $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ionok körül azonnal $\text{Cl}^{(-)}$ ionburok alakul ki. A pozitív töltésű $\text{K}^{(+)}$ ionburok megnehezíti az ugyancsak pozitív töltésű protonoknak a $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ ionhoz való jutását, de a $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ion körül lévő negatív töltésű $\text{Cl}^{(-)}$ ionburok is akadályozza a $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ionból a proton leszakadását. A prokolízis folytán keletkezett $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ és $\text{H}_3\text{O}^{(-)}$ ionok visszaalakulását tehát a vörülöttük kialakult ionburok megnehezíti és így a reakció a felső nyíl irányába, vagyis a $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ionok keletkezésének irányába tolódik el. A fentiek alapján értendő, hogy nagyobb sókoncentráció, nagyobb mérvű eltolódást fog előidézni. Értendő az is, hogy az eltolódást mind a kationburok, mind az anionburok befolyásolja, vagyis az egyensúly az erős elektrolit kationjaitól és anionjaitól egyaránt függ. Ha a protolitikus folyamat eredményeképpen semleges molekulából és vízmolekulából kation és $\text{OH}^{(-)}$ ion keletkezik, akkor erős elektrolitok hatására az egyensúly a fentiek alapján az $\text{OH}^{(-)}$ ionok képződése felé fog eltolódni. Ezek a jelenségek, mint a későbbiekben látni fogjuk, nemcsak oldatokban, hanem a talajrészecskék felületén lefolyó protolitikus reakcióknál is észlelhetők.

Próbáljuk meg Brönsted (1) elméletét a talajok savanyúságára és lúgoságára alkalmazni. Ebből a célból vizsgáljuk meg a talajok reakciójára és a talajok analitikai módszerekkel mérhető savanyúságára és lúgosságára vonatkozó jelenségeket és nézeteket.

A talajok reakcióját rendszerint talajszuszpenzióban mérjük. A szuszpenziók elsősorban a talajszuszpenzió hidrogénkoncentrációjára vonatkozó és a legtöbb szakember által elfogadott nézetek Wiegner és Pállmann (17) kísérletei alapján alakultak ki. Ezeknek a kísérleteknek eredményei a következőképpen foglalhatók össze :

1. Szuszpenziók »hidrogénion koncentrációja« vagy nagyobb, vagy kisebb a szuszpenziók szüredékének hidrogénion koncentrációjánál, elektropozitív talajrészecskék esetében a szuszpenzió H-ion koncentrációja kisebb, elektronegatív talajrészecskék esetében a szuszpenzió H-ion koncentrációja nagyobb a szüredék H-ion koncentrációjánál.

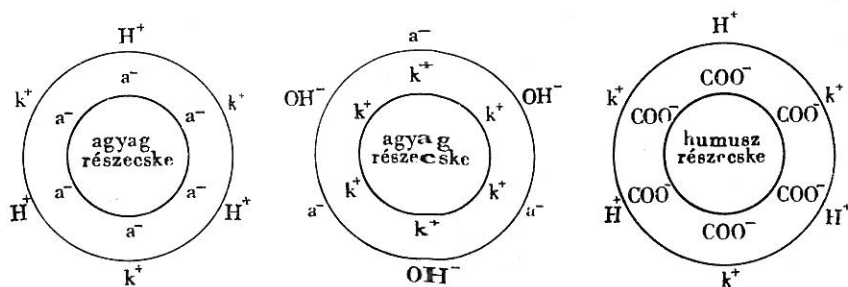
2. Úgy az elektrometeres, mint az inverziometeres meghatározások azt mutatták, hogy a szuszpenzió és a szüredék hidrogén-ion koncentrációja közti különbség arányos a szuszpendált részek mennyiségével.

3. A porózus felépítésű részecskék (koagulált ultramikron) esetén az inverziometeres meghatározásnál nagyobb különbség mutatkozik a szuszpenzió és szüredék hidrogénion koncentrációja között, mint az elektrometeres meghatározás esetében.

4. Az elektronegatív részecskék erős elektrolitokkal (neutrális sóoldatokkal) készített szuszpenziójában és szüredékében a hidrogénion koncentráció az elektrolit koncentráció növekedésével szintén növekedik.

5. Elektropozitív részecskék erős elektrolitokkal készített szuszpenziójának és szüredékének hidroxilion koncentrációja az elektrolit koncentrációnak növekedésével szintén növekedik.

Az ismertetett kísérleti eredmények alapján a talajrészecskék (ultramikronok) szerkezetének ábrázolására általában az 1. ábrán feltüntetett mintát használják.

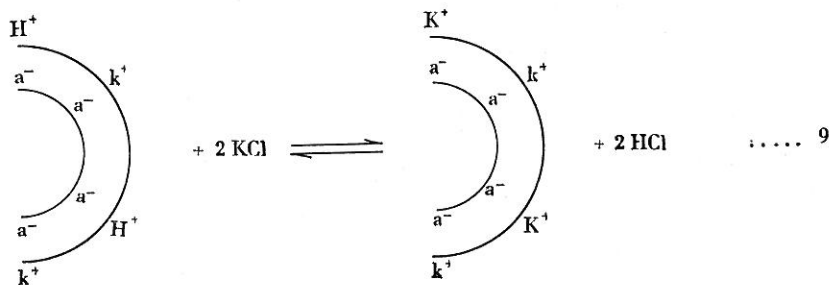


1. ábra

A talajrészecskék felületének szerkezete a régebbi felfogás szerint Az $a^{(-)}$ anionokat a $k^{(+)}$ kationokat, a $H^{(+)}$ hidrogéniont az OH hidroxiliont jelent.

A részecske elektronegatív vagy elektropozitív tulajdonságát a belső ionburok töltése szabja meg. Az elektromos áram hatására az elektropozitív talajrészecskék a negatív sarkok (katód) felé, az elektronegatív részecskék pedig a pozitív sarkok (anód) felé mozdulnak el.

Az ismertetett jelenségeknek a régebbi felfogás szerint az a magyarázata, hogy az oldatban levő $H^{(+)}$ ionokon kívül a talajrészecskék felületén helyet foglaló $H^{(+)}$ ionok és $OH^{(-)}$ ionok is befolyásolják a talajszuszpenzió $H^{(+)}$ ion koncentrációját. Ez a talajrészecskék által előidézett hatás természetesen arányos a szuszpenzióban levő talajrészecskék mennyiségével. Ha a koaguláció következtében a talajrészecskék tömörülnek és porózus szerkezetű, másodrendű részecskék keletkeznek, akkor a H ion koncentráció elektrometeres meghatározásánál csak a másodrendű talajrészecskék külső felületén helyetfoglaló H ionok hatásosak, mert csak ezek fejthetnek ki hatást a mérő elektródra. Ezzel szemben az inverziómeteres mérésnél a cukormolekulák a kapilláris hézagokon be tudnak diffundálni a szekunder részecskék belsejébe és így a cukor nagyobb mértékben invertálódik, mintha csak az oldatban levő és a részecskék külső felületén levő $H^{(+)}$ ionok vennének részt az invertálásban. Ennek eredménye, hogy a cukor invertálásából magasabb értéket kapunk a $H^{(+)}$ ion koncentrációra, mint az elektrometeres $H^{(+)}$ ion koncentráció



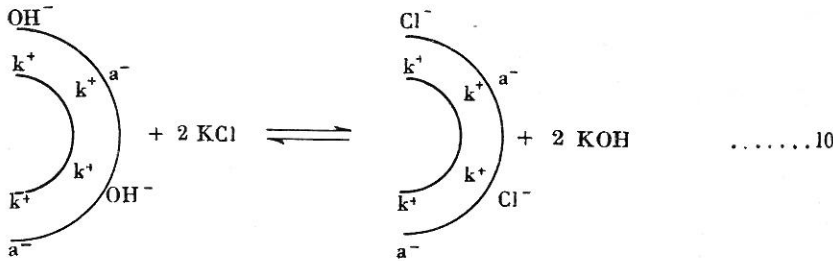
2. ábra

Elektronegatív talajrészecske és KCl-oldat közti vegyefolyamat

meghatározásánál. Erős elektrolitok oldataival készített elektronegatív talaj szuszpenziójának és szüredékének $H^{(+)}$ ion koncentrációja növekedik a 2. ábrán feltüntetett reakció szerint. A KCl oldat $K^{(+)}$ ionjai kicserélik az adszorbeált

$H^{(+)}$ ionokat és sósav keletkezik. A keletkezett sósav disszociál és így növeli a talajszuszpenzió és a szüredék $H^{(+)}$ ion koncentrációját.

Elektropozitív talajrészecskéket erős elektrolit oldatába szuszpenzálva, a szuszpenzió és a szüredék $OH^{(-)}$ ion koncentrációja növekedni fog, mert a 3. ábrán feltüntetett reakció szerint



3. ábra
Elektropozitív talajrészecske és KCl-oldat közti vegyefolyamat

a KCl oldatban levő $Cl^{(-)}$ ionok helyet cserélnék az adszorbeált $OH^{(+)}$ ionokkal és KOH keletkezik. A keletkezett KOH disszociál és így növeli a szuszpenzió és szüredék $OH^{(-)}$ ion koncentrációját.

Vizsgáljuk meg, hogy az ismertett kísérleti eredmények, továbbá a talajrészecskék szerkezetére megadott minta és a talajreakciókra vonatkozó felfogás mennyiben egyeznek meg az újabb kutatások eredményeivel.

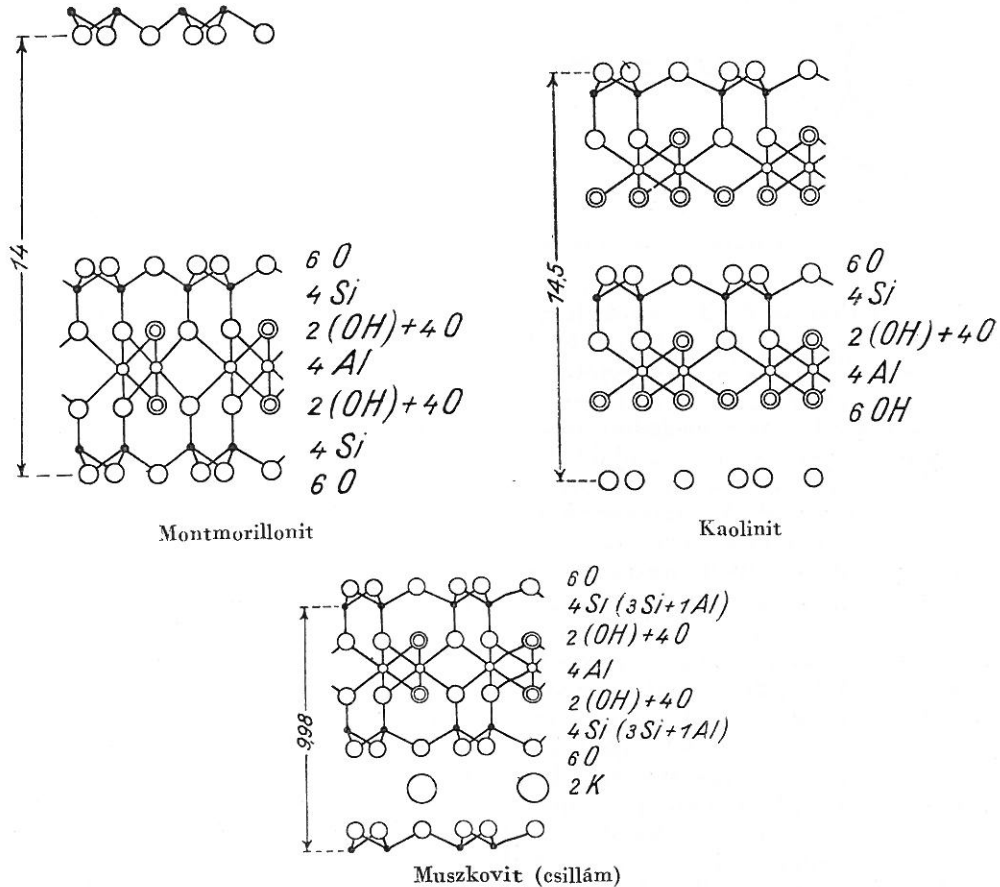
Az ismertett kísérletek eredményei nincsenek ellentétben az újabb kutatások eredményeivel. A talajrészecskék szerkezetére megadott minta és a talajok reakciójára, valamint savanyúságára vonatkozó felfogás azonban a kutatás újabb eredményei alapján módosításra szorul.

A talajrészecskék felépítéséről az agyagásványok kristályszerkezetével kapcsolatban végzett kutatás eredményei alapján sokkal többet tudunk, semhogy az eddig alkalmazott mintával megelégedhetnénk. Nézzük először az agyagásványok szerkezetét. A legjellegzetesebb agyagásványok, mint a montmorillonit, kaolinit, és csillám kristályrácsának szerkezetét a 4. ábra tünteti fel. A kationok csak a muszkovit esetében vannak berajzolva. Az atomátmérők, ill. ionátmérők figyelembevételével készült agyagásvány modelleket We a r és munkatársai (16) szerint az 5. ábra tünteti fel. A felülnézet jól szemlélteti az agyagásványok síkhálóját. Az oldalnézet az egyes rétegek elrendeződését tünteti fel. Az agyagásványokra az jellemző, hogy lemezes szerkezetűek, a lemezek váltakozó Si-O és Al-O síkhálókból vannak felépítve. Az Si-O síkhálóban helyet foglaló Si atomok tetraederes elrendeződésben O atomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz és az Al atomokhoz. Az Al, O és Si atomok közti kapcsolatokat kovalens kötések létesítik. Az Al-O és Si-O-ból felépített síkháló szélein a rácsszerkezet megszakadása miatt (+) és (-) töltésű pontok, valamint protolitikus reakciókra alkalmas gyökök foglalnak helyet (aktív pontok). A kovalens kötés megszakadása esetén a síkháló felületén is keletkezhetnek aktív pontok.

A humuszrészecskék felületén a COOH és OH gyökökből proton leadással negatív töltésű $COO^{(-)}$ és $-O^{(-)}$, a humuszrészecskékkel kovalens kapcsolatban álló iorok keletkeznek. Pozitív töltésű pontok a humusz felületén a humuszrészecskékkel kovalens kapcsolatban levő $\equiv N$, $\equiv NH$ és $-NH_2$ gyökökből proton felvétellel keletkezhetnek. Láthatjuk, hogy mind az agyagásvány részecskék, mind

a humuszrészecskék felületén mind a pozitív, mind a negatív töltésű ionok helyet foglalhatnak, vagyis a talajrészecskék elektromos szempontból amfoter tulajdonságúak. Hogy adott esetben a talajrészecskék felületén a pozitív vagy negatív töltésű ionok vannak-e túlsúlyban, az a talajszuszpenzió pH értékétől függ.

Az agyagásványok szerkezetének ismeretében próbáljunk a talajrészecskék szerkezetére olyan modellt alkalmazni, amely összhangban van az újabb kutatások eredményeivel. A minta megszerkesztésénél a következő szempontokat tartottam szem előtt:

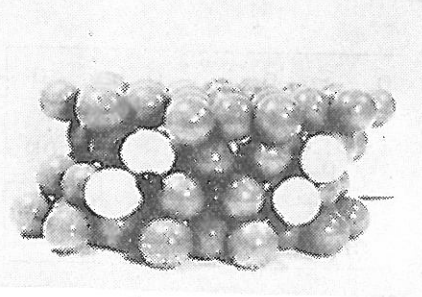
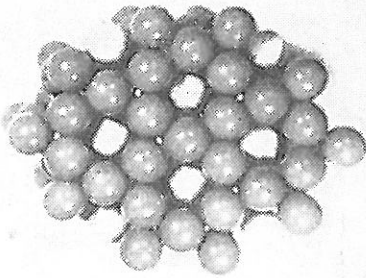


4. ábra
Agyagásványok szerkezete

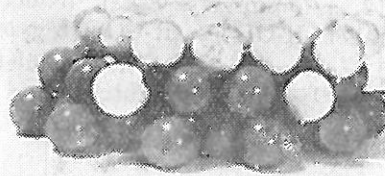
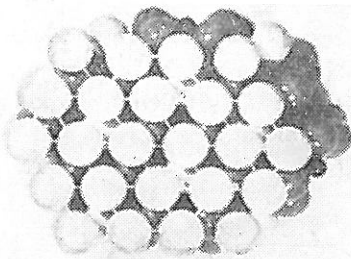
1. Hidrogén ion, vagyis proton sem a külső, sem a belső ionburokban, sem a talajoldatban nem fordulhat elő;
2. vizes oldatokban és szuszpenziókban a protonok hidratált állapotban vagyis $H_3O^{(+)}$ ionok formájában lehetnek jelen;
3. az agyagásvány részecskék felületén vizes szuszpenzióban a negatív töltésű pontokat a részecskével kovalens kapcsolatban levő $Si-O^{(-)}$ ionok adják;
4. az agyagásvány részecskék felületén a pozitív töltésű pontokat a részecskével kovalens kapcsolatban levő $-Al^{(+)}$ és $-Al^{(++)}$ ionok szolgáltatják;

5. az agyagásvány részecskék felületén lévő $\equiv \text{Si-OH}$ gyökök pontjaikat megfelelő körülmények között leadhatják;

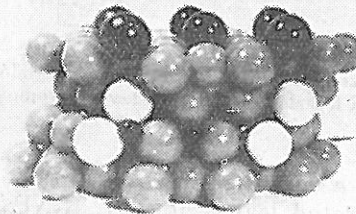
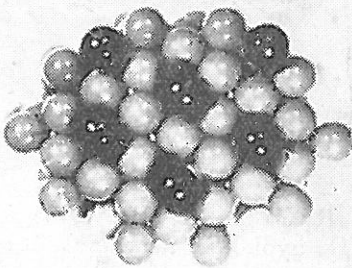
6. az agyagásvány részecskék felületén lévő $\equiv \text{Si-O}^{(-)}$ ionok megfelelő körülmények között protonokat vehetnek fel;



Montmorillonit



Kaolinit



Muszkovit (csillám)

5. ábra

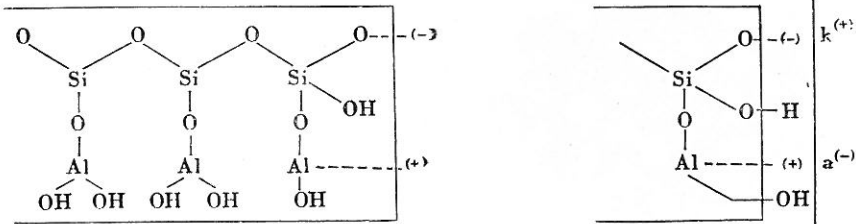
Agyagásvány-modellek. Baloldalt: felülnézet; jobboldalt: alulnézet.

7. az agyagásványrészecskék felületén lévő $= \text{Al}^{(+)}$ és $\text{Al}^{(2+)}$ ionok $\text{OH}^{(-)}$ ion felvételével $= \text{Al-OH}$ és $-\text{Al} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ gyökökké alakulhatnak át;

8. az agyagásvány részecskék felületén levő $=Al-OH$ és $-Al = (OH)_2$ gyökök $OH^{(-)}$ ion leadással $=Al^{(+)}$ és $-Al^{(2+)}$ ionokká alakulnak át;

9. a humuszrészecskék negatív töltését vizes szuszperzióban a humuszrészecskékkel kovalens kapcsolatban levő $-R-O^{(-)}$ és $-R-COO^{(-)}$ ionok adják.

10. a humuszrészecskék felületén levő $-R-OH$ és $-R-COOH$ gyökök proton leadással $-R-O^{(-)}$ és $-R-COO^{(-)}$ ionokká alakulnak át;



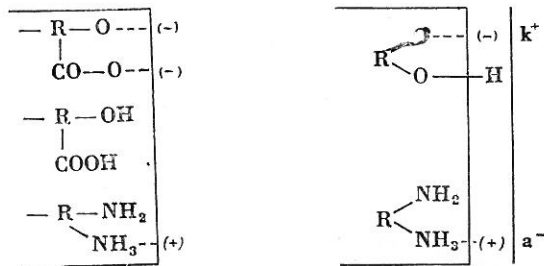
6. ábra

A kaolin elemi síkrácsának szélén helyet foglaló elektromos töltéssel ellátott pontok. A felső (-) jel a szilíciumhoz kapcsolódó O atom elektronfőlségét, az Al atom mellett levő (+) jel az Al atom elektronhiányát jelzi.

11. a humuszrészecskék pozitív töltését vizes oldatokban a részecske felülettel kovalens kapcsolatban álló $(-R)_3-NH^{(+)}$, $(-R)_2-NH_2^{(+)}$ és $-R-NH_3^{(+)}$ ionok adják;

12. a humuszrészecskék felületén levő $-R-O^{(-)}$ és $-R-COO^{(-)}$ ionok proton felvétellel $-R-OH$ és $-R-COOH$ gyökökké alakulnak át;

13. a humuszrészecskék felületén levő $(-R)_3 \equiv NH^{(+)}$, $(-R)_2 = NH_2^{(+)}$ és $-R-NH_3^{(+)}$ ionokká alakulnak át;



8. ábra

A humuszrészecskék felületén helyet foglaló, elektromos töltéssel ellátott pontok. A (-) jel a humusszal kovalens kötésben levő O atomok elektron főlségét, a (+) jel az amidgyök főlségét jelenti.

14. a humuszrészecskék felületén levő $R_3NH^{(+)}$, $R_2-NH_2^{(+)}$ és $R-NH_3^{(+)}$ ionok proton leadással R_3N , R_2NH_2 és RNH_2 gyökökké alakulnak át;

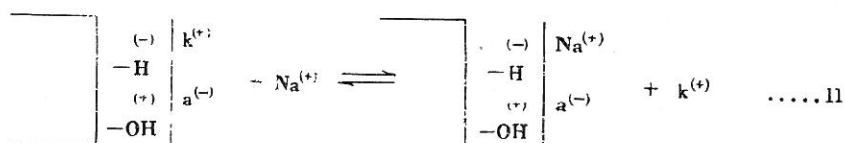
15. a proton felvétel és proton leadás, ill. a proton megoszlása a talajszuszperzióban levő ionok és gyökök között az ionok és gyökök proton leadó vagy proton felvevő képességétől függ;

16. az oldatban levő neutrális sók ionjai a proton leadást, ill. proton felvételt befolyásolhatják.

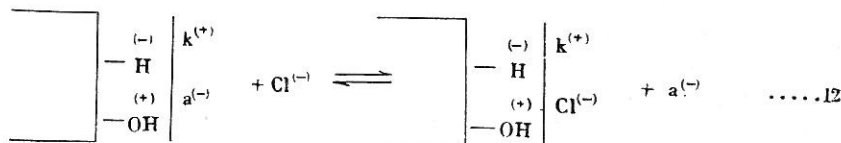
A megadott szempontok alapján a talajrészecskék felületének szerkezetét a 6-9. ábrán feltüntetett módon ábrázolhatjuk.

A 7. ábrából láthatjuk, hogy a részecske felületén levő elektromos töltéssel bíró $-O^{(-)}$ és $=Al^{(+)}$ kovalens kötéssel van az agyagásvány síkrácsához kapcsolva. Ezek az elektromos töltéssel ellátott atomok felelnek meg a régi felfogás szerint a részecskék belső ionburkának. A külső ionburokban helyet foglaló (adszorbeált) kationokat $k^{(+)}$, az anionokat $a^{(-)}$ betűk jelzik.

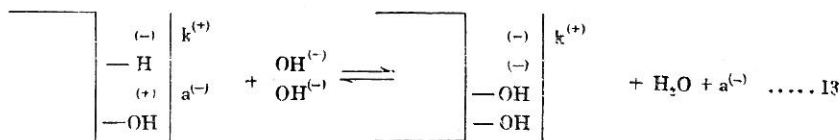
A 6—9. ábrán felvázolt részecske felületi szerkezete az 1. ábrán feltüntetett ábrázolástól annyiban tér el, hogy 1. a részecske felületén a belső ionburokban csak a részecskékkel kovalens kötésben levő $+$ és $-$ töltéssel ellátott gyökök fordulnak elő, 2. az új ábrázolás szerint a belső ionburokban helyet foglaló $H^{(+)}$ és $OH^{(-)}$ ionok helyett az agyagásvány síkhálók szélein a proton leadásra és proton felvételre alkalmas gyökök, valamint a pozitív és negatív töltésű ionok szerepelnek. A talajrészecskék felületén végbemenő folyamatokat általánosságban a 10. ábrán feltüntetett módon írhatjuk fel



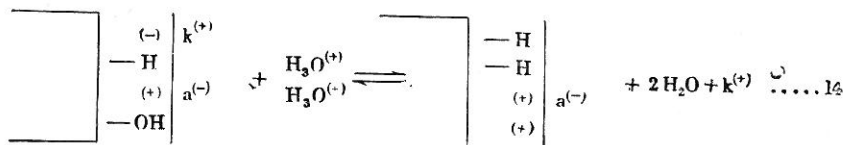
Kation kicserélődés



Anion kicserélődés



Protonleadás, ill. OH megkötés



Proton-megkötés, ill. OH leadás

10. ábra

A talajrészecskék felületén lejátszódó legfontosabb kicserélődési és protolitikus reakciók.

A talajok vizes szuszpenziójának reakciójával kapcsolatban ismertett jelenségek közül a szuszpenzió és szüredék pH értéke közti különbség, valamint az elektromos és inverziométeres pH mérésnél tapasztaltak, az új ábrázolási móddal

ugyanúgy magyarázhatók, mint a régivel, ha a külső ionburokban $H^{(+)}$ és $OH^{(-)}$ ionok helyett $H_3O^{(+)}$ és $OH^{(-)}$ ionok jelenlétét tételezzük fel.

A semleges sók oldatával készült talajszuszpenziók és a szüredék ($H_3O^{(+)}$) ion koncentrációjának növekedése, pH értékének csökkenése Michaelis és Krüger (12) kísérletei alapján azzal magyarázható, hogy a semleges sók ionjai a talajszuszpenzióban levő protolitikus egyensúlyt a $H_3O^{(+)}$ ionok keletkezése felé tolják el (elektronegatív talajok).

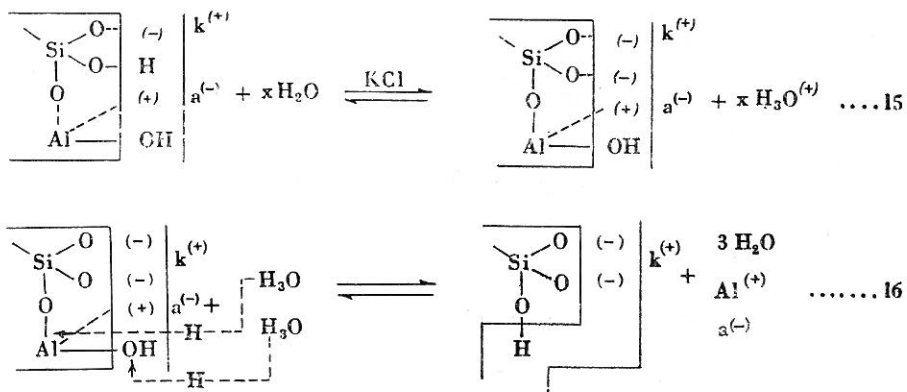
Az egyensúly eltolásán alapszik a szüredék $H_3O^{(+)}$ ion koncentrációjának csökkenése (pH érték növekedése), a semleges sóoldatok hatására. Ebben az esetben a szuszpenzió protolitikus egyensúlya az $OH^{(-)}$ ionok keletkezése felé tolódik el (elektropozitív talajok).

A fentiekből az is kitűnik, hogy az ioncserélődési reakciónál a sóoldatok hatására mellékreakcióként protolitikus reakció is játszódik le.

A talajok analitikai módszerekkel meghatározható savanyúságánál, mint a kicserélődési savanyúság, hidrolitos savanyúság, neutrális sóbontás, végbemenő reakciók a következőképpen magyarázhatók:

1. *Kicserélődési savanyúság.* Egyes talajok neutrális sóoldatokkal készült szüredékei jól mérhető mennyiségű lúgot fogyasztanak. 100 g talaj + 250 ml n KCl-ből készült talajszuszpenzió szüredékének 0,1 n lúgfogyasztásából számított savanyúságát kicserélődési savanyúságnak nevezzük. Ásványi talajok esetében a szüredékben a fogyasztott $OH^{(-)}$ ion mennyiségével egyenértékű Al ion van jelen. Ennek a jelenségnek magyarázata sok vitára adott alkalmat. Az utóbbi időben Csernov (2, 3) szovjet kutató foglalkozott behatóan a talajsavanyúság természetével. Közleményei nyomán vita indult meg és Szkorik (15) megtámadta Csernov nézeteit. Csernov (4) nem fogadta el Szkorik kritikáját, így a talaj-savanyúság kérdése még mindig nincs lezárva.

A vita azon fordult meg, hogy a kutatók egy része szerint a talaj által adszorbeált $H^{(+)}$ ionok a KCl oldat hatására kicserélődnek $K^{(+)}$ ionokkal és HCl kelet-



11. ábra

A kicserélődési savanyúság meghatározásánál végbemenő vegyefolyamat

kezik, ez a HCl azután a talaj ásványi részeiből egyenértékű Al-ot old fel. Ezt az Al-ot titráljuk meg a szüredékben. A kutatók másik részének felfogása szerint a KCl oldat a talajrészecskék felületén adszorbeált $Al^{(3+)}$ ionokat cseréli ki és a titrálásnál ennek mennyiségét mérjük.

A folyamatot, amely a kicserélődési savanyúság meghatározásánál lejátszódik, az ismertetett elvek alapján a következőképpen írhatjuk fel (11. ábra).

A KCl oldat hatására az $\equiv\text{Si-OH}$ gyök protont ad le, amely a jelenlevő vízzel azonnal $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ionokká alakul át. A keletkezett $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ionok a részecske felületén lévő Al és O atomok közti kapcsolatot megszakítják, vagyis 2 $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ionból 2 proton belép az Al-mal kapcsolatban lévő O atomok elektronburkába és azt átalakítja OH gyökké, illetve H_2O -vá, ugyanekkor az $\text{Al}^{(+)}$ ionos állapotban oldatba kerül.

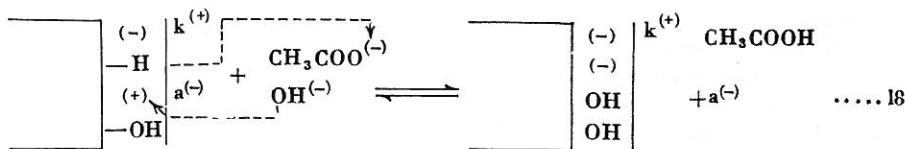
Végeredményben az $\text{Al}^{(3+)}$ onok nem ionkicserélés, hanem protolitikus reakciók eredményeképpen kerülnek a szüredékbe. A szüredék titrálásánál az alábbi reakció megy végbe :



2. *Hidrolitos savanyúság.* Gyenge savak, mint pl. az ecetsav alkáli és földalkáli sóinak oldataival készült talajszuszpenziók szüredékében jól mérhető mennyiségű ecetsav van. A 100 g talaj + 250 ml n Ca-acetátból készült talajszuszpenzió szüredékének 0,1 n lúgfogyasztásából számított savanyúságát hidrolitos savanyúságnak nevezzük.

A hidrolitos savanyúság a régebbi felfogás szerint [K a p p e n (9)] úgy jön létre, hogy a talaj által adszorbeált H ionok helyet cserélnek a Ca acetát $\text{C}^{(2+)}$ ionjaival és így ecetsav keletkezik. A keletkezett ecetsav a talajszüredékbe kerül és ott megtitrálható.

A hidrolitos savanyúság meghatározásánál lejátszódó folyamatok a kutatás újabb eredményei figyelembevételével a 12. ábrán feltüntetett módon írhatók fel.



12. ábra

A talajok hidrolitos savanyúságának meghatározásánál lejátszódó vegyfolyamat

A káliumacetát oldatban a Ca ionokon kívül $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ ionok és protolízis folytán (lásd 18. sz. egyenlet) keletkezett $\text{OH}^{(-)}$ ionok is jelen vannak. A $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ ionok proton felvétellel ecetsav molekulákká alakulnak át. Az $\text{OH}^{(-)}$ ionok a talajrészecskék felületén levő $\equiv\text{AlOH}$ gyökökké alakítják át. A folyamat természetesen megfordítható és a fenti egyenlettel feltüntetett végállapot csak akkor áll elő, ha a Ca-acetát oldatot sokszor cseréljük.

A folyamat természetesen úgy is felírható, hogy a talajrészecske felületén lévő $\equiv\text{SiOH}$ gyök protonja nem a $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$, hanem az $\text{OH}^{(-)}$ ionnal lép reakcióba. Ebben az esetben víz keletkezik. Ez a folyamat a $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ ionok mennyiségét az $\text{OH}^{(-)}$ ionokhoz viszonyítva növeli, aminek az a következménye, hogy a $\text{CH}_3\text{COO}^{(-)}$ ionok a vizet protolizálják és így CH_3COOH , valamint $\text{OH}^{(-)}$ ionok keletkeznek. Végeredményben mindkét folyamatnál ecetsav keletkezik.

Ha a talaj jól mérhető »kicserélődés« savanyúságot mutat, akkor a »hidrolitos« savanyúság meghatározásánál a talajról leszűrt Ca-acetát oldatban a kicserélődési savanyúság meghatározásánál mért mennyiségnél kevesebb, de jól mérhető mennyiségű Al_2O_3 mutatható ki. Amennyiben KCl-re és Ca-acetátra egyaránt

a töménységi oldattal végezzük el a meghatározást, akkor a hidrolitos savanyúság, mind az Al_2O_3 tartalom a n Ca-acetát oldattal kapott értékekhez viszonyítva, csak kis értékkel emelkedik. Ezen a jelenségek nagyon jól megfigyelhetők a hűvös-völgyi talaj esetében, amelynek vizsgálati adatai a 2. táblázatban láthatók.

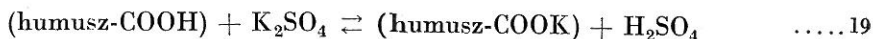
2. táblázat

A hűvös-völgyi talaj hidrolitos és kicserélődési savanyúsága

(1) Oldószer	pH	(2)	(3)	
		0,1 n NaOH- fogyasztás	Al_2O_3	
			mg	0,1 n lúg e. é.
n KCl-oldat (4)	7,35	0	0	0
n KCl szüredék (5)	4,25	23,7	129,0	24,6
n Ca-acetát-oldat (6)	7,62	0	0	0
n Ca-acetát-szüredék (7)	5,75	38,03	38,3	7,3
n KCl + n Ca-acetátoldat (8)	7,75	0	0	0
n KCl + n Ca-acetátszüredék (9) ...	5,76 g	41,82	39,5	7,53

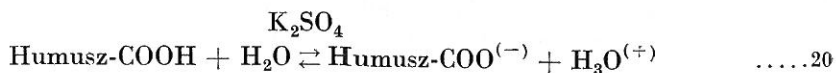
A táblázat adatai alapján megállapíthatjuk, hogy a jól disszociálódó Ca-acetát ebben az esetben, mint azt a szüredék 5,75-ös pH értéke mutatja, a KCl-hez hasonlóan a talaj és a víz közti protolitikus folyamatot a $H_3O^{(+)}$ ionok keletkezése irányába tolta el, aminek eredményeképpen a szüredékben Al ionok mutathatók ki. Ezt a hatást azonban részben csökkentették a $CH_3COO^{(-)}$ ionok protolizise folyamán keletkezett $OH^{(-)}$ ionok, Láthatjuk a táblázatból azt is, hogy a KCl és Ca-acetát egyidejű alkalmazása csak kis mértékben növeli a talaj »hidrolitos« savanyúságát.

3. Neutrális sóbontás. Savanyú humusztalajok neutrális sóoldatokkal készült szuszpenziójának szüredékében jól mérhető mennyiségű sav van. A jelenséget régebbi felfogás szerint úgy magyarázták, hogy a talajban levő humuszsavak megbontják a neutrális sókat és abból savat szabadítanak fel az alábbi reakció szerint



Ez a felfogás nem felel meg az újabb kutatások eredményeinek, mert a K_2SO_4 vizes oldatban tökéletesen disszociálva van és így sóbontásról nem lehet szó.

A jelenség úgy magyarázható, hogy a humuszsav és a víz között az alábbi egyenlet szerint protolitikus reakció játszódik le:



Ez a folyamat kis mértékben víz hatására is végbemegy, de a K_2SO_4 oldatban jelenlevő $K^{(+)}$ és $SO_4^{(2-)}$ ionok hatására a reakció egyensúlya a felső nyíl irányába tolódik el.

Előbbiekből látható, hogy a talajok reakcióállapotának kialakításánál és a talaj savanyúságának meghatározásánál lejátszódó folyamatok mind protolitikus folyamatok. A talajokban végbemenő folyamatok szoros összefüggésben vannak a talajok protonleadó és protonfelvevő képességével. A talajok protonleadó és protonmegkötő képességének mértéke a talajok jellemzésére és a talajban végbemenő folyamatok irányára hasznos útbaigazítást adhat. Ezért megpróbáltam a

talajok protonleadó és protonmegkötő képességének meghatározására új eljárást kidolgozni. Az eljárások alkalmazhatósága szempontjából nagyon lényeges, hogy a meghatározásra használt reakciók a talajrészecskék eredeti állapotában minél kisebb változást idézzenek elő. Ezért a nagy protonleadó képességű $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ion és a nagy protonmegkötő képességű $\text{OH}^{(-)}$ ion nem alkalmas a talajok protonfelvevő, ill. protonleadó képességének mérésére. A protonleadó, ill. OH megkötő képességet legcélszerűbb az NH_3 -al szemben a protonfelvevő, ill. OH leadó képességet pedig az $\text{NH}_4^{(+)}$ ionnal szemben meghatározni.

A talajok protonleadó és OH megkötő képességének meghatározására nagyon jól használható a talajok úgynevezett kémiai telítettségének meghatározására általam javasolt eljárás (6, 7). Az eljárás azon alapszik, hogy 10 g talajhoz 100 ml 0,1 n NH_3 oldatot adunk, jól összekeverjük és a fölös NH_3 -at a vízfürdőn elűzzük, azután a talajt lombikba mossuk és meglugosítva, a talaj által megkötött NH_3 -at ledesztilláljuk. Eljárásomat később M a d o s (11) úgy módosította, hogy a fölös NH_3 -at formaldehiddel lekötötte s a talaj által megkötött $\text{NH}_4^{(+)}$ ionokat BaCl_2 -vel kicserélve, annak mennyiségét a talaj szüredékében határozta meg. A talaj és az NH_3 oldat között a 13. ábrán feltüntetett folyamat játszódik le.



13. ábra

A talajok protonmegkötő képességének meghatározásánál lejátszódó vegyefolyamat

Az NH_3 oldatban részben NH_3 molekulák, részben a víz protolizáló hatására $\text{NH}_4^{(+)}$ és $\text{OH}^{(-)}$ ionok vannak jelen. A fölös NH_3 eltávolítása után csak annyi $\text{NH}_4^{(+)}$ ion marad vissza a talajszuszpenzióban, amennyi az NH_3 -ból protonfelvétellel, ill. az NH_3OH -ból az $\text{OH}^{(-)}$ ion lekötődése miatt visszamaradt. Mind ebből a reakcióból, mind 21. sz. egyenletből láthatjuk, hogy a talajrészecskék felületén lefolyó protolitikus reakciókról a protonleadás és az $\text{OH}^{(-)}$ ion megkötés egyidejűleg megy végbe. Az $\text{OH}^{(-)}$ megkötése a talajrészecske felületén tulajdonképpen szintén protonleadással jár együtt, csak ebben az esetben a vízmolekulák szolgáltatják a megkötött $\text{OH}^{(-)}$ ionokkal egyenértékű protonokat. Humuszrészecskék esetében természetesen a szintén pozitív töltésű és a humusszal kovalens kapcsolatban álló $-\text{NH}_3^{(+)}$ ionok közvetlen proton leadással alakulnak át semleges $-\text{NH}_2$ gyökökké.

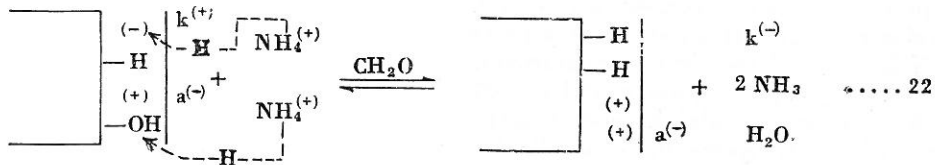
A talajrészecskék felületén helyetfoglaló $=\text{SiOH}$ gyök proton leadása — mint a hidrolitos savanyúság esetében — itt is magyarázható a jelenlevő $\text{OH}^{(-)}$ ionok és proton közti reakcióval. Ebben az esetben az elfogyasztott $\text{OH}^{(-)}$ -val egyenértékű $\text{NH}_4^{(+)}$ ion az NH_3 és víz közti protolitikus reakció következtében másodlagosan áll elő. Tekintettel arra, hogy 0,1 n NH_3 oldatban egy $\text{NH}_4^{(+)}$ ionra kb. 100 NH_3 molekula jut, az NH_3 molekulák nagyobb száma valószínűvé teszi az NH_3 molekulák közvetlen proton felvételét, annak dacára, hogy az $\text{OH}^{(-)}$ ionok az NH_3 molekuláknál jóval erősebb bázisok.

A talajok proton megkötő képességének meghatározására a 14. ábrán feltüntetett folyamat használható.

A 14. ábrán feltüntetett reakció a felső nyíl irányában csak akkor folyik le, ha a keletkezett NH_3 -at formalinnal megkötjük. A talajhoz hozzáadott $\text{NH}_4^{(+)}$ ionok egyrészt protonleadással, a talajrészecskék felületén levő $\equiv\text{Si-O}^{(-)}$ ionokat $\equiv\text{Si-O-H}$ gyökökké, másrészt az $=\text{Al-OH}$ gyököket $=\text{Al}^{(+)}$ ionokká alakították

át. A talajrészecske felületén lejátszó Cl^- folyamatok szempontjából a részecske proton felvétele, ill. OH^- ion leadása egyenértékű.

A talajok protonmegkötő képességének meghatározására az alábbi eljárást használtam: 20 g talajt 100 ml-es normál lombikba mértem be, majd 25 ml



14. ábra

A talajok protonmegkötő képességének meghatározásánál végbemenő vegyfolyamat

0,1 n NH_4Cl oldatot adtam hozzá s kb. félig feltöltöttem desztillált vízzel, ezután jól összeráztam és 8 ml semlegesített 40%-os formaldehidet adtam hozzá. Ezután 24 óráig állni hagytam, majd 1 n BaCl_2 oldattal felig feltöltöttem. Ezután leszűrtem és a fel nem használt $\text{NH}_4^{(+)}$ ionok mennyiségét a szüredék ismert térfogatában meghatároztam. Ugyanígy készített, de talaj nélküli vakpróbából meghatároztam a vizsgálathoz felhasznált NH_4Cl oldat titerét. A két titrálás különbsége adta a talaj protonmegkötő képességét mg e. é.-ben, ha a titrálás eredményét 10 g talajra vonatkoztatjuk. A titrálásnál figyelembe kell venni, hogy 20 g talaj bemérése esetén a szüredék térfogata 100 ml-es normál lombikban 92,86 ml. Az eljárás meszes

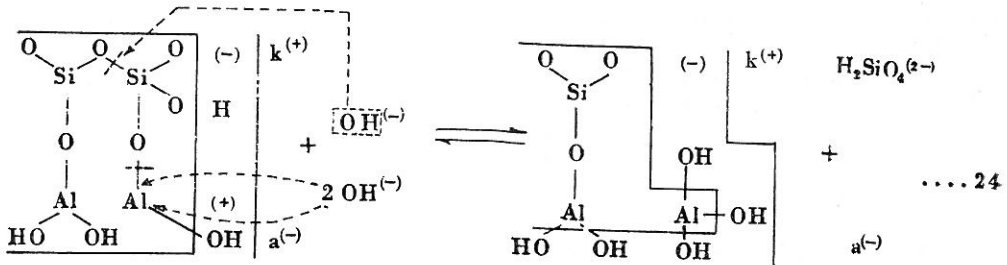
3. táblázat

A zebegényi talajszelvények protonmegkötő és protonleadó képessége

(1) A talaj jele és mélysége, cm	(2) pH-érték	(3) Hidrolitos savanyúság	(4) Humusztartalom	(5) k é p e s s é g		(6) H/OH
				Protonleadó	Protonmegkötő	
				H	OH	
Zebegény 1.						
0—15	6,7	16,6	5,3	7,25	23,75	0,31
15—30	6,5	24,0	3,3	9,90	8,00	1,24
30—40	5,7	17,9	2,3	10,95	2,10	5,21
40—60	5,9	11,2	1,5	9,85	5,25	1,88
60—90	6,6	6,9	1,3	7,90	4,80	1,65
90—110	7,2	4,3	0,8	6,30	10,80	0,58
Zebegény 3.						
0—20	6,5	9,7	4,7	6,30	7,50	0,84
20—50	6,6	5,8	2,0	4,65	5,00	0,93
50—80	6,6	6,2	1,7	6,95	6,25	1,11
Zebegény 4.						
0—10	6,7	11,4	12,6	5,70	25,00	0,23
10—30	6,9	9,5	10,0	6,20	28,70	0,22
30—50	7,2	6,4	5,9	5,60	18,75	0,30

talajoknál is használható, csak ebben az esetben a CaCO_3 mennyiségének megfelelően több NH_4Cl -t és formalint kell a talajhoz adni és a titrálási értékből a CaCO_3 -al egyenértékű mennyiséget le kell vonni. A 3. táblázatban 3 talajszelvény protonmegkötő és protonleadó képessége van feltüntetve.

be annak vizsgálatára, hogy az $\text{NH}_4^{(+)}$ ionok formalin jelenlétében milyen mértékben oldják a kolafoszfátot. Összehasonlításképpen azonos töménységű kénsav oldó hatását is meghatároztam. A kísérletek eredményeit a 4. táblázatban mutatom be.



16. ábra
Laterit keletkezése kaolinból

Az oldószer és kolafoszfát keverékeit 12 óra múlva 500 ml-re töltöttem fel. Az így kapott oldatból a szüredék pH értékét és P_2O_5 tartalmát határoztuk meg.

4. táblázat

A kolafoszfát (38,5% P_2O_5 -tartalommal) oldhatósága kénsavban, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + formaldehydban és $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ben

(1)	(2)		(3)
	A szüredék		A kolafoszfát P_2O_5 -tartalmából feloldott P_2O_5 %
1 g kolafoszfáthoz adott oldószer	pH-ja	P_2O_5 -tartalma g	
25 ml n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 15 ml HCHO.....	2,28	0,24	62,3
25 ml n H_2SO_4	1,90	0,37	96,1
25 ml n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,41	0,0016	0,41
250 ml 0,1 n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 15 ml HCHO	3,12	0,0133	3,45
250 ml 0,1 n H_2SO_4	1,70	0,19	49,3
250 ml 0,1 n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,82	0,00035	0,09

A kísérletek eredményei azt mutatják, hogy ammonium sók jelenlétében NH_3 megkötő anyagok hatására a nehezen oldódó apatitok, mint a kolafoszfát is, jelentős mértékben oldódnak. A kolafoszfát foszforsavának oldódása annál nagyobb mérvű, minél nagyobb az $\text{NH}_4^{(+)}$ ionok koncentrációja.

Összefoglalás

Az agyagásványok szerkezetére vonatkozó kutatások eredményei, továbbá a Brönsted-féle sav-bázis elmélet nagyon hasznosnak bizonyult a talajrészecskék felületén végbemenő folyamatoknak az eddigieknél tökéletesebb leírására és folyamatok leírásához szükséges talajrészecske-modell megszerkesztéséhez. A régebbi talajrészecske-modell nem adott lehetőséget a protolitikus reakciók leírására és nem lehetett a régebbi modellel a talajrészecskék oldási folyamatait ábrázolni.

Az új talajrészecske-modell lehetővé teszi a talaj pH értékével és a talajsavanyúság különböző formáival, továbbá a talajképző folyamatokkal kapcsolatos jelenségek észszerűbb ábrázolását és magyarázatát.

A talajok protonleadó és protonfelvevő képességének meghatározása alkalmas adatokat szolgáltat a talajok kialakításában résztvevő folyamatok irányának megállapítására. És végül a kolafoszfát ammoniumsók jelenlétében való oldhatósága ammoniamegkötő anyagok jeleolétében magyarázatul szolgál a nyersfoszfátok ammonium sók jelenlétében való jobb érvényesülésére.

Érkezett : 1954. március 15.

Irodalom

1. Brönsted, I. N. : Z. Physik Chem. Abt. A., 52. 169. 1934.
2. Csernov, V. A. : Pocsvoegyenyije, (8) 105. 1939.
3. Csernov, V. A. : A talaj savanyúságának természete, a Szovj. Tud. Akad. Moszkva—Leningrád, 1947.
4. Csernov, V. A. : Pocsvoegyenyije, (12) 761. 1950.
5. Daikuhara, G. : Bull. Imp. Centr. Agr. Exp. Stat. Japan. 2. 1. 1914.
6. di Gleria J. : Verhandlungen d. II. Komm. d. Int. Bodenkund. Ges. Budapest, Teil A. 58. 1929.
7. di Gleria, J. & Kotzmann, L. : Mezóg. Kut. 5. 270. 1932.
8. Hissink, D. J. : Z. Pflernähr. A. 4. 137. 1925.
9. Kappen, H. : Die Bodenazidität, Springer, Berlin, 1929.
10. Kozai, Y. : Chemiker Ztg. 1189. 1908.
11. Mados, L. : Mezóg. Kut., 15. 113. 1942.
12. Michaelis, L. & Krüger, R. : Biochem. Ztschr. 119. 307. 1921.
13. Prjanyisnikov, D. N. : Die Düngerlehre, Paul Parey, Berlin, 1923.
14. Ramann, E. : Z. Pflernähr., A. 4. 217. 1925.
15. Szkornik, L. I. : Pocsvoegyenyije, (12) 755. 1950.
16. Wear, I. L., Stechel, I. E. & Fried, M. I. Z. : Soil Science 66. 111. 1948.
17. Wiegner, G. & Pallmann, H. : Verhandlungen d. II. Komm. d. Int. Bodenkund. Ges. Budapest, Teil B. 92. 1929.

ОПРОС КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОСТИ ПОЧВЫ В СВЕТЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НОВЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Я. ди Глерия

Отдел Почвоведения Агрохимического Научно-Исследовательского Института, Будапешт

Резюме

Благодаря новейшим результатам, связанным со свойствами протонов или — по прежнему пониманию — водородных ионов, как, например теория кислоты — основание по Бренстеду, далее благодаря новейшим концепциям о структуре растворов крепких электролитов и благодаря успехам, достигнутым в исследовании структуры глинных минералов, приходится нам проверить наши взгляды в отношении кислотности и щелочности почвы. Расхождения между прежними и новыми взглядами можно свести к следующему:

1. В водном растворе водородный ион (протон) в несвязанном виде не бывает, а сразу преобразуется в ион H_3O^+ (гидронивый ион).

2. Электрический заряд почвенных частиц определяется лишь радикалами имеющими электрический заряд, находящийся в ковалентной с частицей связи. В соответствии с этим во внутренней ионной оболочке ионы H и OH не могут присутствовать.

3. В случае соединений амфотерного свойства, которые играют роль и в строении глинных минералов и гумуса, на поверхности частицы одновременно находятся точки положительного и отрицательного зарядов. В этом случае заряд частицы определяется соотношением между положительными и отрицательными зарядами.

4. При определении обменной кислотности почв происходит процесс, приведенный на рис. 11. В первое время, под влиянием хлористого калия, равновесие гидролиза между поверхностью почвенной частицы и водой смещается в направлении верхней стрелки, что сопровождается образованием ионов H_3O . Впоследствии, под действием ионов H_2O в растворе переходят ионы $Al^{(3+)}$. Обменная кислота определяется связыванием ионов OH^- ионами $Al^{(3+)}$.

5. При измерении гидролитической кислотности (см. рис. 12.) в реакции принимают участие как ацетатные ионы, так и возникающие при гидролизе уксусно-кислых солей ионы OH^- , и таким образом, ацетатные ионы, принимая протоны, преобразуются в уксусную кислоту, а ионы OH^- ковалентной связью пристаю к поверхности почвенной частицы.

6. Процессы, происходящие при определении носям название «нейтрального разложения соли» и прежнее объяснение процесса реакции неправильное, ибо K_2SO_4 в растворе уже с самого начала присутствует в разложенном (ионном) состоянии, а в конце реакции процеженный из почвы раствор тоже не содержит серной кислоты молекулярного состояния. Процесс наиболее правильно иллюстрируется уравнением реакции № 20. Процесс можно объяснить тем, что под действием ионов K^- и $SO_4^{(2-)}$ равновесие гидролиза между гумусовой кислотой и водой смещается в направлении верхней стрелки. Смещение равновесия возникает потому, что образующийся перенгой $CO^{(-2)}$ окружается ионами $K^{(+)}$ противоположного заряда, а ионы $HO_3^{(+)}$ окружаются ионами $SO_4^{(2+)}$ и так препятствуют их обратному преобразованию. Такой же процесс происходит между уксусной кислотой и уксуснокислым натрием под действием разных соляных растворов, которые постоянную равновесия реакционной смеси (рК) смещают способом, указанным в таблице 1.

7. Кислотность или щелочность почв определяются способностью почв по сдаче или приемке протонов, далее по сдаче OH^- , соответственно по приемке OH^- . Эти два процесса неотделимы друг от друга, ибо одновременно со сдачей протонов происходит связывание OH^- , а с приемкой протонов происходит сдача OH^- . Автором разработан метод для определения способности почв по сдаче и приемке протонов. Способность почв по сдаче и приемке протонов очень хорошо может быть использована для характеристики почв, соответственно процессам почвообразования.

8. Протолитические процессы, происходящие в почвах, играют весьма важную роль при разложении растительных питательных веществ и объясняют разложение сырых фосфатов при наличии ионов аммиака.

Рис. 1.: Структура поверхности почвенных частиц по прежнему пониманию. a^- обозначает анионы, k^+ катионы, а H^+ обозначает водородный ион, а OH гидроксидион.

Рис. 2.: Химический процесс между электроотрицательной почвенной частицей и раствором KCl .

Рис. 3.: Химический процесс между электроположительной почвенной частицей и раствором KCl .

Рис. 4.: Структура глинистых минералов.

Рис. 5.: Модели глинистых минералов.

Рис. 6.: Точки с электрическим зарядом, находящиеся на крае элементарной плоской решетки каолина. Верхний знак (-) означает электронный избыток атома O , связывающего кремний, а знак (+) возле атома Al означает электронный недостаток атома Al .

Рис. 7.: Схема активных мест на краях глинистых минералов, OH и H находятся вне линии, обозначающей край частицы, потому что при протолитических реакциях тут разрывается ковалентная связь.

Рис. 8.: Точки с электрическим зарядом, находящиеся на поверхности почвенных частиц. Знак (-) обозначает электронный избыток атома O , находящегося в ковалентной связи с гумусом, знак (+) обозначает протонный избыток амидной группы.

Рис. 9.: Поверхность почвенных частиц, с указанием активных мест и адсорбированных ионов.

Рис. 10.: Наиболее важные обменные и протолитические реакции, происходящие на поверхности почвенных частиц.

Рис. 11.: Химический процесс, происходящий при определении обменной кислотности.

Рис. 12.: Химический процесс, происходящий при определении гидролитической кислотности почв.

Рис. 13.: Химический процесс, происходящий при определении способности по связыванию протонов.

Рис. 14.: Химический процесс, происходящий при определении способности почвы по связыванию протонов.

Рис. 15.: Формирование подзолистого горизонта из каолина.

Рис. 16. Возникновение латерита из каолина.

Таблица 1.: Влияние нейтральных солей на величину рк смеси уксусной кислоты и уксуснокислого натрия. (1) Качество нейтральной соли. (2) Величина рк смеси.

Таблица 2.: Гидролитическая и обменная кислотность почвы Хювёшвельдь. (1) Растворительное средство. (2) Расходование 0,1 нормального NaOH. (3) Эквивалент Al_2O_3 мг соответственно 0,1 нормальной щелочи. (4) п-раствор KCl. (5) п-фильтрат KCl. (6) раствор уксуснокислого кальция. (7) п-фильтрат уксуснокислого кальция. (8) Растворы пKCl + уксуснокислого кальция. (9) Фильтрат п KCl + уксуснокислого кальция.

Таблица 3.: Способность зебегенских почвенных профилей по связыванию и сдаче протонов. (1) Знак почвы и глубина в см. (2) Величина рН. (3) Гидролитическая кислотность. (4) Содержание гумуса. (5) Способность по сдаче протонов. (6) Способность по связыванию протонов.

Таблица 4.: Растворимость фосфата Кола (с 38,5% содержанием P_2O_5) в серной кислоте $(NH_4)_2SO_4$ + формалине и в $(NH_4)_2SO_4$ (1) Растворительное средство к 1 г фосфата Кола. (2) рН соответств. содержанию P_2O_5 фильтрата. (3) % P_2O_5 , растворенного из содержания P_2O_5 фосфата Кола.

Soil Acidity and Basicity in the Light of Latest Research

J. DI GLÉRIA

Department of Soil Science, Agrochemical Research Institute, Budapest

Summary

The results of the most recent investigations into the qualities of the proton (or according to older notions, of the hydrogen ion), such as, for instance, Brönsted's acid-alkali theory, then the latest views on the structure of solutions of strong electrolytes, and finally the advance made in the study of the structure of clay minerals, all appear to impel us to a revision of our ideas concerning soil acidity and basicity. The differences between the older and the latest concepts can be summed up as follows:

1. In an aqueous solution the hydrogen ion (proton) never occurs in a free state but transforms instantly into $H_3O^{(+)}$ ion (hydronium ion).

2. The electric charge of the soil particles is solely determined by the electrically charged radicals being in covalent bond with the particle. Accordingly, neither H nor OH ions can be present in the inner shell of the ion.

3. In compounds of amphoteric character, such as those which take part in the build-up of clay minerals and of humus, positively and negatively charged spots are simultaneously present on the surface of the particle. In this case the charge of the particle is determined by the ratio of the positive and negative charges.

4. Fig. 11. shows the process taking place in the determination of exchange acidity in soils. In the first step, under the influence of the potassium chloride, the equilibrium of the hydrolysis between the particle surface and the water place in the direction of the upper arrow. This accompanied by the formation of H_3O ions. In the second step $Al^{(3+)}$ ions pass into solution under the influence of the H_3O ions. Exchange acidity is then determined by the OH-ion-consumption of the $Al^{(3+)}$ ions.

5. In measuring hydrolytic acidity (fig. 12) the acetate ions as well as the OH ions arising in the hydrolysis of the acetic salts take part in the reaction; the acetates transforming into acetic acid while taking up a proton. The OH ions are bound to the particle surface by covalent linkage.

6. Both, the determination applied to the processes taking place during the determination of the so-called «neutral salt decomposition», and the old explanation of the reaction process, are incorrect, because, from the outset, K_2SO_4 is present in the solution in an ionic state only, nor does the solution filtered from the soil at the end of the reaction contain any sulphuric acid in the molecular state. The process is best demonstrated by reaction equation No. 20. It may find its explanation in the equilibrium of the hydrolysis between the humic acid and the water becoming displaced, upon the action of the $K^{(+)}$ and $SO_4^{(2-)}$ ions, in the direction of the upper arrow. The reason for the equilibrium becoming displaced is that the arising humus- $COO^{(-)}$ ions are surrounded by oppositely charged $K^{(+)}$ ions, and the H_3O ions by oppositely charged $SO_4^{(2-)}$ ions, thereby preventing their re-transformation. The same process takes place between acetic acid and sodium acetate on the effect of various salt solutions which displace the constant of equilibrium of the reaction mixture pK in the manner shown in Table I.

7. Soil acidity and basicity are determined by the ability of the soils to release or to bind protons and $\text{OH}(-)$ ions, respectively. The two processes are inseparable since simultaneously with the release of the proton $\text{OH}(-)$ bonding takes place and, conversely, the proton uptake is accompanied by $\text{OH}(-)$ release. A method has been evolved by the author to determine the proton-binding and releasing faculties of the soils. These abilities of the soils lend themselves readily as means for the characterisation of the soils and soil forming processes.

8. The protolytic processes occurring in soils play an important part in the availability of plant nutrients and explain the availability of crude phosphates in the presence of ammonium ions.

Fig. 1. According to older conceptions in the structural surface of soil particles a^+ means anion, k^+ kation, H^+ hydrogen ion, and OH hydroxyl ion.

Fig. 2. Chemical process between electronegative soil particles and KCl solution.

Fig. 3. Chemical process between electropositive soil particles and KCl solution.

Fig. 4. Structure of clay minerals.

Fig. 5. Clay-mineral models.

Fig. 6. Electrically charged points situated at the edge of the elementary lattice of kaolin. The upper $(-)$ sign denotes excess of electrons in the O atom attached to silicium, while the sign $(+)$ at the symbol Al indicates electron deficiency in the Al atom.

Fig. 7. Sketch of active places on the edge of the clay minerals. OH and H are outside the line indicating the edge of the particle, because that is where in protolytic reactions the covalent bond dissociates.

Fig. 8. Electrically charged points on the surface of the humus particles. The sign $(-)$ denotes excess of electrons in the O atoms in covalent bond with the humus. The sign $(+)$ indicates excess of protons in the amide radical.

Fig. 9. Surface of the humus particles showing the active places and the adsorbed ions.

Fig. 10. The most essential protolytic and exchange reactions taking place on the surface of the soil particles.

Fig. 11. The chemical process occurring when determining exchange acidity.

Fig. 12. The chemical process occurring when determining the hydrolytic acidity of soils.

Fig. 13. The chemical process occurring when determining the proton-binding capacity of soils.

Fig. 14. The chemical process occurring when determining the proton-binding capacity of soils.

Fig. 15. Formation of podsol horizon from kaolin.

Fig. 16. Formation of laterite from kaolin.

Table 1. Effect of neutral salts on pK value of acetic acid and sodium acetate mixture. (1) Quality of neutral salt. (2) pK value of mixture.

Table 2. Hydrolytic and exchange acidity of the soil in Hűvösvölgy (Budapest). (1) Solvent. (2) 0,1 n NaOH consumption. (3) Al_2O_3 mg and 0,1 n alkali, respectively. (4) N KCl solution. (5) N KCl filtrate. (6) N Ca-acetate solution. (7) N Ca-acetate filtrate. (8) N KCl + N Ca-acetate solution. (9) N KCl + N Ca-acetate filtrate.

Table 4. Proton-binding and proton-releasing capacity of soil profile from Zebegény. (1) Sign for and depth of soil, in cm. (2) pH value. (3) Hydrolytic acidity. (4) Humus content. (5) Proton-releasing capacity. (6) Proton-binding capacity.

Table I. Solubility of Kola-phosphate (ctg. 38,5% P_2O_5) in phosphoric acid ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{SO}_4 + \text{formalin}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (1) Solvent added to 1 kg of Kola-phosphate. (2) pH and P_2O_5 content of filtrate. (3) Percentage of P_2O_5 dissolved from P_2O_5 content of Kola-phosphate.