

## Biológiailag aktív mikroelemek megkötődése és deszorpciója glaukoniton

LIBOR OSZKÁR és VARGA ÉVA

*Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Technológiai Tanszék,  
Budapest*

A glaukonitokat [11] ioncserélőképességük és jó adszorpciós tulajdonságuk miatt már néhány évtizede hasznosítják különböző területen. Vízlágyítószer [2], festéket [4], adszorbenst [11] állítanak elő belőle. Olyan eljárás is ismeretes, melynél a finomszemcséjű, ioncserélő- és jó adszorpciós tulajdonsággal rendelkező ásványokat (pl. glaukonit, agyagásványok) hordozóként alkalmaznak szuszpenziókkal végzett permettrágyázásnál [5]. Az eljárás alapján lehetséges a növények számára értékes tápelemeket fenti tulajdonságú hordozóhoz ionos alakban ioncsere útján megkötni, majd a keletkezett kation-, adszorbensre? a kérdéses kation vízben nem oldódó csapadékát adszorbeáltatni. Ilyen módon a hordozó szemcsén kétféle módon kötött tápelem áll rendelkezésre a növény számára. Az ásványi szemcsékhez kötött kationok deszorpciója, valamint az adszorbeált csapadék oldékonysági körülményei fontos tényezők a permettrágyázásnál a növény tápanyagfelvétele szempontjából. Ezért vizsgáltuk meg a finomszemcséjű glaukonit cink- és rézfelvevőképességét  $H^+ - Na^+$ , valamint  $Na^+$ -ioncsere ciklusban és vizsgáltuk a felvett kationok deszorpciós viszonyait  $NaCl$ ,  $FeCl_3$ , és  $HCl$  hatására.

Vizsgálatainkat a nagy tisztaságú úrkúti glaukonit [9] 0,06 mm alatti szemcsefrakciójával végeztük. Ez a glaukonit agyagszerű, a Burst-féle glaukonit csoportosítás szerint a negyedik típusú [3], mely sok agyagásványt is tartalmaz.

### Kísérleti rész

Vizsgálatainkhoz az úrkúti mangánbányában előforduló nagy tisztaságú glaukonitot használtuk [10]. A glaukonitot dörzsmalomban megőröltük és szitálással elkülönítettük a 0,06 mm alatti szitafrakciót. Ezt a frakciót használtuk fel a kísérleteinkhez.

#### *Na-glaukonit $Zn^{2+}$ és $Cu^{2+}$ felvétele*

A glaukonit őrlemény 1,0—1,0 g-ját 10,0—10,0 ml 1 n  $NaCl$ -al 30 percig rázattuk. Rázás után centrifugáltuk, az üledék feletti oldatot elöntöttük. Az üledéket ismételt deszt. vizes mosással és centrifugálással klorid-ion mentesre mostuk. A keletkezett Na-glaukonitot 10,0 ml 1 n. cink-kloriddal, ill. 10,0 ml 1 n réz(II) kloriddal 30 percig rázattuk. Rázás után a szuszpenziókat centrifugáltuk és meghatároztuk az oldatok koncentrációváltozását az eredeti oldatokhoz képest.

A meghatározásokat 0,05 mól komplexon III-al végeztük. A  $Zn^{2+}$ -ok esetében eriokrómfekete T, a  $Cu^{2+}$ -ok esetében murexid indikátort használtunk [11]. A  $Cu^{2+}$  és a  $Zn^{2+}$  ionok esetében egyaránt 8,1 ml 0,05 mólos komplexon III. fogyást észleltünk 1 g glaukonitra.

#### *Eredeti glaukonit $Zn^{2+}$ , ill. $Cu^{2+}$ felvétele*

A glaukonit őrlemény 1,0—1,0 g-ját 10—10 ml 1 n. cink-klorid, ill. réz(II)-klorid oldattal 30 percig rázattuk. Rázatás után a szuszpenziókat centrifugáltuk és komplexometriásan mértük az oldatok koncentráció változásait.

A glaukonit  $Zn^{2+}$ , ill.  $Cu^{2+}$  ionokat nem vett fel az oldatból.

#### **Zn- és Cu-glaukonitok deszorpciója NaCl és $FeCl_3$ hatására**

Az előzőekben ismertetett módon a glaukonit őrleményből Na-glaukonitot, majd Zn-, ill. Cu-glaukonitot állítottunk elő. A keletkezett kation-glaukonitokat klorid-mentesre mostuk és azok 1,0—1,0 g-jait 10,0—10,0 ml 2 n NaCl, ill. n  $FeCl_3$ -al rázattuk 30 percen át. Centrifugálás után komplexometriásan meghatároztuk az oldatba jutott  $Zn^{2+}$ , ill.  $Cu^{2+}$  ionok koncentrációját.

A kapott eredményeket az 1. táblázatban tüntettük fel.

#### *1. táblázat*

#### **A Zn- és Cu-glaukonit deszorpciója 2 n NaCl és n $FeCl_3$ hatására**

(1) Kation	(2) Az adszorbeált kationnal equivalens 0,05 m komplexon ml/1 g glaukonit		(3) A deszorbeált kationnal equivalens 0,05 m komplexon ml/1 g glaukonit	
	NaCl-os deszorpció esetén	$FeCl_3$ -os deszorpció esetén	2 n NaCl	n $FeCl_3$
	$Zn^{2+}$	7,1	7,1	1,14
$Cu^{2+}$	7,1	6,7	0,57	6,6

#### **Kinetikus görbék felvétele**

A Na-glaukonit 1,0—1,0 g-ját 10—10 ml 1 n cink-klorid, ill. réz-kloriddal rázattuk 5, 10 és 30 percen át, majd a szuszpenziókat centrifugáltuk. Ezt követően a cink- és rézionok koncentráció változásait komplexometriásan mértük.

A kapott eredményeket az 1. ábrán tüntettük fel.

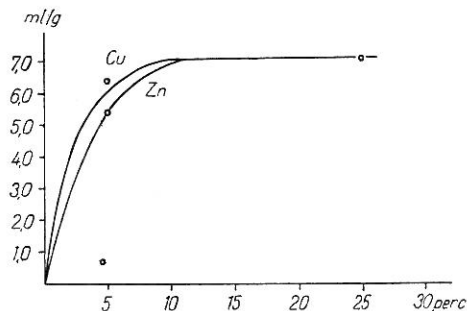
#### **Ülepedési vizsgálatok glaukonit-szuszenziókkal**

A vizsgálatokhoz a glaukonit őrlemény 0,06 mm alatti frakcióját használtuk. Az egységes kiindulási anyag biztosítása érdekében úgy jártunk el, hogy a vizsgálatokhoz szükséges Cu-, ill. Zn-glaukonit szuszpenziókat elkészítettük, amelyeknek meghatároztuk a szárazanyag tartalmát. Ez a Zn-glaukonit esetében 89 g/l, a Cu-glaukonitnál 69 g/l volt.

#### *a) Vizsgálatok kation-glaukonitra adszorbeált hidroxid csapadékokkal*

Becsiszolt dugós, osztással ellátott kémcsövekbe a jól homogenizált szuszpenziókból 5—5 ml-t mértünk be. A szuszpenziókra cink-, ill. réz-hidroxid csapa-

déket adszorbeáltattunk. Ezt úgy végeztük, hogy a szuszpenziókhöz számított különböző mennyiségű 1 n ZnCl<sub>2</sub>, ill. CuCl<sub>2</sub> oldatot adtunk, majd equivalens mennyiségű NH<sub>4</sub>OH, ill. NaOH oldatot adagoltunk a kémcsövekbe. A kation-glaukonitokra adszorbeált csapadék mennyisége a szuszpenziók szárazanyag



1. ábra

Na-glaukonit cink- és rézfelvétele az idő függvényében, ml komplexon/1 g glaukonit

tartalmának 5, 10, 25 és 50%-a volt. A szuszpenziók térfogatát deszt. vízzel 16,0 ml-re egészítettük ki, majd 30 percen át rázattuk. Rázás után az idő függvényében mértük az üledéktérfogatokat szobahőmérsékleten.

Az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

A második módszer szerint végzett kísérlet eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Zn-, ill. Cu-hidroxidot adszorbeált Zn-, ill. Cu-glaukonit ülepedése a hidroxidcsapadékok utólagos elegyítése esetén

(1) Adszorbeált hidroxid csapadék %-ban	(2) Csapadék neve	(3) ülepedés ideje percben		
		35	155	215
		(4) Üledéktérfogat ml		
5	Zn(OH) <sub>2</sub>	10,1	9,9	9,8
10		13,5	12,4	12,3
25		15,4	13,8	13,7
50		16,0	16,0	16,0
5	Cu(OH) <sub>2</sub>	9,9	8,0	7,3
10		8,4	7,2	6,8
25		12,3	9,7	9,0
50		15,0	14,0	13,5

b) Vizsgálatok Zn- és Cu-glaukonittal

A Zn- és Cu-glaukonit szuszpenziók szárazanyag tartalmának megfelelő mennyiségű 0,06 mm szemcsefrakciójú glaukonitot mértünk be 16,0–16,0 ml össtérfogatban az üleptető kémcsövekbe. A Zn-glaukonit szuszpenzióknak

3. táblázat

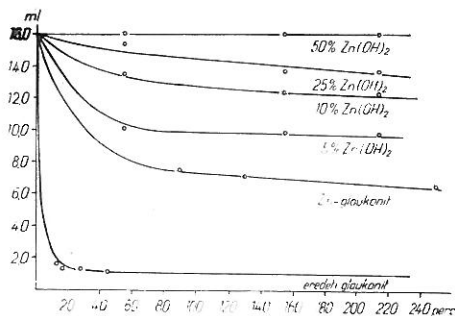
**Zn-, ill. Cu-hidroxidot adszorbeált Zn-, ill. Cu-glaukonit ülepedése  
a hidroxidesapadékokat a glaukonit szuszpenzióban előállítva**

(1) Adszorbeált hidroxid csapadék %-ban	(2) Csapadék neve	(3) Ülepedés ideje percben		
		20	45	80
		(4) Üledéktérfogat ml		
5	Zn(OH) <sub>2</sub>	15,0	13,7	12,7
10		15,0	13,7	12,6
25		15,5	14,8	14,5
50		16,0	16,0	16,0
5	Cu(OH) <sub>2</sub>	15,7	15,3	8,7
10		15,7	14,5	9,2
25		15,8	14,8	11,0
50		15,2	14,3	13,5

2,75 g/100 ml, a Cu-glaukonitnak 2,18 g/100 ml glaukonit szuszpenzió töménység felelt meg.

Az ülepedési vizsgálatot az előzőek szerint végeztük.

A kezeletlen glaukonitszuszpenzió, a kation-glaukonit-szuszpenziók, valamint az első módszer szerint leválasztott hidroxidesapadékos szuszpenziók ülepedési adatait a 2. és 3. ábrán tüntettük fel.



2. ábra

Az eredeti glaukonit, Zn-glaukonit és az első módszer szerint leválasztott cink-hidroxidot adszorbeált Zn-glaukonitok ülepedése. Független tengely: Üledéktérfogat ml

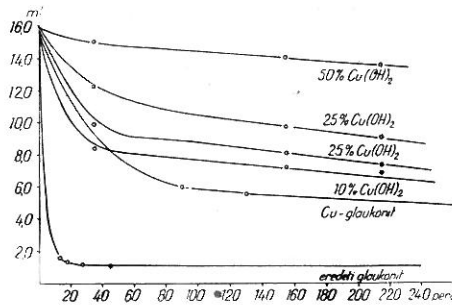
c) A Zn-, ill. Cu-glaukonitra adszorbeált hidroxidesapadékok oldódása sósav hatására

A 10% Zn-, ill. Cu-hidroxidot adszorbeált Zn- és Cu-glaukonit szuszpenziók 15—15 ml-jét különböző mennyiségű sósav hozzáadása után 30 percig rázattuk, centrifugálás után mértük az oldat pH-ját s komplexometriásan meghatároztuk az oldatban levő fémion koncentrációt.

Az eredményeket a 4. ábrán tüntettük fel.

**1 : 1 arányú Zn- és Cu-glaukonitra 1 : 1 arányban adszorbeált cink- és réz-hidroxid csapadékok oldódása**

5 ml Zn- és 5 ml Cu-glaukonitot tartalmazó szuszpenzióra az előzőekben leírtak szerint először  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  majd  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  csapadékot adszorbeáltattunk, utána 30 percig ráztattuk. A szuszpenziókat ezután sósavval a különböző pH értékre állítottuk be, majd centrifugáltuk.



3. ábra

Az eredeti glaukonit, Cu-glaukonit és az első módszer szerint leválasztott rézhidroxidot adszorbeált Cu-glaukonit ülepedése. Füg. teng.: üledéktérfogat ml

Ezután az oldatok réz-ion koncentrációját jodometriásan, a cinkét ugyan- ebből az oldatból komplexometriásan határoztuk meg. A meghatározáshoz szükséges pH-t urotropinnal biztosítottuk [10].

Az eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

**Az 1:1 arányú Zn- és Cu-glaukonitra 1:1 arányban adszorbeált cink- és rézhidroxid csapadékok oldódása**

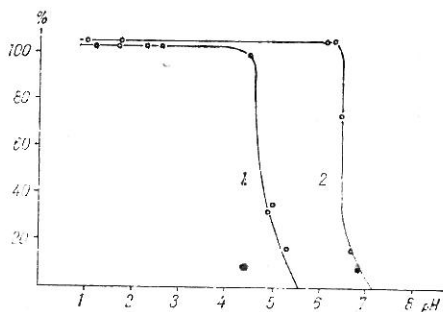
(1)  Kation neve	(2) Az oldat pH-ja ráztatás után							
	1,4		4,7		6,6		7,0	
	(3) Az oldatba ment kation mennyisége az adszorbeált mennyiség %-ában							
	(4) keverékben	(5) egyedül	(4) keverékben	(5) egyedül	(4) keverékben	(5) egyedül	(4) keverékben	(5) egyedül
Zn <sup>2+</sup>	105	105	105	105	63	68	—	—
Cu <sup>2+</sup>	100	101	16	20	—	—	—	—

**A vizsgálatok eredménye**

Mivel a sósav hatására nem lehetett reprodukálhatóan egységes glaukonit-hoz jutni, a glaukonitot nátrium-kloridos ráztatással Na-glaukonittá alakítottuk át [6], majd  $\text{Na}^+$ - $\text{Zn}^{2+}$ , ill.  $\text{Na}^+$ - $\text{Cu}^{2+}$  ionsereciklusban meghatároztuk a maximálisan felvett  $\text{Zn}^{2+}$  és  $\text{Cu}^{2+}$  mennyiségét (1. táblázat).

A korábbi kísérleteink eredményeivel megegyezésben [6] a kezeletlen glaukonit cink-, ill. réz-klorid oldattal történő ráztatás eseté nem vett fel cink-, ill. rézionokat az oldatból.

Megvizsgáltuk a továbbiakban, hogy az adszorbeált kationok egyvegyértékű- (nátrium-klorid) és háromvegyértékű- (vas/III/-klorid) kationok hatására hogyan deszorbeálódnak. A 2 n nátriumklorid oldat hatására kb. 10–14% cink, és kb. 7% réz, az 1 n vas (III)-klorid esetében mindkét kation teljesen deszorbeálódott (1. táblázat). Ezek az adatok is igazolják a korábbi kísérleteink eredményeit,



4. ábra

Kation-glaukonitra adszorbeált hidroxid csapadékok oldódása sósav hatására a pH függvényében.  
Függőleges tengely: oldódás %-ban

melyek a különböző vegyértékű kationok ioncseréjével kapcsolatosak, nevezetesen, hogy a kationok adszorpciója a glaukoniton is nő a vegyértékek számának növekedésével [7].

A vizsgált 0,06 mm alatti szemcseméretű glaukoniton  $\text{Na}^+$ - $\text{Zn}^{2+}$  és  $\text{Na}^+$ - $\text{Cu}^{2+}$  ciklusban az egyensúly szobahőmérsékleten kb. 10 perc alatt áll be (1. ábra). Hasonló eredmény született a 3600-as (DIN-szerint) szemcsefrakciójú bakonybéli glaukoniton is a  $\text{Na}^+$ - $\text{Zn}^{2+}$  és  $\text{Na}^+$ - $\text{Ni}^{2+}$  ciklus esetében. Ez várható is, mivel a glaukonit tipikus felületi ioncserélő [8].

Kísérleteink további részében olyan cink- és rézglaukonitokkal végeztünk vizsgálatokat, melyek felületére cink-, ill. réz-hidroxidot adszorbeáltattunk. Vizsgáltuk a fém-hidroxidok oldékonysági viszonyait a pH függvényében valamint e szuszpenziók ülepedési tulajdonságait.

A Zn- és Cu-glaukonitra ezért különböző mennyiségben (5–50%) réz-, ill. cink-hidroxid csapadékot adszorbeáltattunk, és vizsgáltuk e szuszpenziók ülepedési viszonyait, összehasonlítva a kezeletlen glaukonitot a Zn- és Cu-glaukonit szuszpenziókkal.

Az eredmények alapján az 5, 10, 25 és 50% hidroxid csapadékot tartalmazó szuszpenzió-sorrendben az alábbi ülepedés-sebességi sor állapítható meg:

kezeletlen glaukonit > Cu-glaukonit > Zn-glaukonit > réz-hidroxidot adszorbeált Cu-glaukonit > cink-hidroxidot adszorbeált Zn-glaukonit (2. és 3. ábra).

A cink-, ill. rézhidroxid csapadékot adszorbeált kationglaukonit szuszpenziókat kétféle módon állítottuk elő:

1. a kation-glaukonitra közvetlenül választottuk le keverés közben a hidroxid csapadékot,

2. külön állítottuk elő a hidroxid csapadékot és ennek szuszpenzióját ráztuk össze a kationglaukonittal.

A kétféle úton előállított szuszpenziók ülepedése között számottevő különbség nem észlelhető, csupán az 1. pont szerint készített szuszpenziók esetében a kezdeti ülepedési sebesség kisebb.

A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy a réz-, ill. cink-hidroxidot adszorbeált kation ion-glaukonitokról milyen mértékben oldódnak ionosan a kationok a pH függvényében.

Vizsgálatainkhoz 10% cink-, ill. réz-hidroxidot adszorbeált cink-, ill. réz-glaukonitot használtunk. A különböző pH-értéket a kísérletek egy részénél sósavval állítottuk be. Ekkor a réz-hidroxid 4,5, a cink-hidroxid 6,3 pH alatt oldódik fel teljesen, tehát a csapadék ugyanúgy oldódik, mint amikor nincs glaukonitra adszorbeálva. A csapadékok teljes oldódása mellett még a kationcsere útján adszorbeált réz-, ill. cink ionok is deszorbeálódtak.

A réz- és cink glaukonitra 1 : 1 arányban adszorbeált cink- és réz-hidroxid a sósavval beállított különböző (1,4—7,0) pH-jú oldatokban nem befolyásolta egymás oldódását (4. táblázat).

### Összefoglalás

Növényélettani szempontból aktív kationokat és ezek csapadékát tartalmazó finomszemcséjű glaukonit szuszpenziókkal végeztünk kísérleteket.

1. Meghatároztuk a glaukonit által felvett  $Zn^{2+}$  és  $Cu^{2+}$  mennyiségét  $Na^+ - Zn^{2+}$  és  $Na^+ - Cu^{2+}$  ciklusban.

2. Vizsgáltuk az adszorbeált kationok deszorpcióját nátrium-klorid és vas (III)-klorid hatására. A 2 n nátriumklorid részleges, az 1 n vas(III)-klorid teljes deszorpciót eredményezett.

3. A  $Na^+ - Zn^{2+}$  és  $Na^+ - Cu^{2+}$  ioncsere ciklus esetén kb. 10 perc szükséges az egyensúly kialakulásához.

4. Ülepedési vizsgálatokat végeztünk finomszemcséjű (0,06 mm alatti) kezeletlen, Zn- és Cu-glaukonittal, valamint e kationoknak a kation-glaukonitra adszorbeált hidroxid csapadékát tartalmazó szuszpenziókkal.

5. Vizsgáltuk a Zn- és Cu-glaukonitra adszorbeált hidroxid-csapadékok oldódását a pH függvényében.

Érkezett : 1963. október 20.

### Irodalom

- [1] Analitikai zsebkönyv. Műszaki Könyvkiadó. Budapest. 1955.
- [2] BRUCE, W. M.: U. S. 2. 139 299. dec. 6. 1939.
- [3] BURST, J. F.: Mineral heterogeneity in „glauconite” pellets. Am. Mineral. **43**. 481—490. 1958.
- [4] CHARRIN, V.: Green earth—their deposits in France. Chem. Abstr. **41**. 2211. 1948.
- [5] LIBOR, O.: Eljárás nagy diszperzításfokú hatóanyagok előállítására, 145 354. sz. magyar szabadalom.
- [6] LIBOR, O.: Vizsgálatok hazai előfordulású glaukonittal II. Magyar Kémiai Folyóirat **65**. 20—23. 1959.
- [7] LIBOR, O.: Vizsgálatok hazai előfordulású glaukonittal VI. Magyar Kémiai Folyóirat **68**. 545—47. 1962.

- [8] LIBOR, O.: Untersuchungen mit ungarischen Glaukonit: Acta Chim. **22**. 173—81. 1959.  
 [9] NAGY, K.: Az úrkúti mangán-karbonátos érctelep ásványos alkata. Földtani Közlemény. **85**. 145—152. 1955.  
 [10] SAJÓ, I.: Komplexometria, Műszaki Könyvkiadó. Budapest. 1962.  
 [11] SMULIKOWSKI, K.: The problem of glauconit. Arch. Mineralog. **13**. 21—120. 1954.

## Связывание и десорбция глауконитом биологически активных микроэлементов

О. ЛИБОР и Е. ВАРГА

Кафедра химической технологии Университета Этвеш, Будапешт

### Резюме

Мелкозернистые минералы (глинистые минералы, глауконит) обладающие хорошими адсорбционными и обменными свойствами могут применяться как носители для обработки растений суспензиями при внекорневой подкормке растений. Ценные для растений питательные элементы могут связываться носителями путем обмена ионов, кроме того создается возможность для адсорбции не растворимых в воде соединений, образованными катион — «адсорбентами». Растения могут усваивать питательные элементы, находящиеся в адсорбированном осадке, а так же катионы, связанные путем обмена ионов.

Для эффективности внекорневой подкормки важными факторами являются условия растворимости адсорбированного осадка и десорбция связанных катионов. Необходимо знать условия осаждения извести в суспензии.

Проводились исследования поглощения  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  мелкозернистым глауконитом и десорбции катионов под влиянием  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $FeCl_3$ . Из полученных результатов видно, что при обработке соляной кислотой невозможно получить препараты одинакового постоянного свойства. Поэтому ионы цинка и меди связывались глауконитом через фазу  $Na^+ - Zn^{2+}$  и  $Na^+ - Cu^{2+}$  обмена ионов. Для ионов меди и цинка получили расход 7,1 мл 0,05 мол. раствора комплексона III на 1 гр. глауконита.

Под влиянием 2 н раствора хлористого натрия 10—14% цинка и примерно 7% меди десорбируется с поверхности частичек. Под влиянием 1 н раствора  $FeCl_3$  наблюдается полная десорбция обоих катионов. При комнатной температуре ионообменное равновесие наступает примерно через 10 минут.

После адсорбции гидроокиси меди  $Zn$ - и  $Cu$ -глауконитом изучали условия растворимости адсорбированной металлической гидроокиси в зависимости от величины рН и характера осаждения частиц суспензии.

Установили следующий ряд по скорости осаждения: необработанный глауконит >  $Cu$ -глауконит >  $Zn$ -глауконит > гидроокись меди, адсорбированная  $Cu$ -глауконитом > гидроокись цинка, адсорбированная  $Zn$ -глауконитом.

На основе изучения осадков гидроокисей, адсорбированных катион-глауконитом, установили, что гидроокись меди под влиянием соляной кислоты полностью растворяется при рН 4,5, гидроокись цинка при рН—6,3. Кроме полного растворения осадков происходит одновременно и десорбция катионов, адсорбированных путем обмена ионов.

Смешивание суспензий с адсорбированными медью, цинком и их гидроокисей в соотношении 1:1, в растворах имеющих установленную  $HCl$  реакцию среды в пределах 1,4—7,0, не влияет на растворимость гидроокисей.

Табл. 1. Десорбция  $Zn$ - и  $Cu$ -глауконита под влиянием 2 н хлористого натрия, 1 н  $HCl$  и 1 н  $FeCl_3$ . (1) Катион. (2) Количество в мл 0,05 мол. комплексона/1 гр. глауконита, эквивалентное адсорбированному катионам, при десорбции с хлористым натрием и  $FeCl_3$ . (3) Количество 0,05 мол. комплексона/1 гр. глауконита, эквивалентное десорбированным катионам.

Табл. 2. Осаждение цинк- и медь- глауконитов, адсорбирующих гидроокиси цинка и меди при последовательном прибавлении осадков гидроокисей. (1) Осадок адсорбированных гидроокисей, в %. (2) Вид осадков. (3) Время в мин. (4) Объем осадка в мл.

Табл. 3. Осаждение цинк- и медь-глауконитов, адсорбирующих гидроокиси цинка и меди при получении осадков гидроокисей в самой суспензии глауконита. (1) Осадок в %. (2) Характер осадка. (3) Время в мин. (4) Объем осадка в мл.



*Табл. 4.* Растворимость осадков гидроокисей цинка и меди, адсорбированных в соотношении 1:1, цинк- и медь-глауконитами в соотношении 1:1. (1) pH раствора после встряхивания. (2) Катион. (3) Количество катионов перешедших в раствор в % от количества адсорбированных катионов. (4) В смеси. (5) Раздельно.

*Рис. 1.* Поглощение Zn и Cu Na-глауконитом в зависимости от времени. Количество комплексона в мл. на 1 гр. глауконита. На абсциссе-время в мин.

*Рис. 2.* Осаждение исходного глауконита, Zn-глауконита и Zn-глауконита, адсорбирующего гидроокись цинка. На ординате-объем осадка в мл. На абсциссе — время в мин.

*Рис. 3.* Осаждение исходного глауконита, Cu-глауконита и Cu-глауконита, адсорбирующего гидроокись меди.

*Рис. 4.* Растворимость под влиянием HCl осадков гидроокисей, адсорбированных катион-глауконитом, в зависимости от величины pH. На ординате растворимость катионов в %.

## Binding and Desorption on Glauconite of Biologically Active Trace Elements

O. LIBOR and É. VARGA

Department of Chemical Technology of Lóránd Eötvös University, Budapest

### Summary

Ion exchanging minerals of fine granulometric composition with favourable adsorptive characters (e.g. clay minerals, glauconite) can be utilized as carriers in the case of foliar nutrition with suspensions. According to the foliar nutrition technique it is possible on the one hand to bind the nutrients valuable for the plants by ionic exchange on the carrier granules and on the other to make adsorb the non water-soluble precipitate of the cation in question on the cation-„adsorbent” obtained. Thus on the carrying granule both the nutrient in the adsorbed precipitate and the cation bound by ionic exchange are available to the plant.

Solubility conditions of the adsorbed precipitate and desorptive conditions of the bound cation are important factors from the aspect of foliar nutrition. Knowledge of the sedimentation conditions of suspension is of special significance.

On the strength of these principles Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> uptake and desorption of glauconite with fine granular structure upon the action of hydrochloric acid, sodium chloride and ferric chloride were tested.

From the results it may be concluded that no reproducibly identical products could be obtained by hydrochloric acid treatment. Therefore the Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions were bound to glauconite in a Na<sup>+</sup>—Zn<sup>2+</sup> and/or Na<sup>+</sup>—Cu<sup>2+</sup> ion exchange cycle. In the case both of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions 7.1 ml 0.05 mol complexon III, reduction was observed per 1 g glauconite.

From among the cations adsorbed on the surface upon the action of 2n sodium chloride solution 10 to 14 per cent of zinc and about 7 per cent of copper gets desorbed, while upon the action of 1 n ferric chloride total desorption is obtained in the case of both cations. The ion exchange equilibrium was established in about 10 minutes at room temperature.

Zinc and/or copper hydroxide was adsorbed on zinc- and copper glauconite and solubility conditions of the adsorbed metal hydroxides as a function of pH and sedimentation conditions of the suspensions were investigated.

The order of the rate of sedimentation was: untreated glauconite > Cu-glauconite > Zn-glauconite > Cu-glauconite that adsorbed copper hydroxide > Zn-glauconite that adsorbed zinc-hydroxide.

From the solubility test of hydroxide precipitates made adsorbed on cation-glauconites it can be established that upon the action of hydrochloric acid the copper hydroxide is totally dissolved below 4.5 pH while zinc hydroxide below 6.3 pH; i.e. the dissolution is the same as if no adsorption on glauconite had taken place. Not only were the precipitates completely dissolved but also desorption of cations adsorbed by ionic exchange occurred.

Blending at a 1 : 1 ratio of suspensions that adsorbed copper and/or zinc and the hydroxide of these cations in solutions between 1.4 to 7.0 pH adjusted by hydrochloric acid did not influence the dissolution of the hydroxides.

*Table 1.* Desorption of Zn- and Cu-glauconite upon the action of 2 n sodium chloride, 1 n hydrochloric acid and 1 n ferric chloride. (1) Cation. (2) 0.05 m complex ml/l g glauconite equivalent with the adsorbed cation in the case of sodium chloride and ferric chloride desorption. (3) 0.05 n complex ml/l g glauconite equivalent with the desorbed cation.

*Table 2.* Sedimentation of Zn- and/or Cu-glaucanite that adsorbed Zn and/or Cu-hydroxide in the case of subsequent mixing of the hydroxide precipitates. (1) Adsorbed hydroxide precipitate in per cent. (2) Kind of precipitate. (3) Time, min. (4) Sediment volume, ml.

*Table 3.* Sedimentation of Zn- and/or Cu-glaucanite that adsorbed Zn- and/or Cu-hydroxide when the hydroxide precipitation was produced in the glaucanite suspension. (1) Time, min. (2) Adsorbed hydroxide precipitate in per cent. (3) Kind of precipitation. (4) Sediment volume, ml.

*Table 4.* Dissolution of zinc and copper-hydroxide precipitates adsorbed at a 1 : 1 ratio on 1 : 1 Zn- and Cu-glaucanite. (1) pH of the solution after agitation. (2) Kind of cation. (3) Quantity of dissolved cation as a per cent of the adsorbed quantity. (4) In mixture. (5) Alone.

*Diagram 1.* Zinc and copper uptake of Na-glaucanite as a function of time; ml complexon/1 g glaucanite. Horizontal axis: Time in minutes.

*Diagram 2.* Sedimentation of the original glaucanite, Zn-glaucanite and Zn-glaucanite that adsorbed zinc-hydroxide separated according to the first method. Vertical axis: Sediment volume, ml. Horizontal axis: Time in minutes.

*Diagram 3.* Sedimentation of the original glaucanite, Cu-glaucanite, and Cu-glaucanite that adsorbed copper hydroxide separated according to the first method. For signs see Diagram 2.

*Diagram 4.* Dissolution upon the action of hydrochloric acid of hydroxide precipitates adsorbed on cation-glaucanite as a function of the pH. Vertical axis: Cation dissolution in per cent.