

## Amorf oxidok bórmegekötése

METWALLY, A. I., EL-DAMATY, A. H. és YOUSRY, M.

*Ain Shams Egyetem, Mezőgazdasági Kar, Kairó (E. A. K.)*

A bór talajban történő megkötődésével kapcsolatos irodalomból számos talajtulajdonság ismeretes, amely a bór megkötődését és kioldását befolyásolja. Ezek közül a pH (METWALLY [6], OKAZAKI és CHAO [7]), a szerves anyag (PARKS és WHITE [9]), a szeszquioxidok (METWALLY [6], SIMS és BINGHAM [11, 12]), a szilikát agyagok (HATCHER és BOWER [4], SIMS és BINGHAM [10]), valamint a kicserélődési komplexumban levő kationok (PARKS és WHITE [9], METWALLY [6], EL-DAMATY et al. [2]) a legfontosabbak. Néhol bórhiányt figyeltek meg lateriteknél és podzol talajoknál, amelyeket viszonylag nagy vas- és alumínium-szeszquioxidtartalom jellemez. Ezek az oxidok jelentős mennyiségű foszfátot képesek megkötni és hasonlóan viselkednek a bórral szemben is.

Ennek a tanulmánynak az a célja, hogy feltárja az amorf oxidok szerepét a bór megkötésében és magyarázatot adjon a megkötés folyamatára. A tanulmányban egyrészt a bórkoncentráció, másrészt a pH hatását vizsgáljuk az egyes amorf oxidok bórmegekötésére.

### Anyagok és módszerek

#### *Vas- és alumínium-hidroxid szuszpenzió készítése*

Az alumínium-hidroxid szuszpenziót  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  desztillált vízben történő feloldásával, 1 literes polietilén edényben készítettük, cseppenként cc.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -t adtunk hozzá folyamatos keverés közben, míg a feleslegbe került  $\text{NH}_3$  szaga nem érződött. A szuszpenziót állni hagytuk, majd a felülúszót elöntöttük. Ezt a lépést addig ismételtük, míg a szuszpenziót a klorid nyomoktól tisztára nem mostuk. Ugyanezt az eljárást alkalmaztuk a vas-hidroxid készítésénél is, ekkor viszont  $\text{FeCl}_3$ -ból indultunk ki. A szuszpenziót ezután átöntöttük 1 literes edénybe és 2–3 órán keresztül rázattuk, ekkor 20 ml-t kivettünk, 50 °C-on megszáritottuk és meghatároztuk belőle a szuszpenzió töménységét.

#### *A szilikagél szuszpenzió készítése*

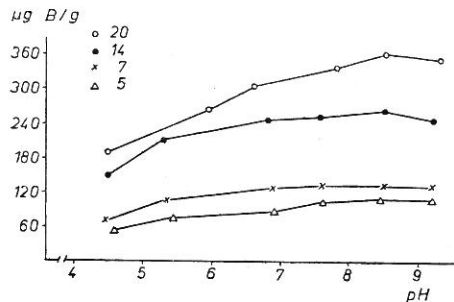
Három g-os adagokban kimért, a kromatográfiában használt szilikagélt 1 literes polietilén edényben, desztillált vízben szuszpendáltunk úgy, hogy 1 : 10 arányú szuszpenziót nyertünk. A homogenitás növelése érdekében a szuszpenziót minden adag hozzáadása után 1 órán keresztül rázattuk, majd végül 20 ml-t kivettünk, 50 °C-on megszáritottuk és meghatároztuk belőle a szuszpenzió töménységét.

### Bóradszorbcio $Al(OH)_3$ -on, $Fe(OH)_3$ -on és szilikagélen

A szuszpenziók 20–20 ml-ét 0,1 n HCl, 0,1 n NaOH vagy  $Ca(OH)_2$  szuszpenzió segítségével 4,0–9,0 pH-ra állítottuk be. 60 ml-es zárható poli-etilén centrifugacsövekbe minden mintához bórsavat adtunk úgy, hogy a B koncentráció 5, 10, 15, 20, 40, 100, 200, ill. 400 ppm lett. Az oldatokat 2 órán keresztül rázattuk, centrifugáltuk és a bört a tiszta felülúszóból meghatároztuk a karminvörös módszer segítségével. A bóradszorbciót az egyensúly előtti és utáni bórkoncentrációk különbségéből kaptuk meg.

### Eredmények és megbeszélésük

Az 1. ábra a pH hatását mutatja a vas-hidroxid szuszpenzió B megkötésére, 5–20 ppm B koncentráció mellett. Jól látható, hogy a megkötött bór mennyisége a pH 4,5–8,5-ig történt növelésekor nőtt, a pH további emelésével azonban egy kissé csökkent. Az eredményekből azt is láthatjuk, hogy a megkötött bór mennyisége majdnem megkétszereződött a fenti pH intervallumban, minden vizsgált bórkoncentráció esetén, míg a 8,5 pH feletti csökkenés 9,3 pH-ig nem haladta meg a 10%-ot.

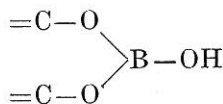


I. ábra

A pH hatása a  $Fe(OH)_3$  szuszpenzió bór megkötésére különböző kiindulási bórkoncentrációknál

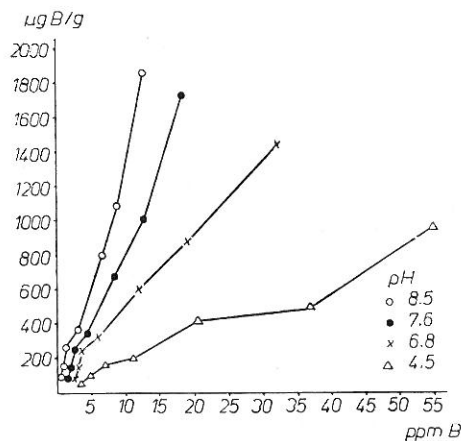
A 2. ábráról világosan láthatjuk, hogy a vas-hidroxid szuszpenzió bór megkötését a pH befolyásolta legfőképpen, így 12 ppm egyensúlyi bórkoncentráció esetén pH 4,0-nál 190  $\mu\text{g/g}$ , pH 6,8-nél 598  $\mu\text{g/g}$  és pH 8,5-nél 1853  $\mu\text{g/g}$  bór kötődött meg; a különböző pH értékeknél mért különbségek nagyobb egyensúlyi bórkoncentrációnál még inkább megnövekedtek. Az eredményekből azt láthatjuk, hogy a bór nagymértékben képes megkötődni a vas-hidroxid szuszpenzió már kis bórkoncentráció esetén is. Ezt bizonyítja az a tény, hogy az 5 ppm B koncentrációjú oldathól a bór majdnem 100%-a megkötődött pH 8,5-nél és afölött. METWALLY [6] különböző agyagásványoknál és talajoknál is hasonló képet kapott a bór megkötődésére növekvő pH esetén. A megkötődésnek ez a képe azzal magyarázható, hogy a bór a vizsgált pH és bórkoncentrációk esetében különböző megjelenési formákban van jelen, savas közegben a bórsav a domináló alak, a pH növekedtével pedig egyre inkább

a borátionok kerülnek túlsúlyba. Ebből az következik, hogy kis pH esetén valószínűleg főleg a bórsavmolekulák adszorbcója, míg nagyobb pH-nál pedig a borát és hidroxidionok cseréje okozza a bór megkötődését. A pH 8,5 feletti enyhe csökkenés a megnövekedett mennyiségű OH ion és a borátionok közötti versengésből, az OH ionok visszaszoruló disszociációjából fakad. A bórnak a fentiekben tapasztalt erős megkötődését a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  szuszpenzió nem magyarázhatjuk — még alacsony pH esetében sem — a bórsav molekulák egyszerű fizikai adszorbcójával. A bórsavnak a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -on történő megkötődésére, az utóbbi vegyülettel létrejövő esetleges kapcsolatára hadd szolgáljon példaként az alábbi reakció, amely az orto-dihidroxil-benzol és a bórsav, ill. egy alfa-hidroxil alifás sav és a bórsav között létrejöhet és gyűrűs vegyületet képezhet:



Összehasonlítva a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  szuszpenzió bór megkötő képességét kis (3 ppm körüli) B koncentrációnál különböző talajok (EL-DAMATY et al. [2]) és agyagok megkötő képességével (1. táblázat), azt tapasztalhatjuk, hogy ha a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  által megkötött bór mennyisége 100%, akkor a meszes talaj csak 1%-ot, a Ca-telített öntéstalajok 1–4%-ot, a Na-telített öntéstalajok 4–6%-ot, a Ca-telített agyagásványok 0,8–3%-ot, a Na-telített agyagásványok pedig 3–8%-ot kötöttek meg.

A vas-hidroxid szuszpenzió bóradszorbcóját kis pH-nál le lehet írni a Langmuir-izotermával, de nagy pH és nagy bórkoncentráció esetében túl nagy az izotermától való eltérés (3. ábra). A fenti görbék lineáris szakaszából kiszámítva a Langmuir-állandókat, azt tapasztaltuk, hogy mind a maximális adszorbciónak képesség (b), mind a bór megkötés energiája (k) a pH növelésével



2. ábra

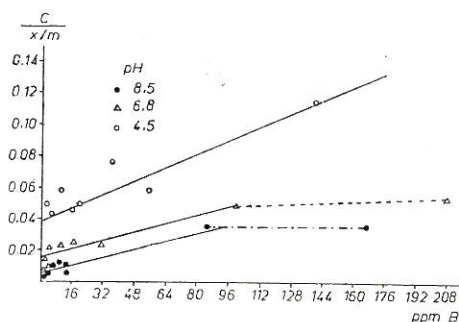
A  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  szuszpenzió által megkötött bór mennyisége különböző egyensúlyi bórkoncentrációk és pH-értékek függvényében

1. táblázat

Különböző agyagásványok, talajok és a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  szuszpenzió bórmegekötő képessége közötti különbségek

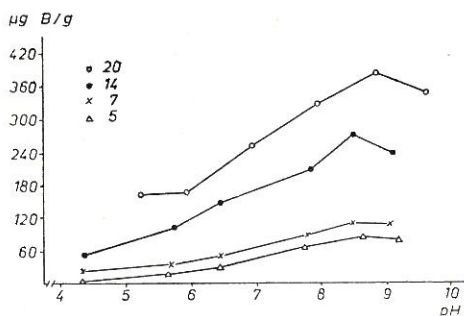
(1) Anyag	(2) C, egyensúlyi bórkoncentráció, ppm	(3) Megkötött bór $\mu\text{g/g}$	(4) Relatív B meg- kötő képesség, a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ meg- kötésének %-ban
a) 1. meszes talaj	3,18	4,1	1,2
2. meszes talaj	3,10	4,0	1,1
3. meszes talaj	3,22	3,9	1,1
b) 4. Ca-öntéstalaj	3,08	4,6	1,3
5. Ca-öntéstalaj	3,54	12,3	3,4
6. Ca-öntéstalaj	3,12	14,4	4,0
c) 4. Na-öntéstalaj	3,14	14,3	4,0
5. Na-öntéstalaj	3,12	14,4	4,0
6. Na-öntéstalaj	3,50	22,9	6,4
Ca-kaolinit	3,46	2,7	0,8
Ca-vermikulit	2,64	6,8	1,9
Ca-bentonit	2,99	10,1	2,8
Na-kaolinit	3,40	13,0	3,6
Na-vermikulit	3,00	15,0	4,2
Na-bentonit	2,95	30,5	8,4
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ pH 8,5-nél	3,04	358,2	100,0

szintén növekedett. A  $k$  értéke pH 4,5-nél 0,0146, pH 6,8-nél 0,040, pH 8,5-nél pedig 0,0625 volt, tehát sokkal nagyobbak, mint amilyen értékeket talajokra, agyagásványokra (EL-DAMATY et al. [2]) és különböző más amorf oxidokra — mint a szilikagél és az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — kaptunk. Ez a megállapítás különösképpen a semlegesnél nagyobb pH esetén igaz. A korábban említetthez hasonló elté-



3. ábra

A  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  szuszpenzió bórmegekötésének ábrázolása a Langmuir adszorpciós izotermával, különböző egyensúlyi bórkoncentráció értékeknél

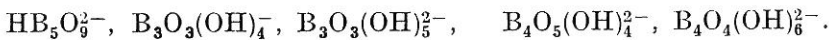


4. ábra

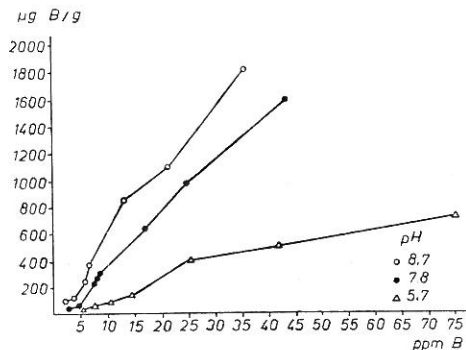
A pH hatása az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió bórmegekötésére különböző bórkoncentrációknál

réseket tapasztaltak a Langmuir-izotermától BIGGAR és FIREMAN [1], akik Aiken talajokkal dolgoztak és megállapították róluk, hogy viszonylag nagy a vas-oxidtartalmuk és jelentős a bórmegekötő képességük.

Azt a következtetést vonták le, hogy valószínűleg másképpen történik a bórmegekötés folyamata nagy bórkoncentráció esetén. Ilyen körülmények között a Langmuir-görbétől való eltérést poliborátionok képződésével lehet magyarázni. INGBI et al. [5] és GOULDEN [3] a következő típusú poliborát-molekulák, illetve ionok létezéséről bizonyosodtak meg:

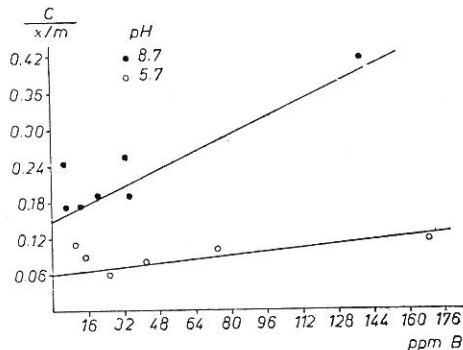


A vas-hidroxid szuszpenzióra nyert eredményeket az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió esetében is megvizsgáltuk (4. ábra). Az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió általában kevesebb bórt kötött meg, mint a vas-hidroxid, kis pH esetén pedig különösen



5. ábra

Az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió által megkötött bór mennyisége különböző egyensúlyi bórkoncentrációk függvényében



6. ábra

Az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió bórmegekötésének ábrázolása a Langmuir adszorpciós izotermával, különböző egyensúlyi bórkoncentráció értékeknél

keveset. A pH növekedése az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió esetében sokkal nagyobb mértékben megnövelte a megkötött bór mennyiségét, mint a vas-hidroxidnál. Így például míg 5 ppm kiindulási B koncentrációnál az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pH 4,4-nél nem kötött meg bórt (4. ábra), addig a vas-hidroxid több mint az 50%-át megkötötte az adott bórnak. pH 8,5-nél és fölötte a vas-hidroxid szuszpenzió gyakorlatilag az összes hozzáadott bórt megkötötte, az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió pedig csak alig 50%-át. Az 5. ábra az egyensúlyi bórkoncentráció és az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió bórmegekötése közötti kapcsolatot mutatja be különböző pH értéknél. Az 5. és a 2. ábrát összevetve azt láthatjuk, hogy a bór sokkal inkább megkötődik a vas-hidroxidon, mint az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  az összes vizsgált pH és egyensúlyi bórkoncentráció esetében.

A 6. ábra azt mutatja, hogy az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió bórmegekötése leírható a Langmuir-adszorpciós izotermával kis (pH 5,7) és nagy (pH 8,7) pH esetén egyaránt. A Langmuir-izotermától nagyon kis bórkoncentrációnál

2. táblázat

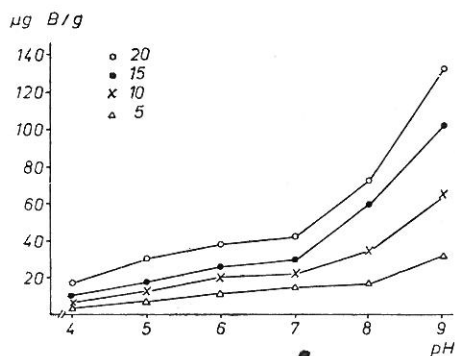
A pH hatása a szilikagél, valamint az alumínium- és vas-hidroxid szuszpenzió bőrmegkötő-képességére

(1) Anyag	pH	(2) Egyensúlyi B-koncentráció, ppm	(3) Megkötött Bőr μg/g
a) Szilikagél	4,0	4,57	4,0
	5,0	4,22	7,4
	7,0	3,32	15,0
	9,0	4,26	101,9
Al(OH) <sub>3</sub>	4,4	5,00	0,0
	5,7	4,55	14,5
	6,5	4,16	29,0
	9,1	3,86	100,4
Fe(OH) <sub>3</sub>	4,4	3,39	70,8
	5,3	3,56	212,3
	6,6	5,60	304,1
	9,3	3,40	350,6

mutatkozó eltérésben a bőr kisebb kötődési hajlama tükröződik az Al(OH)<sub>3</sub>-hoz — a Fe(OH)<sub>3</sub>-hoz képest. A bőr kötődési energiája (k) kisebb pH-nál (5,7) kisebb, (0,0073 ml/μg), míg nagyobb pH-nál (8,7) nagyobb (0,0118 ml/μg) volt.

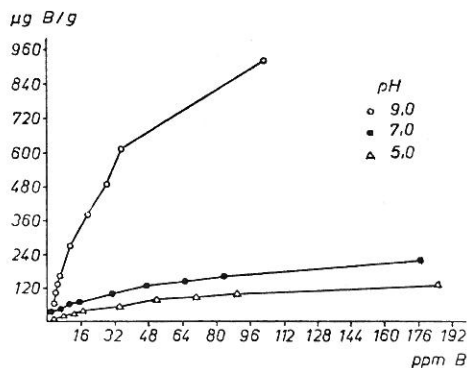
#### Amorf szilikagél bőrmegkötése

A 7. ábrán látható eredmények azt mutatják, hogy az amorf szilikagélen megkötött Bőr mennyisége folyamatosan nőtt a pH emelkedésével és majdnem megkettőződött pH 8,0 és 9,0 között. A pH hatását a bőrmegkötésre jobban láthatjuk, ha az egyensúlyi B koncentráció függvényében vizsgáljuk. Jól látható, hogy a B megkötés pH 7,0-nál nagyon kicsi és csak nagyobb pH értéknél



7. ábra

A pH hatása a szilikagél bőrmegkötésére különböző kiindulási Borkoncentrációknál



8. ábra

A szilikagél által megkötött Bőr mennyisége különböző egyensúlyi Borkoncentrációk függvényében

3. táblázat

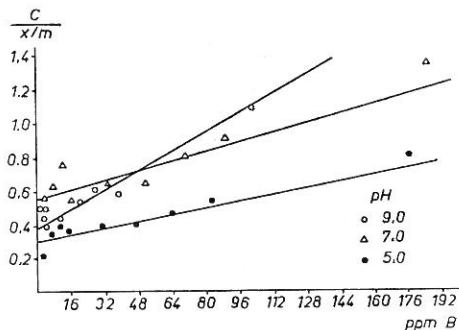
A Ca szerepe a szilikagél bórmegekötésénél különböző pH és kiindulási bórkoncentráció esetén

pH	(1) Kiindulási bórkoncentráció, ppm	(2) Megkötött bór μg/g		(5) Deszorbeálódott bór μg/g	
		(3) + Kalcium <sup>a</sup>	(4) - Kalcium <sup>a,b</sup>	(6) deszt. vízzel	0,02 m CaCl <sub>2</sub> -dal
7,0	5	18,5	15,0	12,4	14,8
7,0	100	166,4	156,7	53,9	59,2
8,0	5	26,1	17,0	7,7	8,6
8,0	100	302,7	192,8	55,7	59,9
9,0	5	41,7	32,3	8,2	9,7
9,0	100	683,0	612,0	86,0	110,6

\* A pH-t Ca(OH)<sub>2</sub> szuszpenzióval állítottuk be.

\*\* A pH-t KOH-dal állítottuk be.

válik jelentőssé. A szilikagél fenti viselkedése elüt a Fe(OH)<sub>3</sub> és Al(OH)<sub>3</sub> szuszpenzió viselkedésétől, amelyeknél a B megkötés 10%-kal csökkent pH 8,5 felett. A szilikagél pH növelésével előálló bórmegekötés növekedése összefügg a szuszpenziós állapot kialakulásával. Ha a pH-t fokozatosan növeljük, akkor a szilikagél felülete is egyre inkább megnövekedik, és végül az egész zselatinszerűvé válik pH 8,0 és 9,0 között. A bórsavmolekula, ill. a borátion OH csoportja és a SiO csoport között a fenti változással egyidőben egyre nagyobb valószínűséggel vesznek részt H kötések a megkötés folyamatában. A szilikagél bórmegekötő képessége jelentősen kisebb, mint a vas- és alumínium-hidroxidé, általában az összes vizsgált pH esetében (2. táblázat). pH 9,0-nél 4,26 ppm egyensúlyi bórkoncentrációnál azonban a szilikagél 101,8 μg B/g-ot kötött meg, az Al(OH)<sub>3</sub> pedig csak 100,4 μg B/g-ot, 3,86 ppm B kon-



9. ábra

A szilikagél bórmegekötésének ábrázolása a Langmuir adszorpciós izotermával különböző egyensúlyi bórkoncentráció értékeknél



centrációnál. Ez azt mutatja, hogy a szilikagél nagy pH-nál, így például az alkalikus talajok esetében is, képes jelentős mennyiségű bórt megkötni. Érdekes megjegyezni, hogy az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  szuszpenzió pH 4,4-nél semennyi bórt sem kötött meg az 5,0 ppm B koncentrációjú oldatból, a szilikagél sokkal kisebb felületével, pH 4,0-nél 4,0  $\mu\text{g/g}$  bórt kötött meg a fenti koncentrációjú oldatból. Ez a tény is növeli annak bizonyosságát, hogy a SiO csoport H kötésen keresztül köti meg a bórt. A szilikagél bóradszorbcója a vizsgált pH-k esetén teljesen leírható a Langmuir adszorpciós izotermával. Ezt az összefüggést mutattuk be a 9. ábrán. A Langmuir-izotermából számított maximális adszorpciós képesség (b) nagymértékben növekszik a pH-val, 5,0 pH-nál 112  $\mu\text{g B/g}$ , pH 9,0-nél pedig már 1333  $\mu\text{g B/g}$  volt. A szilikagél bór-megkötési energiája (k) szintén növekedett 0,015-ről 0,020 ml/ $\mu\text{g}$ -ra pH 5,0 és 9,0 között.

Viszonylag nagy pH esetén az oldhatatlan Ca-bór-szilikát leválását lehet a bór-megkötés egyik okaként felhozni (PARK és SHAW [8]). Megvizsgáltuk ezt a kérdést is, mégpedig úgy, hogy a kovasav szuszpenzió pH-ját egyrészt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal, másrészt KOH-dal állítottuk be 7,0-re, 8,0-re és 9,0-re. A megkötött bór mennyiségét a szokásos módon számítottuk ki. A fenti módon létrehozott különböző pH-jú szilikagél mintákat két részre osztottuk, az egyik részét desztillált vízzel, a másikat pedig 0,02 m  $\text{CaCl}_2$ -dal mostuk. Az eredményeket a 3. táblázat mutatja. Az amorf szilikagélen megkötött bór mennyisége pH 7,0 esetén valamivel nagyobb volt a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -os mintán, pH 8,0 és 9,0-nél a különbség a KOH-dal kezelt mintához képest még inkább megnövekedett. Ugyanezt a képet kaptuk kis és nagy bórkoncentráció esetén (5, ill. 100 ppm B) is. A pH növelésével ugyanis egyre több szilikátion kerül oldatba és így kialakul a lehetőség a Ca-bór-szilikát leválására, természetesen ha Ca és bór is van jelen az oldatban. Amikor a mintákat vízzel és 0,02 m-os  $\text{CaCl}_2$ -dal mostuk, azt tapasztaltuk, hogy a  $\text{CaCl}_2$  csak alig oldott ki több bórt a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal kezelt mintákból, mint a víz. A táblázat adataiból kitűnik, hogy a frissen levált Ca-bór-szilikát még instabil és könnyen disszociál már vízben is.

### Összefoglalás

Az amorf oxidok bór-megkötő képessége sokkal nagyobb volt, mint a talajoké és az agyagásványoké, oly mértékben, hogy a talajok bór-megkötő képessége még kis bórkoncentráció esetén is főleg az amorf oxidoknak és ezek közül is elsősorban a vas-oxidnak tulajdonítható. Az alumínium-hidroxid szuszpenzió bór-megkötése kisebb volt, mint a vas-hidroxidé, a szilikagél pedig még az előbbinél is kevesebb bórt kötött meg. A pH játszotta a főszerepet az amorf oxidok bór-megkötésénél, a pH növelésével nőtt a vas- és alumínium-hidroxid szuszpenzió bór-megkötése egészen pH 8,5-ig, míg a pH további növelése csökkenést okozott a bór megkötésében. A szilikagél esetében a növekedés pH 8,5 fölött is folytatódott pH 9,0-ig, sőt még e fölött is. A molekuláris bór-sav adszorbcója és a borát anionok cseréje hidroxil ionnal a vas- és alumínium-hidroxid szuszpenzióknál, míg a szilikát és borát ionok között létrejövő H kötés a szilikagél esetében játszotta a főszerepet a bór-megkötésben. A maximális adszorpciós képesség és a bór kötődési energiája az összes vizsgált oxidoknál nőtt, ha a pH-t 4,0-ről 8,5-re növeltük. A szilikagél bór-megkötése csak pH 8,0 fölött volt jelentős, viszont Ca ionok jelenlétében a megkötött bór mennyisége megnőtt, valószínűleg a rosszul oldódó Ca-bór-szilikát képződése miatt.



## Irodalom

- [1] BIGGAR, J. W. & FEREMAN, M.: Boron adsorption and release by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **24**, 115. 1960.
- [2] EL-DAMATY, A. H., METWALLY, A. I. & YOURSY, M.: Öntés- és meszes talajok és anyagásványok bórmegekötése. *Agrokémia és Talajtan.* **23**, 71-82. 1974.
- [3] GOULDEN, J. S.: Infra-red spectroscopy of aqueous solutions. *Spectrochim. Acta.* **15**, 661-662. 1959.
- [4] HATCHER, J. T. & BOWER, C. A.: Equilibria and dynamics of boron adsorption by soils. *Soil Sci.* **85**, 319-323. 1958.
- [5] INGRI, et al.: Equilibrium studies of polyanions. II. Polyborates in NaClO<sub>3</sub> medium. *Acta Chim. Scand.* **11**, 1034. 1957.
- [6] METWALLY, A. I.: Boron reactions with clays and soils. Ph. D. Thesis. Univ. California. Berkeley. U.S.A. 1966.
- [7] OKAZAKI, E. & CHAO, T. T.: Boron adsorption and desorption by some Hawaiian soils. *Soil Sci.* **105**, 255-259. 1968.
- [8] PARKS, R. Q. & SHAW, B. T.: Possible mechanism of boron fixation in soils. 1. *Chemical. Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **6**, 219-223. 1942.
- [9] PARKS, W. L. & WHITE, J. L.: Boron retention by clay and humus systems saturated with various cations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **16**, 298-300. 1952.
- [10] SIMS, J. R. & BINGHAM, F. T.: Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials. I. Layer silicates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**, 728-732. 1967.
- [11] SIMS, J. R. & BINGHAM, F. T.: Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials. II. Sesquioxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**, 364-369. 1968.
- [12] SIMS, J. R. & BINGHAM, F. T.: Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials. III. Iron- and aluminium-coated layer silicates and soil materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**, 369-373.

Érkezett: 1973. július 7.

## Boron Retention by Amorphous Oxides

A. I. METWALLY, A. H. EL-DAMATY and M. YOURSY

Soils Department, Faculty of Agriculture, Ain Shams University, Cairo (ARE)

## Summary

The boron retaining capacities of amorphous oxides were drastically higher than those of soils and clays to the extent that boron retention in soils even at very low boron concentrations is believed to be mainly due to such oxides, especially iron-hydroxide. The capacity to retain boron was somewhat less by Al(OH)<sub>3</sub> suspension than by Fe(OH)<sub>3</sub>, and even lower by silica gel. The pH was the main factor affecting boron retention by amorphous oxides. Increasing the pH increased boron retention by Fe- and Al-hydroxides up to pH 8.5, but slightly decreased it with further pH increase (where it continued to increase) up to pH 9.0 and above in the case of silica gel. The molecular adsorption of B(OH)<sub>3</sub>, and the anion exchange of B(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> for the OH groups of the iron and aluminium hydroxide suspensions were believed to be responsible for boron retention by these suspensions, where the hydrogen bonding between the silicate ions and the OH groups of the borate ions is suggested as a mechanism of boron retention by silica gel. The maximum adsorption capacity of boron by all oxides used and the bonding energy of boron to these oxides increased with pH from pH 4.0 to pH 8.5. The role of silica in boron retention seems to be significant only at high pH values above 8.0 and increases in the presence of Ca, probably due to the formation of the slightly soluble Co-boro-silicate.

*Table 1.* Comparison between boron retaining capacity of Fe(OH)<sub>3</sub> suspension and different soils and clays. (1) Materials. a) Calcareous soil. b) Ca-alluvial soil. c) Na-alluvial soil. (2) C at different equilibrium B, ppm. (3) Retained B, µg/g. (4) Relative capacity to retain B as % of Fe(OH)<sub>3</sub> capacity.

*Table 2.* Comparison between retention capacities of amorphous silica gel, Al- and Fe-hydroxide suspensions as influenced by pH. (1) Materials. a) Silica gel. (2) Equilibrium B, ppm. (3) Retained B,  $\mu\text{g/g}$ .

*Table 3.* Effect of calcium on boron retention and release by silica gel at different pH values and initial boron concentrations. (1) Initial boron concentrations, ppm. (2) Boron retained,  $\mu\text{g/g}$ . (3) + Ca, pH was adjusted using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspension. (4) - Ca, pH was adjusted using KOH. (5) Boron desorbed,  $\mu\text{g/g}$ . (6) With distilled water.

*Figure 1.* Effect of boron retention by  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  suspension at different initial boron concentrations.

*Figure 2.* Relationship between boron retention by  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  suspension and boron concentration at different pH values.

*Figure 3.* Langmuir's isotherm of boron adsorption on  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  suspension at different equilibrium boron concentrations.

*Figure 4.* Effect of pH on boron retention by  $\text{Al}(\text{OH})_3$  suspension at different boron concentrations.

*Figure 5.* Boron retention by  $\text{Al}(\text{OH})_3$  suspension at different equilibrium boron concentrations.

*Figure 6.* Langmuir's isotherm of boron adsorption on  $\text{Al}(\text{OH})_3$  suspension at different equilibrium boron concentrations.

*Figure 7.* Effect of pH on boron retention by silica gel at different initial boron concentrations.

*Figure 8.* Boron retained by silica gel at different equilibrium boron concentrations.

*Figure 9.* Langmuir's isotherms of boron adsorption on silica gel at different equilibrium boron concentrations.

## Borfixation der amorphen Oxide

A. L. METWALLY, A. H. EL-DAMATY und M. YOUSRY

Ain Shams Universität, Abteilung für Bodenkunde, Kairo, (ÄAR)

### Zusammenfassung

Die Borfixation der amorphen Oxide war viel bedeutender, als diejenige der Böden und Tonminerale. Deshalb kann die Fixation des Bors bei Böden auch bei geringeren Borkonzentrationen hauptsächlich den amorphen Oxiden, und vor allem dem Eisenoxid zugeschrieben werden. Die Aluminiumhydroxid-Suspension adsorbierte weniger Bor, als die Eisenhydroxid-Suspension, der Silicagel aber noch weniger, als die ersteren. Bei der Borfixation der amorphen Oxide spielte das pH eine bedeutende Rolle, mit dem Anstieg des pH-Wertes bis 8,5 nahm die Boradsorption der Aluminium- und Eisenhydroxid-Suspension zu. Ein weiterer Anstieg des pH-Wertes resultierte in einer Abnahme der Borfixation. Im Falle von Silicagel stieg die Boradsorptionsfähigkeit bis  $\text{pH} = 9,0$ , in einigen Fällen sogar über diesen pH-Wert an. In der Bindung des Bors spielte im Falle des Eisen- und Aluminiumhydroxids die Adsorption der molekularen Borsäure und der Austausch der Borat-Anionen gegen Hydroxyl-Ionen, im Falle von Silicagel die zwischen den Silikat- und Borat-Ionen entstehende H-Bindung eine wesentliche Rolle. Die maximale Adsorptionsfähigkeit und die Bindungsenergie des Bors erhöhte sich mit dem Anstieg des pH-Wertes von 4,0 bis 8,5 bei allen untersuchten Oxiden. Die Boradsorption von Silicagel war nur über  $\text{pH} = 8,0$  bedeutend, in Gegenwart von Ca-Ionen nahm sie aber zu, wahrscheinlich wegen der Bildung eines schwerlöslichen Ca-B-Silikates.

*Tab. 1.* Unterschiede in der Boradsorptionsfähigkeit verschiedener Tonminerale, Böden und der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Suspension. (1) Material. (2) C, Gleichgewichtsborkonzentration, ppm. (3) Adsorbiertes Bor,  $\mu\text{g/g}$ . (4) Relative Boradsorptionsfähigkeit, als Prozent der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Adsorption. a) Kalkhaltiger Boden. b) Ca-Alluvialboden. c) Na-Alluvialboden.

*Tab. 2.* Einfluss des pH-Wertes auf die Boradsorptionsfähigkeit des Silicagels, sowie der Aluminium- und Eisenhydroxid-Suspensionen. (1) Material. (2) Gleichgewichtskonzentration des Bors, ppm. (3) Adsorbiertes Bor,  $\mu\text{g/g}$ . a) Silicagel.

*Tab. 3.* Rolle des Ca in der Boradsorption des Silicagels bei verschiedenen pH-Werten und Ausgangskonzentrationen des Bors. (1) Ausgangskonzentration des Bors,

ppm. (2) Adsorbiertes Bor,  $\mu\text{g/g}$ . (3) + Ca — pH mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension eingestellt. (4) — Ca — pH mit KOH eingestellt. (5) Desorbiertes Bor,  $\mu\text{g/g}$ . (6) Mit Destilliertem Wasser.

*Abb. 1.* Einfluss des pH-Wertes auf die Boradsorption der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Suspension bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des Bors.

*Abb. 2.* Menge des durch die  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Suspension adsorbierten Bors bei verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen und pH-Werten.

*Abb. 3.* Boradsorption der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Suspension veranschaulicht mit der Langmuir-Isotherme, bei verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen des Bors.

*Abb. 4.* Einfluss des pH-Wertes auf die Boradsorption der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension bei verschiedenen Borkonzentrationen.

*Abb. 5.* Menge des durch die  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension adsorbierten Bors bei verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen des Bors.

*Abb. 6.* Boradsorption der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension veranschaulicht mit der Langmuir-Isotherme, bei verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen des Bors.

*Abb. 7.* Einfluss des pH-Wertes auf die Boradsorption des Silicagels bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des Bors.

*Abb. 8.* Menge des durch das Silicagel adsorbierten Bors bei verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen des Bors.

*Abb. 9.* Boradsorption des Silicagels veranschaulicht mit der Langmuir-Isotherme, bei verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen des Bors.

## Адсорбция бора аморфными оксидами

А. И. МЕГВАЛЛИ, А. Х. ЭЛ-ДАМАТИ, и М. ЮСРИ

Университет Анн Шамс, Сельскохозяйственный факультет, Кафедра почвоведения, г. Каир  
(А. Р. Е.)

### Резюме

Адсорбция бора аморфными оксидами была гораздо выше, чем почвами и глинистыми минералами. Способность почвы адсорбировать бор, находящийся даже в незначительных концентрациях обусловлена наличием в ней аморфных оксидов в первую очередь оксидов железа. Адсорбция бора в суспензии гидроксилов алюминия была меньше, чем в суспензии гидроксида железа, а силикагель связал еще меньшее количество бора. Реакция среды играла большую роль в связывании бора аморфными оксидами, с увеличением pH до 8,5 возрастала и адсорбция бора в суспензии гидроксида железа и алюминия, дальнейшее увеличение pH привело к снижению адсорбции бора. В случае силикагеля связывание бора происходило и при pH выше 9,0. В суспензии гидроксида алюминия и железа большую роль в адсорбции бора играла молекулярная адсорбция борной кислоты и обмен ионов бората с гидроксильными ионами, в то время как в случае силикагеля — водородная связь, возникающая между силикатами и боратами. Максимальная адсорбционная способность и энергия связывания бора у всех изученных оксидов возрастала, если значение pH увеличивали с 4 до 8,5. Адсорбция бора силикагелями была значительной только при pH выше 8,0, но в присутствии ионов кальция связывание бора возрастало, по всей вероятности, в результате образования слабо растворимого Са-бор-силиката.

*Табл. 1.* Различия между связыванием бора различными глинистыми минералами, почвами и суспензией гидроксида железа. (1) Материал. (2) С, равновесная концентрация бора в мг/кг. (3) Адсорбированный бор,  $\mu\text{g/g}$ . (4) Относительная способность к связыванию бора в процентах от связывания его гидроокисью железа. а) известковая почва. б) Са-аллювиальная почва. в) Na-аллювиальная почва.

*Табл. 2.* Влияние реакции среды на связывание бора силикагелем, а также гидроокисью железа и алюминия. (1) Материал. (2) Равновесная концентрация бора, мг/кг. (3) Связанный бор,  $\mu\text{g/g}$ . а) силикагель.

*Табл. 3.* Роль ионов кальция в связывании бора силикагелем при различных pH и начальных концентрациях бора. (1) Начальная концентрация бора в мг/кг. (2) Адсорбированный бор,  $\mu\text{g/g}$ . (3) + Ca — реакция среды была установлена суспензией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . (4) — Ca — реакция среды была установлена суспензией KOH. (5) Десорбированный бор  $\mu\text{g/g}$ . (6) Дистиллированной водой.

*Рис. 1.* Влияние pH на адсорбцию бора суспензией гидроокиси железа при различных начальных концентрациях бора.

*Рис. 2.* Количество бора связанного суспензией гидроокиси железа в зависимости от различных равновесных концентраций бора и значений pH.

*Рис. 3.* Изображение связывания бора суспензией гидроокиси железа при помощи адсорбционной изотермы Лангмюра, при различных значениях равновесных концентраций бора.

*Рис. 4.* Влияние pH на адсорбцию бора суспензией гидроокиси алюминия при различных концентрациях бора.

*Рис. 5.* Количество бора связанного суспензией гидроокиси алюминия в зависимости от различных равновесных концентраций бора.

*Рис. 6.* Изображение связывания бора суспензией гидроокиси алюминия при помощи адсорбционной изотермы Лангмюра при различных равновесных концентрациях бора.

*Рис. 7.* Влияние pH на связывание бора силикагелем при различных начальных концентрациях бора.

*Рис. 8.* Количество бора связанного силикагелем в зависимости от равновесной концентрации бора.

*Рис. 9.* Изображение связывания бора силикагелем при помощи адсорбционной изотермы Лангмюра при различных равновесных концентрациях бора.