

## Kalcium-nátrium ion kicserélődési adszorpciójának vizsgálata, különös tekintettel a szikes talajok tulajdonságaira

### I. Vizsgálatok bentonit-nátriumklorid oldat és bentonit-nátriumsulfát oldat egyensúlyi rendszerekben

DARAB KATALIN és RÉDLY LÁSZLÓNÉ

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet  
és MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet, Budapest*

A szikesedés nézőpontjából különösen fontos a talaj adszorpciós komplexumának telítődése Na ionokkal, a talaj több vegyértékű kicserélhető kationjai, elsősorban a Ca ionok rovására.

Az ioncsere szempontjából a talaj többfázisú heterogén rendszernek tekinthető, melyben a folyadékfázis (a talaj oldata) ionjai a szilárd fázis (a talaj szerves-ásványi kolloidjai) felületén kötött ionokkal tartanak egyensúlyt. Az irodalomból ismert adatok szerint a szerzők többsége ezt az egyensúlyt a kémiai reakciók leírására használt tömeghatás törvénnyel formailag leírhatónak tartja.

$$\frac{[A_{ad}]^n \cdot [B]^m}{[B_{ad}]^m [A]^n} = K_B^A \quad (1)$$

ahol:  $[A_{ad}]$  és  $[B_{ad}]$  = az  $A$  és  $B$  ionok aktivitása a felületen.  
 $[A]$  és  $[B]$  = az  $A$  és  $B$  ionok aktivitása a felülettel egyensúlyban levő oldatban  
 $m$  és  $n$  = az  $A$  és  $B$  ionok vegyértékszám  
 $K_B^A$  = egyensúlyi állandó az  $RB_m + nA^{m+} \rightleftharpoons RA_n + mB^{n+}$  kicserélődési reakcióra.

Amennyiben a felületen és az oldatban levő ionok aktivitásának értéke ismert, és a fenti egyenletbe behelyettesítjük, a nyert egyensúlyi állandó értéke egy, ami megegyezik a termodinamikai állandóval.

Az oldatban levő ionok aktivitását általában az ionkoncentráció és az adott elektrolit közepes aktivitási koefficienséből számítják.

$$\frac{[A_{ad}]^n C_B^m \cdot f_B^m}{[B_{ad}] C_A^n f_A^n} = K_B^A \quad (2)$$

ahol  $f_B^m = (f^{BX})^{m^+ + m^-}$  = a  $B^+$  ion aktivitási koefficiense.  $C_A$  és  $C_B$  = az  $A^{m^+}$  és  $B^{n^+}$  ionok koncentrációja az egyensúlyi oldatban mol/l

Igen sok munka foglalkozik az adszorbeált ionok aktivitásának, vagy aktivitási koefficiensének meghatározásával [2].

Az első megfontolások egyike VANSELOW nevéhez fűződik [11], aki feltételezte, hogy a szilárd fázis ideális szilárd oldatnak fogható fel és a felületén adszorbeált ionok aktivitása kifejezhető azok móltörtjével.

$$K_{B(v)}^A = \frac{N_A^n \cdot f_B^m C_B^m}{N_B^m f_A^n C_A^n} \quad (3)$$

$N_A$  és  $N_B = Az A^{m+}$  és  $B^{n+}$  ion móltörtje az adszorbens felületén.

A későbbi munkák mind elméletileg, mind gyakorlatilag sok tekintetben igazolták VANSELOW feltételezését [2, 3, 5, 7]. Rámutattak azonban arra is, hogy szélesebb koncentráció tartományban végezve a vizsgálatokat, az adszorbens viselkedése eltér az ideális szilárd oldat viselkedésétől és ennek megfelelően a  $K_{B(v)}^A$  értéke nem állandó.

Értékének változása tükrözi az adszorbens ideálistól eltérő viselkedését, szelektivitásának a reakcióban résztvevő ionokra vonatkoztatott változását. Ezért helyesebb a  $K_{B(v)}^A$  értéket nem egyensúlyi állandónak, hanem szelektivitási együtthatónak nevezni.

A fenti összefüggések alapján két kation megkötődésének aránya a felületen függ a kicserélődési reakcióban résztvevő ionok vegyértékűségétől, az illető ionok koncentrációinak arányától az oldatban, és az adszorbens milyenségétől.

Az ionok vegyértékűségét tekintve ismeretes az, hogy a nagyobb vegyértékű, nagyobb töltésszámú, vagy gyengébben hidratált ionok könnyebben kötődnek meg az adszorbens felületén [4, 5, 8, 12, 13]. Ennek eredményeképpen pl. a Ca—Na ioncsere vonatkozásában az:

$RNa_2 + Ca^{2+} \rightleftharpoons RCa + 2Na^+$  reakció a jobboldali irányba végbe megy akkor is, ha a szilárd fázissal egyensúlyt tartó oldatban a  $Ca^{2+} : Na^+$  ionok koncentrációinak aránya viszonylag alacsony, míg fordítva a baloldali irányban a reakció végbemeneteléhez, tehát ahhoz, hogy az oldat Na ionjai, a felület Ca ionjait kicseréljék, az oldatban a Na ionok jelentős túlsúlya szükséges. Ioncsereelő gyantákkal és agyagásványokkal, valamint talaj kolloid frakcióval végzett vizsgálatok szerint, az ionok vegyértékhatása az adszorpció mértékére annál inkább érvényesül, minél higabb az oldat. Irodalmi adatok szerint [1, 5, 12, 13] különböző ionerősségű oldatokból, melyek pl. a magasabb és alacsonyabb vegyértékű kationokat egyenértéknyi mennyiségben tartalmazták, a magasabb vegyértékű adszorbeált ionok aránya annál nagyobb volt, minél higabb volt az oldat. Tehát az oldat hígulása a magasabb, töményedése az alacsonyabb vegyértékű kationok adszorpcióját segítette elő.

Az adszorbens tulajdonságait tekintve, azonos körülmények között pl. különböző agyagásványok esetében, a vegyértékhatás annál nagyobb, minél nagyobb az adszorbens kation adszorpció kapacitása [13].

Több utalás van arra is, hogy valamely ion megkötődésének erőssége függ attól, hogy az adszorbens az illető ionra milyen mértékben telített [6, 8, 12]. Két különböző vegyértékű iont véve alapul, általában a magasabb vegyértékű ion annál erősebben kötődik a felületen, és annál nehezebben cserélhető ki, minél kevésbé telített az adszorbens az adott ionra és fordítva, az alacsonyabb vegyértékű ionok annál nehezebben cserélhetők ki, minél inkább telített a felület az adott ionra. Tehát két különböző vegyértékű kation esetén

az erősebben adszorbeáló magasabb vegyértékű kation kicserélhetősége csökken, ha az adszorbens telítettsége csökken az adott ionra, az alacsonyabb vegyértékű, vagy gyengébben adszorbeálódott ionra a telítettség csökkenésével a kicserélhetőség nő.

Egyes esetekben a kicserélhető kationok arányának változásával a rendszerben olyan változások mehetnek végbe, melyek kihatnak az adszorbens tulajdonságára, felületi állapotára is. Ilyen pl. a közeg pH-értékének változása, ami maga után vonja az adszorbens kation-adszorpciós kapacitásának változását [9, 10], kolloidkémiai állapotában bekövetkező változásokat (Pl. diszperzítátsfok változás, duzzadás, stb.) [8, 9, 10]. Ilyen hatásokkal kell számolnunk a Ca—Na ionsere vonatkozásában is, ahol a kicserélhető Na-ionok mennyiségének növekedése együttjár a közeg pH értékének növekedésével, ezzel együtt feltehetően a szilárd fázis felületi tulajdonságainak változásával is.

Az adszorbens tulajdonságainak változása annál erősebben jelentkezik, minél nagyobb a szilárd fázis adszorpciós kapacitása, duzzadóképessége és diszpergálhatósága. Vizsgálatainkhoz ezért modell anyagként montmorillonitot választottunk és bentonit—semleges Na-só oldat rendszerekben vizsgáltuk a Ca—Na ionsere összefüggéseit és az ionsere mértékének hatását az adszorbens tulajdonságára.

**Anyag és módszerek**

*a) A használt modell anyag összetétele*

Vizsgálatainkat istenmezeji bentonittal végeztük. Modell anyagunk az ásványtani és kémiai vizsgálatok (DTA és röntgendiffrakciós elemzés, teljes kémiai elemzés, a kicserélhető kationok mennyiségének és a kation adszorpciós kapacitás értékének meghatározása Mehlich módszerrel) szerint nagy tisztaságban tartalmaz montmorillonitot. A Mehlich módszerrel meghatározott kicserélhető kationok mennyiségét az 1. táblázatban, a teljes kémiai analízis adatait pedig a 2. táblázatban közöljük.

1. táblázat

**Istenmezeji betonit modellanyag adszorpciós kapacitása és kicserélhető kationjai**

Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	S	T	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
mgeé./100 g					S %-ban				
56,14	20,39	0,271	1,33	78,08	95,88	71,90	26,10	0,27	1,703

2. táblázat

**Istenmezeji betonit teljes kémiai elemzése**

(1) Légszár- raz ben- tonit ned- vesség %	(2) Izzítási vesz- teség %	SiO <sub>2</sub> %	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	SO <sub>3</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
17,238	6,710	56,293	17,40	15,22	2,163	2,087	3,525	0,204	0,018	5,76

b) *A modellanyag előkészítése*

Vizsgálatainkhoz minden esetben a 2 mikronnál kisebb frakciót használtuk fel. Az agyagfrakció leválasztásához a bentonitot vízben szuszpendáltuk és a vizes szuszpenzióból iszapoltuk le a  $2\mu$ -nál kisebb frakciót.

c) *Egyensúlyi rendszerek készítése bentonit — (NaCl + CaCl<sub>2</sub> oldat) és bentonit — (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CaSO<sub>4</sub> oldat) esetében*

A leiszapolt bentonit mintákat 1 : 10 arányban 0,1 n összes koncentrációjú és különböző Na : Ca arányú NaCl + CaCl<sub>2</sub> és Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CaSO<sub>4</sub> oldatokkal hoztuk össze, 24 óráig állni hagytuk és utána az oldat tisztáját dekantáltuk. Ezt a kezelést mindaddig ismételtük, míg a dekantált oldat koncentrációja és a Na és Ca ionok koncentrációinak aránya meg nem egyezett a bentonit-hoz adott oldat összetételével.

Az így kezelt bentonit készítményekből hígítással a következő rendszereket állítottuk elő:

1. *Bentonit—NaCl oldat rendszer; Bentonit—oldat arány: 1:100*

A Na és Ca ionok koncentrációinak aránya az oldatban állandó: 15,4  
Az oldat ionerőssége változó:  $5 \times 10^{-2}$ ,  $2,5 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  
 $7,5 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  mól/liter.

2. *Bentonit—NaCl oldat rendszer; Bentonit—oldat arány: 1:100*

Az oldatban a Na és Ca ionok koncentrációinak aránya állandó: 11,6  
Az oldat ionerőssége változó:  $2,5 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $7,5 \times 10^{-3}$ ,  
 $5 \times 10^{-3}$ ,  $2,5 \times 10^{-3}$  mól/liter.

3. *Bentonit—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldat rendszer; Bentonit—oldat arány: 1:100*

Az Na és Ca ionok koncentrációjának aránya az oldatban állandó: 15,1  
Az oldat ionerőssége változó:  $5 \times 10^{-2}$ ,  $2,5 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  
 $7,5 \times 10^{-3}$  mól/liter.

4. *Bentonit—nátriumszulfát oldat rendszer; Bentonit—oldat arány: 1:100*

Az oldatban a Na és Ca ionok koncentrációinak aránya állandó: 11,6  
Az oldat ionerőssége változó:  $2,5 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $7,5 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  mól/liter.

5—6. *Bentonit—nátriumklorid oldat és bentonit—nátriumszulfát oldat rendszerek*

A szilárd—folyadékfázis arány: 1:100  
Az oldat ionerőssége állandó:  $10^{-2}$  mól/liter.  
Az oldatban a Na és Ca ionok koncentrációjának aránya változó.

7. *Bentonit—nátriumklorid oldat rendszerek*

Az oldat ionerőssége:  $10^{-2}$  mól/liter  
Az oldatban a Na és Ca ionok koncentrációinak aránya: 25  
A bentonit—oldat aránya változó: 1: 50, 1: 75, 1:100.

8—9—10. *Bentonit—nátriumklorid oldat rendszerek*

Bentonit—oldat arány: 1:10, 1: 25, 1: 50  
Az oldatban a Na és Ca ionok koncentrációinak aránya minden bentonit koncentráció esetén 5, 11 és 22.  
Az oldat ionerőssége minden bentonit koncentráció és Na : Ca arány esetén  $1 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  és  $1 \times 10^{-1}$  mól/liter.

*d) Az izotóp jelzés módja*

A leírt rendszereket Na—24, ill. Ca—45 izotópokat tartalmazó oldatokkal jeleztük és az egyensúlyi rendszerek izotóp elemzésének adataiból számítottuk a kicserélhető Na és Ca ionok mennyiségét. A bentonit adszorpciós kapacitásának a kicserélhető Na és Ca ionok összegét vettük.

A vizsgálatokhoz 25—50 ml szuszpenziót használtunk, az egy-egy mintához a kísérlet beállításakor adott Na—24 mennyisége 80 mikrocurie, a Ca—45 mennyisége 3 mikrocurie volt. Mivel hordozómentes preparátummal nem rendelkezünk, az egyensúlyi oldat koncentrációjának és összetételének ismeretében azzal azonos összetételű izotóp törzsoldatot készítettünk és ezt használtuk jelzésre. A jelzésnél úgy jártunk el, hogy a szuszpenzió-oldat tisztájának aliquot részét lepipettáztuk és helyébe ugyanazon térfogatú és összetételű Na—24-el, ill. Ca—45-tel jelzett oldatot adtunk. Az ellenőrző elemzések szerint így biztosítva volt az, hogy az eredeti rendszer folyadékfázisának sem térfogata, sem kémiai összetétele nem változott.

*e) A szilárd és folyadékfázis elválasztása*

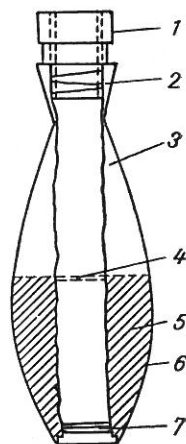
1 : 100 bentonit—oldat arányú rendszereknél a szilárd és folyadékfázis elválasztása dializissal történt. A dializáló hártya acetilcellulózsból készült, 24 mm átmérőjű és kb 15 cm hosszú tömlő volt. A hártya külső oldalán volt a jelzett szuszpenzió, a belső oldalára az egyensúlyi oldat összetételével azonos összetételű oldatot vittünk. A berendezés képét az 1. ábrán közöljük. A dialízis ideje 48 óra volt.

Az 1 : 75 arányú, vagy ennél töményebb szuszpenziók esetén a jelzett szuszpenzióból 24 órai állás után centrifugálással választottuk el a szilárd és folyadékfázist. (Zuglói Gépgyár által gyártott LC—3 típusú asztali centrifugával, 10 000 fordulat/perc fordulatszámmal.)

*f) Az egyensúlyi oldat aktivitásának és kémiai összetételének meghatározása*

Az oldat Na—24 aktivitását folyadék alakban mértük, 0,5, vagy 1 ml oldatból, a Ca—45 aktivitásának mérése 5 ml oldatból, Ca-oxalát csapadék formában történő leválasztása után az önadszorpció figyelembevételével történt. A méréseket mind a két esetben TBFL típusú, 1,5 mg/cm<sup>2</sup> ablakvastagságú GM csővel végeztük.

Az oldatok Ca-ion koncentrációját komplexometriásan, Na-ion koncentrációját lángfotometriásan mértük. Az egyensúlyi oldat pH értékét elektrometriásan, üveg-elektrodával mértük.



1. ábra

Kísérleti berendezés talajszuszpenziók egyensúlyi oldatának dialízis útján való előállítására. 1. Plexidugó. 2. Gumigyűrű szorító. 3. Dializáló hártya. 4. 5 ml egyensúlyi oldat 5. 50 ml szuszpenzió. 6. Műanyag lombik. 7. Plexidugó

a) Az elemzési adatok alapján a kicserélhető Na és Ca ionok mennyiségét a következő összefüggéssel számoltuk:

$$X = \frac{A}{B}C - C \quad (4)$$

ahol  $X$  = a kicserélhető kation mennyisége mgéé/100 g  
 $A$  = az oldat eredeti aktivitása imp/min/ml  
 $B$  = az egyensúlyi oldat aktivitása imp/min/ml  
 $C$  = az egyensúlyi oldat koncentrációja mgéé/100 g bentonitnak megfelelő oldat térfogatra számítva.

A rendszer szelektivitási együtthatójának számítására a Vanselow-féle egyenlet következő formáit használtuk:

Bentonit — NaCl rendszerekben

$$K_{Ca(v)}^{Na} = \frac{N_{Na}^2 C_{Ca} f_{CaCl_2}^3}{N_{Ca} C_{Na}^2 f_{NaCl}} \quad (5)$$

Bentonit — NaSO<sub>4</sub> rendszerekben

$$K_{Ca(v)}^{Na} = \frac{N_{Na}^2 C_{Ca} f_{CaSO_4}^3}{N_{Ca} C_{Na}^2 f_{Na_2SO_4}} \quad (6)$$

ahol  $K_{Ca(v)}^{Na}$  = a VANSELOW-féle szelektivitási együttható  
 $N_{Na}$  = a kicserélhető Na-ion móltörtje  
 $N_{Ca}$  = a kicserélhető Ca-ion móltörtje  
 $C_{Ca}$  = az egyensúlyi oldat Ca-ion koncentrációja mól/liter  
 $C_{Na}$  = az egyensúlyi oldat Na-ion koncentrációja mól/liter  
 $f_{CaCl_2}, f_{NaCl}$  = a CaCl<sub>2</sub> és NaCl oldatok közepes aktivitási koefficiensei az oldat adott ionerősségénél  
 $f_{CaSO_4}, f_{Na_2SO_4}$  = a CaSO<sub>4</sub> és Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatok közepes aktivitási koefficiensei az oldat adott ionerősségénél.

A szelektivitási együtthatók ismeretében számítottuk a szelektivitási koefficiens változását a kicserélhető Na-ion móltörtjének függvényében, meghatározva a mért értékek alapján a:

$$\log K_{Ca(v)}^{Na} = a_1 + a_2 \cdot X + a_3 \cdot X^2 \quad (7)$$

egyenlet állandóinak ( $a_1, a_2, a_3$ ) számszerű értékeit.

Az egyenletben szereplő  $X$  értékét az

$$X = \frac{N_{Na}}{N_{Na} + 2N_{Ca}} \quad \text{összefüggés adja.}$$

Az állandók ismeretében számítottuk a VANSELOW-féle szelektivitási koefficiens értékeit, a kicserélhető Na-ion növekvő móltört értékeihez.

**A vizsgálati adatok ismertetése**

A bentonit — NaCl oldat 1 : 100 arányú szuszpenziójával végzett vizsgálataink szerint (3. táblázat) a kicserélhető Na-ionok mennyisége azonos ionerősségű oldatok esetén függ az oldat Na<sup>+</sup> és Ca<sup>2+</sup> ion koncentrációinak arányától. Így pl. 5 × 10<sup>-3</sup> mól/liter ionerősség mellett 11,6 Na<sup>+</sup> : Ca<sup>2+</sup> ionkoncentráció arány esetén a kicserélhető Na<sup>+</sup>-ionok mennyisége 12 mgeé/100 g, 15,4 Na<sup>+</sup> : Ca<sup>2+</sup> arány esetén pedig 16 mgeé/100 g.

Figyelembe véve az oldatban és a felületen a Na<sup>+</sup> és Ca<sup>2+</sup> ionok mennyiségének arányát, megállapítható az is, hogy a Na<sup>+</sup> és Ca<sup>2+</sup> ionok vegyérték különbségéből eredően a Na ionok megkötődésének előfeltétele, hogy a Na ionok az oldatban túlsúlyban legyenek. Így pl. 1 × 10<sup>-2</sup> mól/l ionerősség mellett, ha az oldatban a Na<sup>+</sup> és Ca<sup>2+</sup> ionok aránya 15,4 volt, ami azt jelenti, hogy az oldatban levő kationoknak kb. 94 %-a a Na-ion, az oldattal egyensúlyt tartó felületen a Na-ionok mennyisége 28 mge é. (az adszorbens kapacitásának kb 30 %-a.)

Az oldat ionerősségének növekedésével, azonos Na<sup>+</sup> : Ca<sup>2+</sup> koncentráció arány esetén a kicserélhető Na<sup>+</sup> ionok mennyisége nő. Így 15,4 Na<sup>+</sup> : Ca<sup>2+</sup> ion koncentráció arány esetén, 5 × 10<sup>-3</sup> mól/l ionerősségnél a kicserélhető

3. táblázat

**A kicserélhető Na ionok mennyisége bentonit — NaCl oldat rendszerekben**  
Bentonit--oldat arány: 1 : 100

(1) Ionerősség mól/l	(2) Na : Ca arány az egyensúlyi oldatban	(3) Kicserélhető Na <sup>+</sup> mgeé/100 g
0,05	15,4	50,85
0,025		38,07
0,01		(28,20)
0,0075	11,6	23,00
0,005		16,03
0,025		25,15
0,010	11,6	16,34
0,0075		15,15
0,005		11,99
0,0025		8,50

4. táblázat

**A folyadék fázis pH értékének változása a Na telítettséggel, bentonit—NaCl oldat rendszerekben**

(1) Ionerősség mól/l	(2) Na : Ca arány	(3) Kicserélhető Na <sup>+</sup> mgeé/100 g	pH
5 × 10 <sup>-3</sup>	15,4	16,03	7,29
	11,6	11,99	7,22
	9,1	7,70	7,05
7,5 × 10 <sup>-3</sup>	15,4	23,00	7,26
	11,6	15,15	7,13
	9,1	9,78	7,10
1 × 10 <sup>-2</sup>	15,4	(28,2)	7,27
	11,6	16,54	7,22
	9,1	11,82	6,84
2,5 × 10 <sup>-2</sup>	15,4	38,07	7,28
	11,6	25,15	7,12

Na<sup>+</sup> ionok mennyisége 16 mgeé/100 g, 5 × 10<sup>-2</sup> mól/l ionerősség esetén 50,9 mgeé/100 g. Tehát az oldat koncentrációjának növekedése, egyébként azonos feltételek mellett a kicserélődési egyensúlyt a Na<sup>+</sup> ionok javára tolja el.

Ezzel egyidejűleg azonos ionerősség mellett az oldat pH értéke az adszorbens Na<sup>+</sup> ion telítettségének növekedésével nő (4. táblázat). A végzett vizsgálatok szerint a kicserélődési egyensúly függ a szilárd és folyadék fázis arányától is. A mérési adatok szerint (5. táblázat) a bentonit: oldat arány csökkenésével, egyébként azonos feltételek mellett, nő a kicserélhető Na ionok mennyisége.

A 6. táblázat szintén bentonit-nátriumklorid oldat rendszerrel végzett vizsgálataink adatait tartalmazza. A vizsgált rendszerekben a szilárd és folyadékfázis arányai: 1 : 10, 1 : 25, 1 : 50, a nátrium- és kalciumionok koncentrációjának aránya 5, 11, 22. Mindhárom sorozatban az oldat ionerőssége változott. Hasonlóan, az 1. táblázatban ismertetett vizsgálatokhoz, az oldat ionerősségének növekedésével egyébként azonos feltételek mellett a kicserélődési egyensúly a nátriumionok adszorpciójának irányába tolódik el. Az 1. táblázat

5. táblázat

**A kicserélhető Na<sup>+</sup> ion mennyisége bentonit—NaCl oldat rendszerben a szuszpenzió bentonit koncentrációjának változásával**  
I = állandó = 0,01mól/l

(1) Na : Ca arány az egyensúlyi oldatban	(2) Bentonit-oldat arány	(3) Kicserélhető Na <sup>+</sup> mgeé/100 g
~25	1 : 50	14,40
	1 : 75	18,13
	1 : 100	19,41
	1 : 200	29,80

6. táblázat

**A kicserélhető Na<sup>+</sup> ion mennyiségének változása bentonit—NaCl oldat rendszerekben változó bentonit koncentráció és ionerősségnél**

(1) Bentonit- oldat arány	(2) Na : Ca arány átlaga az egyen- súlyi oldatban	(3) Ionerősség mól/l	(4) Kicserélhető Na <sup>+</sup> mgeé/100 g
1 : 10	~5	1,10 <sup>-3</sup>	5,98
		5,10 <sup>-2</sup>	16,83
		1,10 <sup>-1</sup>	40,35
1 : 25	~11	1,10 <sup>-2</sup>	11,03
		5,10 <sup>-2</sup>	31,36
		1,10 <sup>-1</sup>	66,81
1 : 50	~22	1,10 <sup>-2</sup>	14,39
		5,10 <sup>-2</sup>	50,00
		1,10 <sup>-1</sup>	97,17

7. táblázat

**A kicserélhető Na<sup>+</sup> ion mennyisége bentonit — nátriumsulfát oldat rendszerekben Bentonit—oldat arány: 1 : 100**

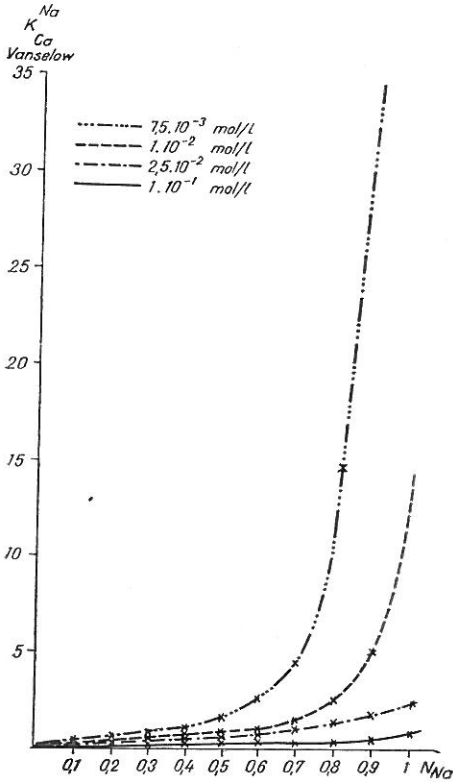
(1) Ionerősség mól/l	(2) Na : Ca arány átlaga az egyen- súlyi oldatban	(3) Kicserélhető Na <sup>+</sup> mgeé/100 g
0,05	~15,12	51,90
0,025		33,81
0,01		21,67
0,0075		21,82
0,025	~11,50	25,38
0,01		21,71
0,0075		13,90
0,05		11,80

megfelelő adataival összehasonlítva kitűnik az is, hogy a szuszpenzióban a bentonit koncentráció növekedésével a nátrium-ion kicserélődési adszorpciója csökken.

A bentonit-nátriumsulfát oldatban, 1 : 100 bentonit oldat arányú rendszerekben végzett vizsgálataink adatai szerint (7. táblázat) a kicserélhető nátriumionok mennyisége közel megegyezik a bentonit-nátriumklorid oldat rendszerben azonos feltételek között mért értékekkel. Az oldat ionerősségének növekedésével, azonos nátrium—kalciumion koncentráció arányok és bentonit oldat arányok esetén a kicserélődési egyensúly itt is a nátriumionok adszorpciójának irányába tolódik el.

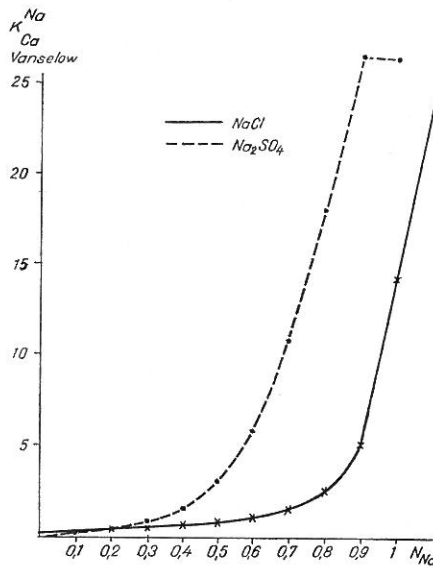


A vizsgálati adatokból bentonit—nátriumklorid oldat rendszerekre állandó ionerősség mellett a szelektivitási koefficiens értékét a kicserélhető nátriumion móltört értékeinek függvényében kiszámítva, s azt grafikusan ábrázolva (2. ábra) kitűnik, hogy a szelektivitási koefficiens értéke a kicserélhető nátriumionok egy bizonyos móltört értékig csak kis mértékben változik. Amennyi-



2. ábra

Vanselow-féle szelektivitási koefficiens, a kicserélhető  $\text{Na}^+$  ion móltörtjének függvényében, különböző ionerősségű NaCl oldattal készített bentonit szuszpenziók elemzéséből. Bentonit—oldat arány 1: 100



3. ábra

Vanselow-féle szelektivitási koefficiens, a kicserélhető  $\text{Na}^+$  ion móltörtjének függvényében, bentonit—0,01 mó/l ionerősségű NaCl, ill.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oldat szuszpenziókban

ben az adszorbens nátriumion telítettsége egy adott értéket elér, a szelektivitási koefficiens hirtelen nő, azaz megnő az adszorbens szelektivitása a nátriumionra.

A szelektivitási koefficiens értéke a 2. ábra adatai szerint függ a folyadékfázis ionerősségétől, s az oldat ionerősségének növekedésével a szelektivitási koefficiens értéke csökken.

Figyelemre méltó az is, hogy a kicserélhető nátriumion móltörtjének növekedésével a szelektivitási koefficiens értéke annál kevésbé változik, minél nagyobb a folyadékfázis ionerőssége. Így pl.  $7,5 \times 10^{-3}$  mó/liter ionerősség esetén a szelektivitási koefficiens értéke igen erősen megnő, ha a kicserélhető

nátriumion móltörtjének értéke eléri, vagy meghaladja a 0,5-t, (kb. 30 %-os nátriumtelítettségnek felel meg).  $1 \times 10^{-2}$  mól/liter ionerősség esetén a szelektivitási koeficiens értéke csak a kicserélhető nátriumion 0,7 móltört értéke felett nő meg erősen. Lényegesen kisebb a szelektivitási koeficiens növekedése a nátriumion móltört értékének növekedésével, ha az oldat ionerőssége  $2,5 \times 10^{-2}$  mól/liter, vagy  $1 \times 10^{-1}$  mól/liter.

Összehasonlítva a bentonit—nátriumklorid oldat és bentonit—nátriumszulfát oldat rendszerek számított szelektivitási koeficienseinek görbáját (3. ábra) azt találjuk, hogy a két görbe lefutása közel azonos, azonban amíg kisebb móltört értékek esetén a nátriumkloridos és nátriumszulfátos rendszerekben a szelektivitási koeficiensek értéke közel azonos, nagyobb móltört értékek esetén a nátriumszulfát oldatos rendszerekben a szelektivitási koeficiens értéke meghaladja a nátriumkloridos rendszerekben mért értékeket s ezért a görbe lefutása meredekebb.

### Az adatok értékelése és következtetések

A bentonit—semleges nátriumsókat tartalmazó oldat rendszerekkel végzett vizsgálataink szerint a kalcium-nátrium ioncsere vonatkozásában alapvető a kicserélődési reakcióban résztvevő ionok vegyérték különbözőségéből és a vegyérték hatásból eredő eltérés. A vegyérték hatás eredményeképpen a talaj kolloid komplexének kalciumion telítettsége jelentős lehet abban az esetben is, ha az oldatban a kalciumionok koncentrációja kicsi és a kalcium—nátriumionok koncentrációjának aránya nem nagy, vagy a  $\text{Na}^+$  ionok bizonyos mértékben túlsúlyban is vannak. Másrészt semleges nátriumsókat tartalmazó szilárd—folyadék rendszerekben az oldat viszonylag nagyobb ionerőssége és ezenbelül a nátriumionok jelentős túlsúlya szükséges ahhoz, hogy mérhető nátriumion adszorpció lépjen fel.

A szilárd fázissal egyensúlyt tartó oldat ionerősségének változásával, egyébként azonos feltételek mellett változik a felületen megkötött kalcium és nátriumionok aránya. Minél hígabb az oldat, annál inkább előtérbe kerül a vegyértékhatás, és ennek megfelelően nő a kicserélhető kalcium és nátriumionok aránya, a kationadszorpció a magasabb vegyértékű kalcium-ionok javára tolódik el. Az oldat koncentrációjának növekedésével a vegyértékhatás csökken és a kicserélődési egyensúly a nátriumionok megkötődésének irányába tolódik el.

A vegyértékhatás csökkenését az oldat ionerősségének növekedésével, a diffúz kettősréteg összeszűkülésével, a külső elektrolit-oldat és a belső, ún. micelláris oldat koncentrációja közti különbség, és az ennek eredményeképpen fellépő felületi potenciál csökkenésével magyarázzák [13]. Különböző bentonit koncentrációjú szuszpenziók egyensúlyi rendszereiben végzett vizsgálataink azt mutatják, hogy a szuszpenzióban a bentonit koncentráció csökkenésével a kicserélhető Na- és Ca-ionok aránya állandó ionerősség és az oldat Ca- és Na-ion koncentrációinak állandó aránya esetén a Na-ion javára tolódik el.

Irodalmi adatok [13] utalnak arra, hogy különböző anyagásványok esetén (montmorillonit, illit, kaolinit) egyébként azonos körülmények között az agyagásvány adszorpció kapacitásának csökkenésével a kicserélődési egyensúly az alacsonyabb vegyértékű kation javára tolódik el.

Az ismertetett kísérletek azt mutatják, hogy a Na-ion adszorpciója nő akkor is, ha ugyanazon agyagásványt az adszorbens—oldat rendszer csökkenő

mennyiségben tartalmazza. A vizsgálati adatok arra utalnak, hogy a vegyértékhatás és annak változása nemcsak az agyagásványok milyenségétől, hanem az adott térfogatú oldattal egyensúlyt tartó szilárd fázis adszorpciós kapacitásától, illetve a rendszeren belül a felületen kötött kicserélhető kationok és az oldatban lévő ionok mennyiségi arányától is függ. Minél tágabb a szilárd—folyadékfázis aránya, annál kevesebb kicserélhető kation tart egyensúlyt az oldat ionjainak azonos mennyiségével. Ez a hatás az adszorbens oldaláról lényegében megegyezik az előbb ismertetett hatással, nevezetesen az adszorbens mennyiségének és ezen belül a külső elektrolit oldattal egyensúlyt tartó felületi potenciál csökkenése éppenúgy a vegyértékhatás csökkenéséhez vezet, mint az előző esetben a külső elektrolit oldat koncentrációjának növekedése. Az adszorbens szelektivitási koefficiensének számításánál a kicserélődési reakcióban résztvevő kationok vegyérték különbségéből eredő hatást, valamint a folyadékfázisban lévő ionok közötti elektrosztatikai kölcsönhatást az ionaktivitások megfelelő hatványainak bevezetésén keresztül figyelembe vesszük. Amennyiben feltételezzük, hogy a rendszer ideálisan viselkedik és a kicserélhető kationok aktivitása kifejezhető azok móltört értékével, úgy a számított szelektivitási koefficiens értéke a termodinamikai egyensúlyi állandó értékével megegyezik és konstans. Ilyen esetekben a szelektivitási koefficiens értéke 1, vagy egyhez közel álló érték.

A közölt vizsgálatok és számítások alapján híg szuszpenzióban, amennyiben a folyadékfázis ionerőssége kicsi, és az adszorbens Na ion telítettsége nem nagy, ez az eset közelítőleg fennáll. Ebből következik, hogy ha a szelektivitási koefficiens értékéből a termodinamikai egyensúlyi állandót akarjuk számítani, úgy az a híg szuszpenzióban alacsony ionerősségű folyadékfázisra kapott értékkel lehetséges, és a vonatkozási pontnak a Ca ionnal telített adszorbentst kell tekintenünk.

Az oldat ionerősségének növekedésével a szelektivitási koefficiens értéke csökken, jelezve azt, hogy a rendszer az ideális állapottól távolodik. Ebben szerepet játszhatnak részben az oldat koncentrációjának csökkenésével és a diffúz kettősréteg összeszűkülésével előtérbe kerülő felületi hatások, amikor az elektrosztatikai hatások mellett előtérbe kerülnek az ionok specifikus sajátságaival összefüggő hatások is.

Azonos ionerősség esetén a szelektivitási koefficiens értéke egy adott Na ion telítettségig igen lassan változik, adott Na-telítettség elérése után a szelektivitási koefficiens értéke a Na ionra nézve hirtelen megnő. A szelektivitási koefficiens növekedése az ionerősségtől függően más és más Na ion telítettség esetén következik be. A végzett vizsgálatok és számítások szerint minél alacsonyabb a folyadékfázis ionerőssége, annál alacsonyabb az a Na ion telítettség, melynél a szelektivitási koefficiens hirtelen növekedése bekövetkezik. Ez arra utal, hogy a szelektivitási koefficiens ilyen jellegű változása legalább nagyrészt elektrosztatikai kölcsönhatásokra vezethető vissza. Ismeretes az, hogy a Na ion telítettség növekedésével nő egyes agyagásványfélések, így elsősorban a montmorillonit duzzadása. A duzzadás annál erőteljesebb, minél hígabb a külső elektrolit oldat koncentrációja. A duzzadás és ezzel együtt a duzzadási nyomás értékének növekedése megváltoztatja a diffúz kettősréteg ionkoncentrációját, csökkenti a külső elektrolit oldat és a micelláris oldat közötti koncentráció különbséget, s ezen keresztül a külső elektrolit oldattal egyensúlyt tartó felület potenciálját. A folyamatok eredményeképpen, hasonlóan, mint nem duzzadó rendszerek esetén, a külső elektro-

lit oldat koncentrációjának növekedése, vagy a szilárd fázis adszorpciós kapacitásának csökkenése a vegyértékhatás csökkenéséhez és a Na ion adszorpciójának megnövekedéséhez vezethet.

Az előbbi elektrosztatikai hatáshoz hozzájárul az is, hogy a Na ion telítettséggel és a közeg lúgosodásával újabb aktív csoportok válnak az adszorbens felületén szabaddá, növelve az adszorbens kation adszorpciós kapacitását. Számításainknál állandó ionerősség esetén mi állandó adszorpciós kapacitással értékkel számoltunk, az adszorpciós kapacitás növekedésének lehetőségét figyelmen kívül hagytuk, s így a szelektivitási koeficiens növekedése legalább részben látszólagos. Bentonit—nátriumszulfát rendszerben végzett vizsgálataink arra utalnak, hogy az előzőekben ismertett összefüggések ebben az esetben is érvényesek. Hasonlóan, mint a bentonit—nátriumklorid rendszerekben, a Na—Ca ionok adszorpciójának viszonyát alapvetően az ionok eltérő vegyértékűsége szabja meg. Azonos bentonitkoncentráció és a folyadékfázisban a Na és Ca ionok koncentrációinak állandó aránya mellett az oldatok ionerősségének növekedésével nő a kicserélhető Na ionok relatív mennyisége. Azonos körülmények között bentonit—nátriumklorid oldat és bentonit—nátriumszulfát oldat rendszereket összehasonlítva, kisebb ionerősség esetén valamivel több Na ion kötődik meg a nátriumklorid oldatból, mint a nátriumszulfát oldatból. Az oldat ionerősségének növekedésével ez a viszony megfordul és a nátriumszulfát oldatot tartalmazó rendszerből kevéssel több Na ion kötődik meg.

Ennek oka az, hogy hígabb oldatokban, ahol az elektrosztatikai kölcsönhatások uralkodnak, a kétvegyértékű anionokhoz kötött ionok könnyebben lökődnek ki a diffúziós rétegből. A szelektivitási koeficiensek számításánál azt kaptuk, hogy azonos körülmények között a bentonit—nátriumklorid oldat és bentonit—nátriumszulfát oldat rendszerekben a szelektivitási koeficiens értéke közel azonos. Hasonlóképpen, mint a nátriumklorid—bentonit rendszerekben, a szelektivitási koeficiens értéke adott  $\text{Na}^+$  telítettségénél hirtelen megnő. Ez a növekedés nagyobb, mint bentonit—nátriumklorid rendszerek esetében.

Az ismertetett kísérleti adatok arra utalnak, hogy a Ca—Na ioncsere bonyolult fiziko-kémiai és kolloidkémiai folyamatokkal kapcsolatos. Ezek között a folyamatok között vannak olyanok, melyek elősegítik, és vannak olyanok, melyek gátolják a Na ionok kicserélődési adszorpcióját. Alapvető a két kation vegyérték különbsége és az ebből eredő hatások. E hatások eredményeképpen ahhoz, hogy a talajban mérhető Na ion adszorpciót kapjunk, a talaj oldatában a Na ionok jelentős túlsúlya szükséges. A vegyértékhatás csökkenése az oldat ionerősségével azt is jelenti, hogy a talaj sókészletének növekedésével megnő a Na ion relatív adszorpciója. Figyelembevéve azt, hogy a talajban az oldható só mennyiségének növekedése többnyire együtt jár a talaj oldatában a Na ion koncentráció abszolút és relatív növekedésével, nyilvánvaló, hogy a talajok sókészletének növekedése ez úton is elősegíti a kicserélhető Na ionok relatív mennyiségének növekedését is. Ennek a hatásnak némileg ellentétese az, hogy azonos körülmények között az adszorbens szelektivitása a Na ionra az oldat ionerősségének növekedésével csökken. A két hatást összevetve azonban az elektrosztatikai kölcsönhatásokból eredő vegyértékhatás a jelentősebb.

Ugyancsak elősegíti a Na ionok megkötődését a talaj adszorpciós kapacitásának csökkenése. Ebből következik, hogy feltehetően a kisebb adszorpciós kapacitással rendelkező talajok szikesedése erőteljesebben megy végbe.

Az oldat ionerősségének csökkenése és a talaj adszorpciós kapacitásának

növekedése elősegíti a Na ionok szabaddá válását és a Ca ionok megkötődését. Ebből következik, hogy a talaj oldható sókészletének csökkenésével egyidejűleg a talaj kicserélhető Na ionjai mennyiségének is csökkenni kellene. Ez a folyamat azonban csak akkor megy végbe, ha a talaj adszorpciós komplexuma Na ionra kevésbé telített. Amennyiben a talaj Na ionra erősen telített, az oldat koncentrációjának csökkenésével nő a talajkolloidok duzzadó-képessége. A duzzadó-képesség és ezzel kapcsolatosan az ozmotikus nyomás változása ellentétesen hat mint a hígításból eredő vegyértékhatás és elősegíti a Na ionok kicserélhető formában való visszamaradását.

Az oldat anionjainak szerepe semleges kémhatású Na sókat tartalmazó rendszerekben kisebb jelentőségű, azonban a nagyobb vegyértékű anionok jelenléte alacsony Na ion telítettség esetén és híg oldatkonzentrációban csökkenti a Na ion kicserélődési adszorpcióját, míg töményebb oldatokban és nagyobb Na ion telítettség esetén a Na ion megkötődésének irányában hat.

### Összefoglalás

Bentonit—semleges nátrium sókat tartalmazó oldatok egyensúlyi rendszereivel végzett vizsgálataink szerint a kalcium—nátrium ioncserét befolyásoló tényezők a következők:

1. A kicserélődési reakcióban résztvevő ionok vegyértékének különbözősége, s ebből eredően a reakcióban résztvevő ionok adszorpciós képességének különbözősége alapvetően meghatározza a kalcium—nátrium ioncseré egyensúlyát.

2. Az oldat ionerősségének változásával egyébként azonos feltételek mellett változik a felületen megkötött nátrium és kalciumionok aránya. Amennyiben a szilárd fázissal egyensúlyt tartó oldat ionerőssége nő, a megkötődés aránya az egyvegyértékű nátriumion javára tolódik el.

3. Változik a kicserélhető nátrium és kalciumionok aránya a bentonit szuszpenzió koncentrációjának változásával. Minél hígabb a szuszpenzió annál inkább nő a kicserélhető nátrium és kalciumionok aránya.

4. Az oldat ionerősségének növekedése, a szilárd fázis koncentrációjának csökkenése egyaránt a külső és belső micelláris oldat koncentrációja közötti különbség csökkenésével, ezen keresztül az oldattal egyensúlyt tartó felület potenciáljának csökkenésével jár. Ezek a hatások a vegyérték különbségből eredő hatást csökkentik és az egyensúlyt a nátriumionok megkötődésének javára tolják el.

5. Az oldat ionerősségének növekedésével a VANSELOW-féle szelektivitási koefficiens értéke csökken. A szelektivitási koefficiens értéke az oldat azonos ionerőssége esetén az adszorbens nátriumion telítettségével kezdetben kevésbé változik, adott telítettségű értéknél az adszorbens szelektivitása a nátriumra hirtelen nő.

6. A szelektivitási koefficiens növekedése a nátriumion telítettség növekedésével az adszorbens duzzadására, a duzzadási nyomás értékének növekedésére vezethető részben vissza. Másik tényező a közeg lúgosodásával újabb negatív töltésű csoportok szabaddá válása az adszorbens felületén és ezzel együtt adszorpciós kapacitás növekedése.

7. Bentonit—nátriumszulfát oldat rendszereknél az összefüggések az előbbiekkal megegyezőek. Kis ionerősségnél a kicserélhető nátriumionok mennyisége valamivel kevesebb a bentonit—nátriumszulfát oldat rendszerek-

ben, mint a bentonit—nátriumklorid oldat rendszerekben, nagyobb ionerősségnél ez az arány megfordul. Ez elektrosztatikai hatásokkal magyarázható.

8. A szelektivitási koefficiensek értéke bentonit—nátriumklorid és bentonit—nátriumsulfát oldat rendszerekben alacsony nátriumion telítettségénél közel azonos, a nátriumion telítettség növekedésével az adszorbens szelektivitása nátriumionra nagyobb mértékben nő a bentonit—nátriumsulfát oldat rendszerekben, mint a bentonit—nátriumklorid oldat rendszerekben.

### Irodalom

- [1] BABCOCK, K. L.: A study of the effect of irrigation water composition on soil properties. *Hilgardia*. **29**. 155—164. 1959.
- [2] BABCOCK, K. L.: Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. *Hilgardia*. **34**. 417—542. 1963.
- [3] BABCOCK, K. L. & SCHULZ, R. K.: Effect of anions on the sodium—calcium exchange in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27**. 630—632. 1963.
- [4] IVANOV, A. N. & GAPON, E. N.: Obmen ionov mezsdu tverdoj i zsidkoj fazami i zavisimoszt' obmena kationov ot razbavlenija. I. Zs. Fiziceszsk. Him. **15**. 659—664. 1941.
- [5] HELFFERICH, F.: Ion-Exchange. McGraw-Hill. New York. 1962.
- [6] KELLEY, W. P.: Soil properties in relation to exchangeable cations and kinds of exchange material. *Soil Sci.* **98**. 408—413. 1964.
- [7] KRISHNAMOORTHY, C. & OVERSTREET, R.: An experimental evaluation of ion-exchange relationships. *Soil Sci.* **69**. 41—53. 1956.
- [8] MOLEN, W. H. van der: The exchangeable cations in soils flooded with sea water. s'Gravenhage. 1957.
- [9] SOMMERFELD, T. G.: Effect of anions in the system on the amount of cations adsorbed by soil materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **26**. 141—144. 1962.
- [10] SZABOLCS, I. & DARAB, K.: The effect of the kind of anions on the calcium—sodium ion exchange in soils. *Agrochimica*. **10**. 344—353. 1966.
- [11] VANSFLOW, A. P.: Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloides and zeolites. *Soil Sci.* **33**. 95—113. 1932.
- [12] WIKLANDER, L. & GIESEKING, J. E.: Exchangeability of adsorbed cations. *Soil Sci.* **66**. 377—384. 1948.
- [13] WIKLANDER, L.: Cation and anion exchange phenomena. In Bear. F. E.: Chemistry of the soil. Reinhold. New York. 1964.

Érkezett: 1967. május 25.

## Examination of the Adsorption of Calcium—Sodium Ions with Particular Regard to the Properties of Salt Affected Soils

### I. Examinations in Bentonite—Sodium Chloride Solution and Bentonite—Sodium Sulphate Solution Equilibrium Systems

K. DARAB and M. RÉDLY

National Institute for Agricultural Quality Testing and  
Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

#### Summary

1. From the viewpoint of alkalization, the saturation of the soil's adsorption complex with sodium ions, and the exchange of sodium ions with the soil's multivalent cations — mainly with calcium ions — are of first rate importance.

2. Examinations were conducted in bentonite—sodium chloride solution and bentonite—sodium sulphate solution equilibrium systems. The effect of the solution's ionic strength and that of the relation between the solid and liquid phases on the degree of the sodium ions' adsorption were studied in suspensions.

The change in the value of the selectivity coefficient by constant ionic strength of

the solution was calculated from the experimental data as a function of the mole fraction of the exchangeable sodium ions. On the basis of the experimental data the values of the selectivity coefficients were calculated from Vanselow's equation, and the values of the activity coefficients of cations present in the solution at the given ionic strength of the solution were taken into account.

3. On the basis of the conducted examinations it may be established that in the case of calcium and sodium ions the difference in the valence of ions taking part in the exchange reaction and their different adsorption power caused by the former are of primary importance.

The adsorption of sodium ions could be measured only if the ratio of sodium to calcium ions was very high in the solution. By constant bentonite concentration and constant concentration ratio of calcium to sodium ions present in the solution, the degree of the sodium ions' adsorption changed with the increasing ionic strength of the solution which was in equilibrium with the solid phase, so with increasing ionic strength the ratio of adsorption shifted for the favour of sodium ions.

4. The changes in the concentration of the bentonite suspension were also reflected in the ratio of the exchangeable sodium ions to calcium ions. In general, the more diluted the suspension was, the higher was the ratio of exchangeable sodium ions to exchangeable calcium ions, that is, with decreasing bentonite concentrations the exchange equilibrium shifted towards the adsorption of sodium ions. The experiments indicate that the valence effect and its change depend on the adsorption capacity of the solid phase which is in equilibrium with the solution of a given volume, as well as on the ratio of the quantity of exchangeable cations adsorbed on the surface to that of the cations in the solution within the system. This effect of the adsorbent corresponds to the change of the valence effect if the concentration of the external electrolyte increases, that is, the decrease of the adsorbent's concentration — including the decrease of the surface potential which is in equilibrium with the external electrolyte — results in the decrease of the valence effect just as the increase of the concentration of the external electrolyte does, if the same adsorbent is employed in decreasing concentrations.

5. The value of selectivity coefficients measured in bentonite—sodium chloride solution systems changed with the ionic strength of the solution. The value of Vanselow's selectivity coefficient increased with the solution's decreasing ionic strength — under the same conditions by the way — thus indicating that the system approached the ideal state if the ionic strength of the solution decreased.

6. In the case of the same ionic strengths, the value of the selectivity coefficient only slightly changed in the beginning but later, at a given sodium ion mole fraction value of the adsorbent, it abruptly increased. The more diluted the external electrolyte was, the lower was the sodium ion saturation at which the selectivity of the adsorbent for sodium ions increased. A change like this in the selectivity coefficient indicates that an increase in the sodium ion saturation is accompanied by certain alterations in the adsorbent's properties. The swelling of the adsorbent is probably one of the important changes. The increase in the swelling pressure value changes the ion concentration of the diffuse double layer, decreases the concentration difference between the external electrolyte and the mycellar solution and — as a result — the potential of the surface which is in equilibrium with the external electrolyte. It probably also contributes to the above mentioned effect that with increasing sodium ion saturation, the alkalinity of the medium increases as well, newer and newer groups of negative charge become active on the surface of the adsorbent thus increasing its adsorption capacity. In the case of constant ionic strength of the external solution, we calculated with constant adsorption capacity values; thus — disregarding the possibility of the increase of the adsorption capacity — the increase in the selectivity coefficient is at least partly apparent.

7. The comparison of the data of examinations conducted in bentonite—sodium chloride solution and bentonite—sodium sulphate solution systems indicates that the degree of the sodium ion's adsorption was influenced but slightly by the kind of anions (in the case of chloride and sulphate ions). In general, the adsorption of sodium ions was higher in systems containing chloride ions if the ionic strength of the liquid phase was smaller, and in systems containing sulphate ions if the ionic strength was greater. In bentonite—sodium sulphate solution systems the value of the selectivity coefficient of the adsorbent was nearly the same — in the case of low sodium saturation — as that of selectivity coefficients for bentonite—sodium chloride systems. With increasing sodium ion saturation, the selectivity coefficient considerably increased in bentonite—sodium sulphate solution systems and it surpassed the value of the selectivity coefficient determined in bentonite—sodium chloride solution systems.

8. The above correlations exercise considerable influence on the tendency of the soil's alkalization conditions. The formation of alkaline soils takes place only if the soil's soil solution contains a relatively high amount of sodium ions. The increase in the soluble salt content of the soil together with the subsequent increase in the soil solution's ionic strength promote the adsorption of sodium ions, all the more so because in most cases the increase in the salt content of the soil goes with the increase of the sodium salts' relative amount.

In the case of reaching a certain level of sodium saturation, an increase in the selectivity of the adsorbent should also be reckoned with.

In case of leaching, the decrease in the soluble sodium salt content of the soil and the subsequent decrease in the ionic strength of the soil solution promote the release of the exchangeable sodium ions and their substitution with calcium ions. This is, however, counteracted by the fact that with the decreasing concentration of the liquid phase, the swelling ability of the adsorbent increases together with its selectivity for sodium ions.

*Table 1.* Adsorption capacity and exchangeable cation composition of a bentonite model material from Istenmező.

*Table 2.* Complete chemical analysis of bentonite from Istenmező. (1) Moisture percentage in air dry bentonite. (2) Ignition loss.

*Table 3.* The amount of exchangeable sodium ions in bentonite—sodium chloride solution systems. Ratio of bentonite to solution: 1: 100. (1) Ionic strength, mole/liter. (2) Ratio of Na to Ca in the equilibrium solution. (3) Exchangeable  $\text{Na}^+$ .

*Table 4.* The change in the pH value of the liquid phase caused by changing sodium saturation in bentonite—sodium chloride solution systems. (1) Ionic strength, mole/liter. (2) Na : Ca ratio. (3) Exchangeable  $\text{Na}^+$ .

*Table 5.* The change in the amount of exchangeable  $\text{Na}^+$  ions caused by the varying bentonite concentration of the suspension in bentonite—sodium chloride solution system.  $I = \text{constant} = 0,01$  mole/liter. (1) Average of the Na: Ca ratio in the equilibrium solution. (2) Ratio of bentonite to solution. (3) Exchangeable  $\text{Na}^+$ .

*Table 6.* The change in the amount of exchangeable  $\text{Na}^+$  ions caused by varying bentonite concentration and ionic strength in bentonite—sodium chloride solution systems. (1) Ratio of bentonite to solution. (2) Average of the Na: Ca ratio in the equilibrium solution. (3) Ionic strength, mole/liter. (4) Exchangeable  $\text{Na}^+$ .

*Table 7.* The amount of exchangeable  $\text{Na}^+$  ions in bentonite—sodium sulphate solution systems. The ratio of bentonite to solution is 1: 100. (1) Ionic strength, mole/liter. (2) Average of the Na: Ca ratio in the equilibrium solution. (3) Exchangeable  $\text{Na}^+$ .

*Figure 1.* Experimental appliance to prepare the equilibrium solution of soil suspensions by dialysis. 1. Plexi stopper. 2. Rubber ring-clamp. 3. Dialysing membrane. 4. 5 ml of equilibrium solution. 5. 50 ml of suspension. 6. Plastic flask. 7. Plexi stopper.

*Figure 2.* Vanselow's selectivity coefficient as a function of the exchangeable  $\text{Na}^+$  ions' mole fraction in bentonite suspensions prepared with NaCl solutions of various ionic strength. The ratio of bentonite to solution is 1: 100.

*Figure 3.* Vanselow's selectivity coefficient as a function of the exchangeable  $\text{Na}^+$  ions' mole fraction in bentonite—sodium chloride solution and bentonite—sodium sulphate solution systems. The ionic strength of the solutions is 0,01 mole/liter.

## Etude de l'adsorption avec échange des ions calcium—sodium en tenant compte spécialement des propriétés des sols à alcali

### I. Etudes dans des systèmes en équilibre de bentonite—chlorure de sodium et bentonite—sulfate de sodium

K. DARAB et M. RÉDLY

Institut National pour la Qualification des Sols et des Produits Agraires et Institut des Recherches de Pédologie et de Chimie Agricole de l'Académie des Sciences Hongroise, Budapest

#### Résumé

1. Du point de vue de l'alcalisation la saturation du complex adsorbant avec des ions sodium a une très haute importance de même que l'échange des ions sodium avec les cations à plusieurs valences du sol, en premier lieu avec les ions calcium.

2. Nous avons fait des essais dans des systèmes en équilibre de bentonite—solution



de chlorure de sodium et bentonite—solution de sulfate de sodium. Nous avons étudié en suspensions l'effet de l'intensité ionique de la solution et de la concentration de la phase solide sur le degré de l'adsorption de l'ion sodium.

Nous nous sommes servis des données de ces essais pour calculer, à une intensité ionique constante, le changement de la valeur du coefficient de sélectivité en fonction de la saturation de l'adsorbant en ions sodium. Nous avons obtenu les valeurs du coefficient de sélectivité en appliquant les données des essais à l'équation de Vanselow, en tenant compte des valeurs des coefficients de l'activité des ions présents dans la solution pour l'intensité ionique donnée.

3. A partir des essais exécutés l'on peut établir que dans la relation des ions sodium et calcium la différence de la valence des ions participant à la réaction d'échange et la déviation du pouvoir d'adsorption qui en résulte ont une importance fondamentale.

Pour que l'adsorption de l'ion sodium devienne mesurable il a été nécessaire, en chaque cas, que les ions sodium soient présents dans la solution en très grande abondance. A concentration constante de bentonite et un rapport constant de la concentration des ions calcium et sodium le degré de l'adsorption des ion sodium a changé avec l'accroissement de l'intensité ionique en équilibre avec la phase solide, de telle sorte que si l'intensité ionique a augmenté le rapport de la fixation s'est déplacé en faveur des ions sodium.

4. Le rapport des ions sodium et calcium échangeables a changé aussi avec la concentration de la suspension de bentonite. En général, plus la suspension est diluée plus le rapport des ions sodium et calcium devient supérieur, c'est-à-dire que par la diminution de la concentration en bentonite l'équilibre de l'échange s'est déplacé en direction de la fixation de l'ion sodium. Les essais ont montré que l'effet de la valence et son changement dépendent de la capacité d'adsorption de la phase solide en équilibre avec la solution de volume donné, et aussi du rapport quantitatif des cations échangeables fixés sur la surface en dedans du système et des ions présents dans la solution. De la part de l'adsorbant cet effet est identique essentiellement avec le changement de la valence si la concentration de l'électrolyte extérieure accroît, c'est-à-dire la diminution de la quantité de l'adsorbant, et avec cela la diminution du potentiel de surface en équilibre avec la solution électrolytique extérieure mène à la diminution de l'effet de valence, comme l'accroissement de la concentration de la solution électrolytique extérieure, si l'on emploie l'adsorbant en concentration décroissante.

5. La valeur des coefficients de sélectivité mesurés dans les systèmes bentonite-chlorure de sodium a changé avec l'intensité ionique de la solution. La valeur des coefficients de sélectivité de Vanselow s'est accru, les conditions restant les mêmes avec la diminution de l'intensité ionique de la solution, indiquant ainsi que le système se rapproche de la condition idéale lorsque l'intensité ionique de la solution diminue.

6. Dans le cas d'intensités ioniques identiques la valeur du coefficient de sélectivité a peu changé d'abord lorsque la valeur de la fraction moléculaire s'est accrue, puis elle grandit soudainement avec une certaine valeur de saturation de l'adsorbant pour le sodium. Plus la concentration de la sodium de l'électrolyte extérieure était diluée, l'accroissement de la sélectivité de l'adsorbant pour l'ion sodium s'est effectué par une saturation moindre en ions sodium. Un tel changement du coefficient de sélectivité indique que la saturation en ions sodium augmentant certains changements ont lieu dans les propriétés de l'adsorbant. Il est à présumer que l'un de ces changements consiste dans le gonflement de l'adsorbant, le gonflement et avec cela l'augmentation de la valeur de la pression de gonflement changent la concentration ionique de la couche double diffuse, diminuant la différence de la concentration entre la solution de l'électrolyte extérieure et la solution micellaire et par cela le potentiel de la surface en équilibre avec la solution de l'électrolyte extérieure. Présumablement à ces effets s'ajoute aussi la circonstance qu'avec l'augmentation de la saturation en ions sodium l'alcalinité du milieu augmente aussi. De nouveaux groupes à charge négative se libèrent sur la surface de l'adsorbant et en augmentent sa capacité d'adsorption. Dans nos calculs, pour une intensité ionique constante nous avons pris en considération une valeur constante de la capacité d'adsorption, et ainsi en ne tenant pas compte de la possibilité de l'augmentation de la capacité d'adsorption l'augmentation du coefficient de sélectivité est, au moins en partie, apparente.

7. La comparaison de nos données d'observations obtenues dans des systèmes bentonite-chlorure de sodium et bentonite-sulfate de sodium nous montre que le degré de l'adsorption avec échange de l'ion sodium dépendait peu de la nature de l'anion (dans le cas des ions chlorure et sulfate). En général, dans le cas d'une faible intensité ionique de la phase liquide l'adsorption de l'ion sodium a été plus forte dans les systèmes contenant des chlorures, dans le cas d'une intensité plus considérable c'est dans les systèmes contenant des ions sulfate que la fixation de l'ion sodium a été plus considérable.

Dans les systèmes bentonite-solution de sulfate de sodium la valeur du coefficient de sélectivité de l'adsorbant a été identique, dans le cas d'une faible saturation en sodium, aux coefficients de sélectivité valables pour les systèmes bentonite-chlorure de sodium. Avec l'accroissement du degré de la saturation en ions sodium le coefficient de sélectivité s'est accru plus considérablement dans les systèmes bentonite-sulfate de sodium et a dépassé la valeur du coefficient de sélectivité observée dans les systèmes bentonite-chlorure de sodium.

8. Les rapports décrits plus haut peuvent avoir une influence considérable sur la formation des conditions de l'alcalisation des sols. Pour la formation d'un sol à alcali il faut toujours que la solution du sol contienne des ions sodium en grande quantité. L'accroissement de la teneur du sol en sels solubles et de l'intensité ionique qui en suit est propice à la fixation des ions sodium dans le sol, surtout si l'on prend en considération que dans la plupart des cas l'accroissement de la teneur en sels est aussi accompagné d'un accroissement de la quantité relative des sels du sodium.

Si la saturation par du sodium atteint une certaine valeur il faut aussi compter avec l'accroissement de la sélectivité de l'adsorbant.

En cas de lessivage la diminution de la teneur en sels de sodium du sol et avec cela la diminution de l'intensité ionique de la solution du sol peuvent favoriser la libération des ions sodium échangeables et leur remplacement par des ions calcium. Cet effet est contrecarré par la circonstance que lorsque la concentration de la phase liquide diminue le pouvoir de gonfler de l'adsorbant accroît et avec cela sa sélectivité pour l'ion sodium devient aussi plus grande.

*Tableau 1.* Capacité d'adsorption et composition en cations échangeables de la bentonite de Istenmezeje employée comme matière modèle.

*Tableau 2.* Analyse chimique totale de la bentonite de Istenmezeje. (1) Humidité % de la bentonite séchée à l'air. (2) Perte d'ignition.

*Tableau 3.* Quantité des ions  $\text{Na}^+$  échangeables dans des systèmes de bentonite-solution de NaCl. Rapport bentonite-solution: 1: 100 (1) Intensité ionique mol/l. Rapport Na: Ca dans la solution équilibrée. (3)  $\text{Na}^+$  échangeable.

*Tableau 4.* Changement de la valeur pH de la phase liquide en corrélation avec l'état de saturation en  $\text{Na}^+$  dans des systèmes bentonite-solution de NaCl. (1) Intensité ionique mol/l. (2) Rapport Na: Ca. (3)  $\text{Na}^+$  échangeable.

*Tableau 5.* Quantité de l'ion  $\text{Na}^+$  échangeable dans un système de bentonite-solution de NaCl rapportée au changement de la concentration en bentonite de la suspension.  $I = \text{constante} = 0,01$  mol/l. (1) Moyenne du rapport Na: Ca dans la solution équilibrée. (2) Rapport bentonite-solution. (3)  $\text{Na}^+$  échangeable.

*Tableau 6.* Changement de la quantité de l'ion  $\text{Na}^+$  échangeable dans des systèmes bentonite-solution de NaCl à diverses concentrations de bentonite et intensités ioniques. (1) Rapport bentonite-solution. (2) Moyenne du rapport Na: Ca dans la solution équilibrée. (3) Intensité ionique mol/l. (4)  $\text{Na}^+$  échangeable.

*Tableau 7.* Quantité de l'ion  $\text{Na}^+$  dans des systèmes bentonite-sulfate de sodium. Rapport bentonite-solution 1: 100. (1) Intensité ionique mol/l. (2) Moyenne du rapport Na: Ca dans la solution équilibrée. (3)  $\text{Na}^+$  échangeable.

*Fig. 1.* Installation expérimentale pour la préparation de la solution en équilibre des suspensions des sols. 1. Bouchon en plexi. 2. Adhésion par un anneau en caoutchouc. 3. Membrane dialysante. 4. 5 ml de solution en équilibre. 5. 50 ml de suspension. 6. Flacon en matière plastique. 7. Bouchon en plexi.

*Fig. 2.* Dépendance du coefficient de sélectivité de Vanselow exprimée en fraction moléculaire du sodium-échangeable, d'après l'analyse de suspensions de bentonite préparées avec des solutions de chlorure de sodium de diverses concentrations. Proportion bentonite-solution 1: 100.

*Fig. 3.* Dépendance du coefficient de sélectivité de Vanselow exprimée en fraction moléculaire du sodium échangeable, dans des suspensions bentonite — 0,01 mol/l de chlorure de sodium, et, respectivement de sulfate de sodium.

## Изучение обменной адсорбции ионов кальция-натрия с особым учетом особенностей засоленных почв

### I. Изучение в равновесных системах бентонит-раствор хлористого натрия и бентонит-раствор сернокислого натрия

К. ДАРАБ и М. РЕДЛИ

Государственный институт по контролю за качеством почв и сельскохозяйственных продуктов и Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии А. Н. Венгрии, Будапешт

#### Резюме

1. С точки зрения процессов засоления особенно важным является насыщение поглощающего комплекса почвы ионами натрия и обмен ионов натрия с многовалентными катионами почвы, в первую очередь с ионами кальция.

2. Исследования проводились в равновесных системах бентонит-раствор хлористого натрия, а также бентонит-раствор сернокислого натрия. В суспензии определяли влияние ионной силы и концентрации твердой фазы на величину адсорбции иона натрия.

Из полученных результатов рассчитали при постоянной ионной силе изменение коэффициента селективности в зависимости от степени насыщенности адсорбента ионами натрия. Значения коэффициента селективности на основании опытных данных рассчитали по уравнению Ванселова, принимая во внимание величины коэффициентов активности, находящихся в растворе ионов, при данной ионной силе.

3. На основании проведенных исследований можно установить, что, основным в отношении ионов натрия и кальция является различие валентности ионов принимающих участие в обменных реакциях и отсюда различная степень их адсорбции.

Для измеримой адсорбции ионов натрия во всех случаях было необходимым, чтобы в растворе ионы натрия всегда находились бы в избытке. Величина адсорбции ионов натрия при постоянной концентрации бентонита и постоянном соотношении концентраций ионов кальция и натрия, находящихся в растворе, изменялись с увеличением ионной силы раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой, таким образом, что при увеличении ионной силы соотношение поглощения сдвигалось в пользу ионов натрия.

4. Изменялось соотношение обменных ионов натрия и кальция в зависимости от концентрации суспензии бентонита. Как правило, чем разбавленнее была суспензия, тем в большей степени возрастало соотношение обменных ионов натрия и кальция, то есть, обменное равновесие с уменьшением концентрации бентонита смещалось в сторону поглощения ионов натрия. Опыты показывают, что эффект валентности и его изменения зависят от емкости поглощения твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором данного объема, или от количественного соотношения обменных катионов адсорбированных на поверхности внутри системы и ионами, находящимися в растворе. Этот эффект со стороны адсорбента в основном совпадает с изменением эффекта валентности, если концентрация внешнего электролита возрастает, то есть, снижение количества адсорбента и при этом снижение поверхностного потенциала, находящегося в равновесии с раствором внешнего электролита, приводит к такому снижению эффекта валентности, как и возрастание концентрации раствора внешнего электролита, если один и тот же адсорбент применяется в снижающихся концентрациях.

5. Измеренная в системе бентонит-раствор хлористого натрия величина коэффициента селективности изменяется с изменением ионной силы раствора. Величина коэффициента селективности по Ванселову, при прочих подобных условиях, с уменьшением ионной силы раствора возрастает, обозначая то, что система со снижением ионной силы раствора приближается к идеальному состоянию.

6. Величина коэффициента селективности, в случае одинаковых ионных сил, при увеличении молярного соотношения ионов натрия в начале немного изменяется, затем, при определенной величине насыщенности адсорбента ионами натрия, внезапно возрастает. Чем ниже была концентрация раствора внешнего электролита, тем при более низкой насыщенности ионами натрия следовало возрастание селективности адсорбента в отношении ионов натрия.

7. Сравнивая данные, полученные при исследовании в системах бентонит-раствор хлористого натрия и бентонит-раствор сернокислого натрия, можно сказать, что величина поглощения обменного натрия в незначительной степени зависит от качества анионов (в случае хлоридов и сульфатов). Как правило, при малой ионной силе жидкой фазы в системе связывалось с ионами натрия больше хлоридных анионов, при более значитель-

ной ионной силе — сульфатных анионов. В системе бентонит-раствор сернокислого натрия величина коэффициента селективности низкая в случае насыщенности ионами натрия и приближается к значению полученному в системе бентонит-раствор хлористого натрия. С увеличением насыщенности ионами натрия в системе бентонит-раствор сернокислого натрия коэффициент селективности возрастал в значительной степени и превышал значение коэффициента, полученного в системе бентонит-раствор хлористого натрия.

8. Вышеуказанные зависимости имеют большое влияние в образовании условий засоления. Для образования засоленных почв во всех случаях необходимо, чтобы почвенный раствор содержал относительно большое количество ионов натрия. Возрастание содержания воднорастворимых солей в почве и вместе с этим возрастание ионных сил почвенного раствора способствует адсорбции ионов натрия в почве, особенно если принимаем во внимание тот факт, что увеличение содержания солей в почве во многих случаях проходит совместно с увеличением относительного содержания натриевых солей.

При достижении определенной насыщенности ионами натрия необходимо считаться и с возрастанием коэффициента селективности адсорбента.

При выщелачивании снижение содержания растворимого натрия в почве и вместе с этим снижение ионных сил почвенного раствора способствует высвобождению ионов обменного натрия и замещение их ионами кальция. Этому факту противодействует то, что со снижением концентрации жидкой фазы возрастает набухание адсорбента и вместе с этим селективность его на ионы натрия.

*Табл. 1.* Ёмкость поглощения и состав обменных катионов бентонита из Иштенмезе (модельное вещество).

*Табл. 2.* Общий химический анализ бентонита из Иштенмезе. (1) Влажность воздушносухого бентонита в %. (2) Потеря от прокаливания.

*Табл. 3.* Количество ионов обменного натрия в системе бентонит-хлористый натрий. Соотношение бентонит-раствор 1:100. (1) Ионная сила в мол/л. (2) Соотношение натрия и кальция в равновесном растворе. (3) Обменный натрий.

*Табл. 4.* Изменение рН жидкой фазы с изменением насыщенности ионами натрия в системе бентонит-хлористый натрий. (1) Ионная сила в мол/л. (2) Соотношение натрия и кальция. (3) Обменный натрий.

*Табл. 5.* Количество ионов обменного натрия в системе бентонит-раствор хлористого натрия в зависимости от изменения концентрации суспензии бентонита.  $I = \text{постоянная} = 0,01$  мол/л. (1) Среднее соотношение натрия: кальция в равновесном растворе. (2) Соотношение бентонит-раствор. (3) Ионы обменного натрия.

*Табл. 6.* Изменение количества ионов обменного натрия в системе бентонит-раствор хлористого натрия с изменением концентрации бентонита и ионных сил. (1) Соотношение бентонит-раствор. (2) Среднее соотношение ионов натрия и кальция в равновесном растворе. (3) Ионные силы в мол/л. (4) Ионы обменного натрия.

*Табл. 7.* Содержание ионов обменного натрия в системе бентонит-раствор сернокислого натрия. Соотношение бентонит-раствор 1:100. (1) Ионные силы в мол/л. (2) Соотношение ионов натрия и кальция в равновесном растворе. (3) Ионы обменного натрия.

*Рис. 1.* Опытная установка для получения равновесных растворов почвенной суспензии путем диализа. 1. Плекси-пробка. 2. Резиновый кольцевой зажим. 3. Пленка диализатор. 4. 5 мл равновесного раствора. 5. 50 мл суспензии. 6. Колба из синтетического материала. 7. Плекси-пробка.

*Рис. 2.* Зависимость коэффициента селективности по Ванселову от молярного соотношения ионов обменного натрия из анализа суспензий бентонита, приготовленной из раствора хлористого натрия различной концентрации. Соотношение бентонит — раствор 1:100.

*Рис. 3.* Зависимость коэффициента селективности Ванселова от молярного соотношения ионов обменного натрия в суспензии бентонит — хлористый натрий ионной силой 0,01 мол/л или раствор сернокислого натрия.