

Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talaj-oldat rendszerekben radioindikáció alkalmazásával

II. Az ioncserével megkötött és a specifikusan adszorbeált Na-ionok mennyiségi értékelése kis Na-koncentrációk esetén

KÓNYA JÓZSEF és FILEP GYÖRGY

KLTE Izotóp Laboratóriuma és Agrártudományi Egyetem, Debrecen

Előző közleményünkben [3] a Na—Ca és Na—Mg ioncsere folyamatok energetikai viszonyait tanulmányoztuk. Vizsgálatainknál, mind a különböző hőmérsékletre vonatkozó (Langmuir-típusú) adszorpciós izotermák, mind a cserefolyamatok adszorpciós energiájára jellemző K^0 paraméterek hőmérsékletfüggése, indokoltá tette azt a feltételezést, hogy a Na-ionok nemcsak a felületen levő Ca^{2+} lecserélésével, hanem más típusú heterogén reakció révén is megkötődhetnek a kolloidokon.

A Na-ionok specifikus megkötéséről már mások [4, 6] is említést tettek, a korábbi megközelítések azonban a részfolyamatok mélyebb értelmezését és kvantitatív elkülönítését nem teszik lehetővé.

Jelen munkánkban egyrészt a Na—Ca ioncsere és a Na-adszorpció egymás melletti lejátszódását kívántuk bizonyítani, másrészt a két folyamat mennyiségi értékelésének elméleti alapjait kíséreltük meg tisztázni.

Vizsgálati anyag és módszer

Modellanyagként a korábban [3] ismertetett (Ca-formára alakított) kötött réti öntéstalajt használtuk. A talaj-oldat rendszer egyensúlyi viselkedését ez esetben *különböző Ca-koncentrációjú oldatok jelenlétében* tanulmányoztuk.

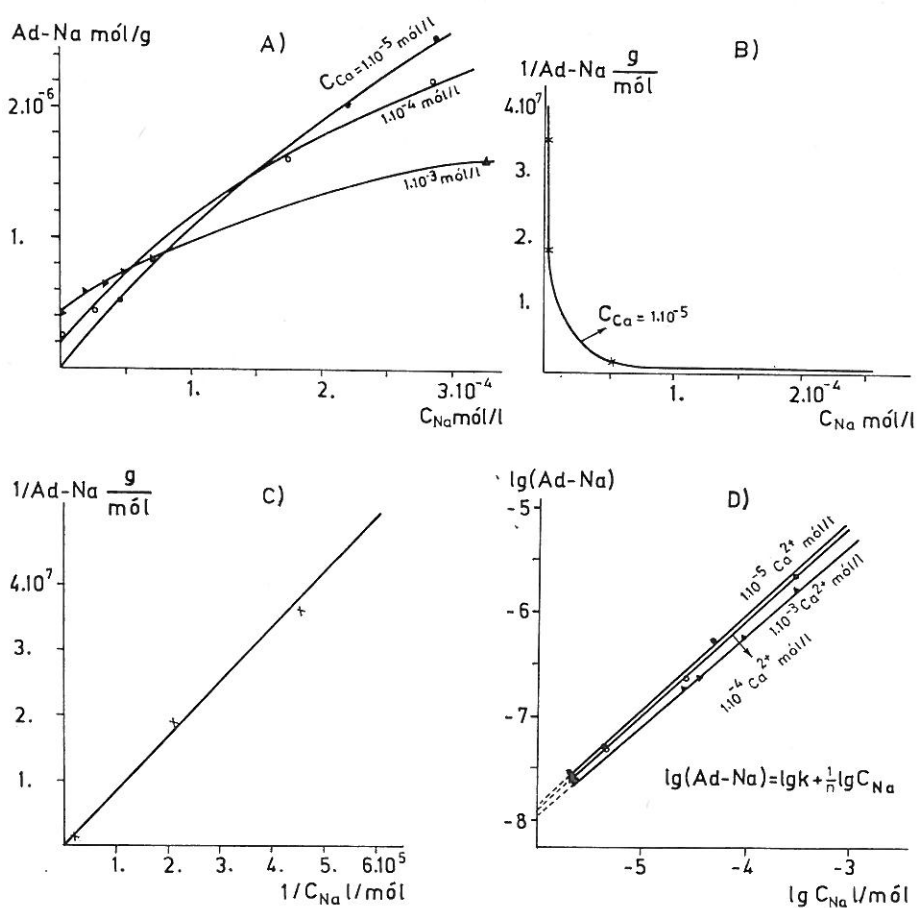
A légszáraz Ca-talaj 1 g-ját — a talaj egyensúlyi pH-jának megfelelően — 7,1—7,2 pH-ra beállított 9,5 ml desztillált vízzel 20 percig előkevertük, majd — továbbkeverve — hozzáadtuk a megfelelő töménységű (0,5 ml térfogatú) jelzett NaCl-oldatokat, melyek különböző koncentrációban $CaCl_2$ -ot is tartalmaztak. A kicserélő oldat Na-koncentrációja $5 \cdot 10^{-4}$ mól/l között változott, a hozzáadott $CaCl_2$ mennyisége pedig $1 \cdot 10^{-5}$ mól/l közötti volt.

A kísérleti idő leteltével Sartorius-membrán szűrőn különválasztottuk a folyadékot a szilárd fázistól és NaI(Tl) szcintillációs kristályon mértük a fázisok aktivitását.

A vizsgálatokat két hőmérsékleten (20 és 40 °C-on) végeztük. A kísérletek módszertani és technikai részleteit előző munkánkban tárgyaltuk.

Eredmények, értékelés

A kísérleti eredményeket — mint ismeretes — különböző megközelítésekkel lehet reprezentálni. A kapott adatokkal szerkesztett fontosabb izotermatípusokat, néhány Ca-koncentrációszintre, az 1. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy az adszorbeált mennyiségek és az egyensúlyi oldat koncentrációi közötti összefüggés megfelelően jellemezhető a Freundlich-féle adszorpciós izotermá-



1. ábra

Az adszorbeált mennyiségek és az egyensúlyi koncentrációk közötti kapcsolat néhány ábrázolási lehetősége.

1. táblázat

Na-Ca csere Langmuir izotermáinak jellemzői

a_{Ca}	ξ_I	K_I^0	ξ_{II}	K_{II}^0	Hőmérséklet °C
$1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$7,69 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	20
$5 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$7,14 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	20
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$7,14 \cdot 10^{-6}$	$7,07 \cdot 10^{-4}$	20
$1 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$0,23 \cdot 10^{-4}$	$6,66 \cdot 10^{-6}$	$10,33 \cdot 10^{-4}$	20
$1 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$6,89 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-4}$	40
$5 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$7,69 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	40
$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	40
$1 \cdot 10^{-3}$	$9,43 \cdot 10^{-4}$	$0,43 \cdot 10^{-4}$	$16,0 \cdot 10^{-4}$	$26,0 \cdot 10^{-4}$	40

* ξ_I és K_I^0 = a meredekebb (I. jelzésű) izotermarészre vonatkozó paraméterek; ξ_{II} és K_{II}^0 = a II. szakasz jellemzői.

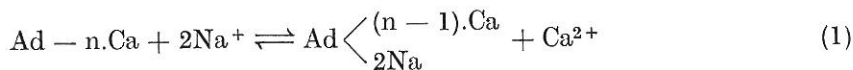
val (1. ábra. D). További számításainkhoz mégis az előzőekben alkalmazott, módosított Langmuir izotermát vettük alapul, mivel az termodinamikailag jól értelmezhető, s lehetővé tette az ioncserélt és adszorpcióval megkötött Na-kvantitatív elkülönítését. Megalapozottnak tartottuk a Langmuir típusú összefüggések alkalmazását — a fentiekén túl — azért is, mivel a Freundlich izoterma is leírható az egyes szakaszokra vonatkozó Langmuir egyenletek összegezésével [5].

A teljes $O \rightarrow C_{Na}$ koncentráció-intervallum azonban — mivel a talajrészecskék felülete energetikailag inhomogén — nem jellemezhető egyetlen Langmuir egyenlettel.

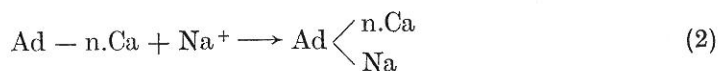
Egy-egy Langmuir izotermát tehát csak egy-egy szakaszra vonatkozathatunk, szem előtt tartva, hogy az adott egyenlet paraméterei nem érvényesek a teljes koncentrációtartományra (2. és 3. ábra).

Az ábrákból kitűnik, hogy az izotermák erősen görbültek, s első közelítésben két eltérő lejtésű szakaszra lehet azokat felbontani. A két izotermarész jellemzőit külön-külön határoztuk meg a szokásos módon [3]. (1. táblázat).

A fenti adatok — előző kísérleteinkkel összhangban — arra engednek következtetni, hogy a kolloidok felületére lépő Na-ionok kötési energiája nem egyforma, hanem legalább két jól elhatárolható energiaszintnek felel meg. Ennek oka lehet pl. az, hogy a Na-ionok egy része specifikus helyeken adszorbeálódik. Megalapozottnak tűnik tehát az a feltételezés, hogy nemcsak az



csereakcióban kerülhet az adszorptív nátrium a felületi erők hatása alá, hanem oly módon is, hogy Ca-ionokat nem szorít ki az adszorbens felületéről; azaz megkötődhet nátrium az effektus révén is.



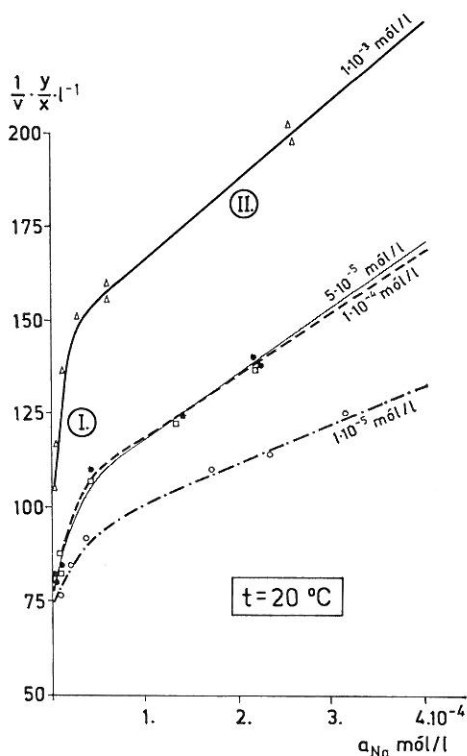
Az egyenletekben: „Ad” az adszorbens, illetve az adszorbenshez kötött kationok jelölésére szolgál; az ionos formában felírt komponensek pedig a folyékony fázisban levő kationokat jelentik.

Annak kimutatása, hogy a kölcsönhatásban milyen szerepet játszik, ill. milyen arányban vesz részt az említett két részfolyamat — véleményünk szerint — a következőképpen lehetséges.

Az 1. reakció egyensúlyát — mint ismeretes — leírhatjuk a tömeghatás törvényével. Eszerint

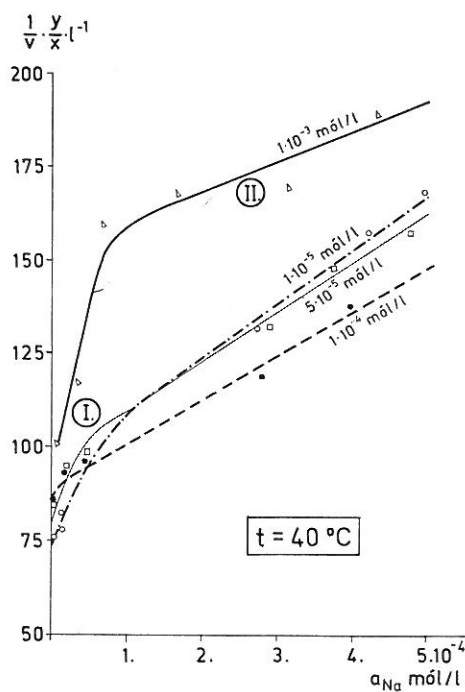
$$K = \frac{\left(\frac{\bar{a}_{\text{Ad-Na}}}{T}\right)^2 \cdot a_{\text{Ca}}}{a_{\text{Na}}^2 \cdot \left(\frac{a_{\text{Ad-Ca}}}{T}\right)} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\bar{a}_{\text{Ad-Na}}^2 \cdot a_{\text{Ca}}}{a_{\text{Na}}^2 \cdot a_{\text{Ad-Ca}}} \quad (3)$$

ahol „ a ” betűjelzéssel az aktivitásokat jelöltük; $\bar{a}_{\text{Ad-Na}}$ csak a cserében résztvevő Na mennyisége; T = az adszorpció kapacitás; K = a termodinamikai egyensúlyi állandó; $\frac{\text{Ad-Na}}{T}$ és $\frac{\text{Ad-Ca}}{T}$ = a felületegységre vonatkozó ad-



2. ábra

Na-ion cseréizotermái 20 °C-on, különböző mennyiségű oldható Ca²⁺ jelenlétében.



3. ábra

A Na-izotermák 40 °C-on, különböző mennyiségű Ca²⁺-ot tartalmazó rendszerek-nél.

I. és II. = az izoterma eltérő iránytangensű szakaszai.

szorbeált mennyiségek (a kicserélhető Na és Ca relatív értékei); a_{Na} és a_{Ca} pedig a Na- és Ca-ionok aktivitása az egyensúlyi oldatban.

Mivel a felületi aktivitásokat nem ismerjük, a termodinamikai egyensúlyi állandó meghatározása kísérleti adatokból közvetlenül nem lehetséges [1]. A továbbiakban ezért a felületi koncentrációkkal megadható, ún. elválasztási tényezővel, vagy szelektivitási koefficienssel (K_{sz}) számolunk, az alábbi összefüggés szerint

$$K \cdot \frac{f_{Ca}}{f_{Na}^2} = K_{sz} = \frac{1}{T} \cdot \frac{(\bar{A}d - Na)^2 \cdot a_{Ca}}{a_{Na}^2 \cdot (Ad - Ca)} \quad (4)$$

és ebből

$$\frac{a_{Na}^2}{(\bar{A}d - Na)^2} = \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{K_{sz}} \cdot \frac{a_{Ca}}{(Ad - Ca)} \quad (4a)$$

ahol kerek zárójelbe a koncentrációkat írtuk és $f =$ a felületen megkötött ionok aktivitási koefficiense.

A kicserélt mennyiséget kifejezhetjük a vizsgált cserére vonatkozó, kísérletileg mérhető, Langmuir izotermával is (2, 3), azaz

$$\frac{a_{Na}}{(\bar{A}d - Na)} = \frac{1}{\zeta_{Na}} \cdot a_{Na} + \frac{1}{\zeta_{Na}} \cdot K_{Na}^{\circ} \cdot \left(1 + \frac{a_{Ca}}{K_{Ca}^{\circ}}\right) \quad (5)$$

melyben $\zeta_{Na} =$ a Na számára hozzáférhető kicserélődési aktív helyek száma; $K_{Na}^{\circ} =$ a Na csereizoterma termodinamikai paramétere, ha eredetileg nincs Ca-ion jelen az oldatban; $K_{Ca}^{\circ} =$ a Ca-ionra vonatkoztatott termodinamikai paraméter (mely a Ca-ionkoncentráció, vagy aktivitás értékét jelenti akkor, ha a tiszta Ca-talaj a kísérleti közeg pH-jával azonos kémhatású oldattal tart egyensúlyt). A K_{Ca}° vizsgálatainknál $1 \cdot 10^{-4}$ mól/l-nek adódott. Meghatározásakor a Ca-talajt megfelelő pH-jú (Na-ot nem tartalmazó) oldattal hoztuk egyensúlyba, majd mértük az egyensúlyi oldat Ca-tartalmát.

Ha az oldatban levő Na-ionok koncentrációja igen kicsi, akkor az 5. egyenlet — összegként kifejezhető — jobboldalának első tagja elhanyagolható. Így az összefüggés a következő lesz

$$\frac{a_{Na}}{(\bar{A}d - Na)} = \frac{1}{\zeta_{Na}} \cdot K_{Na}^{\circ} \cdot \left(1 + \frac{a_{Ca}}{K_{Ca}^{\circ}}\right) \quad (5a)$$

Amikor $a_{Ca} \gg a_{Na}$, az $1/K_{Ca}^{\circ}$ értékét az egész koncentrációtartományban állandónak tekintjük, így változását nem kell figyelembe venni.

Az 5.a. és 4. egyenlet kombinációjával felírható továbbá, hogy

$$\left[\frac{1}{\zeta_{Na}} \cdot K_{Na}^{\circ} \cdot \left(1 + \frac{a_{Ca}}{K_{Ca}^{\circ}}\right) \right]^2 = \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{K_{sz}} \cdot \frac{a_{Ca}}{(Ad - Ca)} \quad (6)$$

illetve

$$\zeta_{Na} = \sqrt{K_{sz} \cdot T \cdot \frac{(Ad - Ca)}{a_{Ca}}} \cdot K_{Na}^{\circ} \cdot \left(1 + \frac{a_{Ca}}{K_{Ca}^{\circ}}\right) \quad (6a)$$

A ζ_{Na} fenti kifejezése azonban nem tartalmazza az 1. és 2. reakció szerinti két részfolyamat koncepcióját. E reakciók lejátszódásának valószínűségét — LMRE [2] megközelítését figyelembe véve — kifejezhetjük a felület *Ca-befedettsége*nek, azaz

$$\frac{(\text{Ad} - \text{Ca})}{T} = \frac{1}{1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}}} \cdot a_{\text{Ca}} \quad (7)$$

összefüggésének, ill. a *szabad helyek arányának*

$$\frac{T - (\text{Ad} - \text{Ca})}{T} = \frac{1}{1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}}} \quad (7a)$$

figyelembe vételével.

Az 1-lel jelzett ioncsere reakcióra vonatkozó aktív helyek tényleges számát (ζ'_{Na}) tehát megkapjuk, ha (6.a) egyenletet a (7)-tel, mint valószínűségi faktorról szorozzuk.

Így

$$\begin{aligned} \zeta'_{\text{Na}} &= \left[\sqrt{K_{\text{sz}} \cdot T \cdot \frac{(\text{Ad} - \text{Ca})}{a_{\text{Ca}}}} \cdot K_{\text{Na}}^{\circ} \left(1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right) \right] \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}}} \cdot a_{\text{Ca}} \right) = \\ &= \sqrt{K_{\text{sz}} \cdot T \cdot \frac{(\text{Ad} - \text{Ca})}{a_{\text{Ca}}}} \cdot K_{\text{Na}}^{\circ} \cdot \frac{1}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \cdot a_{\text{Ca}} \quad (8) \end{aligned}$$

A specifikus adszorpciós reakció (2. egyenlet) aktív helyeinek száma (Z_{Na}) pedig a

$$Z_{\text{Na}} = Z_{\text{Na}}^{\circ} \cdot \left(\frac{1}{1 + a_{\text{Ca}}/K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right) \quad (9)$$

kifejezéssel számítható. (Z_{Na}° = az adszorpcióval felületre került Na mennyisége, oldott Ca-ionokat nem tartalmazó rendszerben. Mivel a talajrészecskék felülete energetikailag inhomogén, ezért ennek számértéke a Na-ionkoncentrációtól is függ).

Figyelembe véve, hogy $\left(\frac{a_{\text{Na}}}{\text{Ad} - \text{Na}} \right)_m = \left(\frac{1}{V} \cdot \frac{y}{X} \right)_m$; a kísérletileg kapott megoszlásokra a Langmuir egyenlet (az 5. kifejezéshez hasonlóan) az alábbi formában írható

$$\left(\frac{1}{V} \cdot \frac{y}{X} \right)_m = \frac{1}{Z + \zeta'} \cdot \left[a_{\text{Na}} + K_{\text{Na}}^{\circ} \left(1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right) \right]$$

Amikor a Na-koncentráció igen kicsi, az a_{Na} elhanyagolható a $: K_{\text{Na}}^{\circ} \cdot \left(1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right)$ kifejezéshez képest, így az izotermaegyenlet

$$\left(\frac{1}{V} \cdot \frac{y}{X} \right)_m = \frac{1}{Z + \zeta'} \cdot \left[K_{\text{Na}}^{\circ} \cdot \left(1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right) \right]$$

illetve

$$\left(V \cdot \frac{x}{y} \right)_m = (Z_{\text{Na}} + \zeta'_{\text{Na}}) \cdot \frac{1}{K_{\text{Na}}^{\circ}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}}} \quad (10)$$

alakú lesz; ahol V = a hígítás reciproka (az oldat térfogata); $\frac{1}{y}$ = a Na^+ -ionok megoszlása a szilárd és folyékony fázis között. (x = a szilárd fázis aktivitása; y = az oldat fázis aktivitása). Az m index a kísérleti adatokat jelöli.

Ha Z_{Na} és ζ'_{Na} értékeit behelyettesítjük a (10)-be, rendezés után az alábbi összefüggéshez jutunk

$$V \frac{x}{y} \cdot \left(1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right)^2 = Z_{\text{Na}}^{\circ} \cdot \frac{1}{K_{\text{Na}}^{\circ}} + \sqrt{K_{\text{sz}} \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{(\text{Ad} - \text{Ca})}{a_{\text{Ca}}}} \cdot \left(1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right) \cdot \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \quad (11)$$

melyben az ionkoncentrációk és az adszorpciós kapacitás mgeé egységeken értendők. (ζ'_{Na} = a Na számára hozzáférhető kicserélődési aktív helyek száma. Z_{Na}° = az adszorpcióval a felületre került Na-mennyiség).

Az egyenletben csak két ismeretlen szerepel, és pedig a csere jellemző szelektivitási koefficiens (K_{sz}) és a Na-ionok adszorpciós aktív helyeinek lehetséges száma az adott koncentrációviszonyok között (Z_{Na}°). Ezeket viszonylag egyszerűen meghatározhatjuk, ha a baloldali $V \frac{x}{y} \cdot \left(1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right)^2$ kifejezést,

$$\sqrt{\frac{(\text{Ad} - \text{Ca})}{a_{\text{Ca}}}} \cdot \left(1 + \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}} \right) \cdot \frac{a_{\text{Ca}}}{K_{\text{Ca}}^{\circ}}$$

függvényében ábrázoljuk.

A kapott egyenes iránytangense ugyanis a $\sqrt{K_{\text{sz}} \cdot T}$ értékét adja, a tengelymetszet pedig $Z_{\text{Na}}^{\circ} \cdot \frac{1}{K_{\text{Na}}^{\circ}}$ -nak felel meg, melyekből a K_{sz} és a Z_{Na}° számítható.

A 11. összefüggés tehát nemcsak az adszorpciós kötések megállapítására, hanem az adott csereakció „tényleges” szelektivitási tényezőjének számítására is alkalmas. Az így nyert szelektivitási koefficiens ugyanis — véleményünk szerint — az adszorbens valódi szelektivitását mutatja, mivel csak az ioncserében ténylegesen résztvevő kationokra vonatkozó érték.

A 11. egyenlet grafikus ábrázolásához szükséges ordináta és abszcissza adatokat (izotermarészenként) a 2. táblázat tartalmazza. (A táblázat adatait az 2. és 3. ábrák felhasználásával kaptuk).

Az összefüggés grafikus értékelése helyett, ez esetben helyesebbnek véltük az egyenes állandóinak kiszámítását. A legkisebb négyzetek módszerével számított K_{sz} és Z_{Na}° értékeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázatból kitűnik, hogy nagyobb nátriumkoncentrációnál (II. izotermarész) a Na-adszorpció lehetősége is nő. Az izoterma I. szakaszának meg-

2. táblázat

A II. egyenlet szerinti lineáris összefüggés ordináta és abszcissa értékei

(1) Izoterma- rész	(2) Ca-ion koncent- ráció	$v \cdot \frac{x}{y} \cdot \left(1 + \frac{a_{Ca}}{K_{Ca}^{\circ}}\right)^2$	$\sqrt{\frac{Ad - Ca}{a_{Ca}}} \cdot \left(1 + \frac{a_{Ca}}{K_{Ca}^{\circ}}\right) \cdot \frac{a_{Ca}}{K_{Ca}^{\circ}}$
I.	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0161	0,0296
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0301	0,1732
	$1 \cdot 10^{-4}$	0,050	0,3999
	$1 \cdot 10^{-3}$	1,1519	9,7404
	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0135	0,0296
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,022	0,1732
	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0403	0,3999
	$1 \cdot 10^{-3}$	0,7790	9,7404
II.	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0162	0,0296
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0274	0,1732
	$1 \cdot 10^{-3}$	1,2342	9,7404
	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0127	0,0296
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0230	0,1732
	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0454	0,3999
	$1 \cdot 10^{-3}$	0,7417	9,7404

felelő reakciókra vonatkoztatott Z_{Na}° -érték nagyobb hőmérsékleten némileg csökkent, a II. szakaszban viszont ezzel ellentétes változás volt tapasztalható.

Figyelemre méltó továbbá, hogy a szelektivitási koefficiens az I. szakaszban nőtt a hőmérséklet emelkedésekor, a II. jelzésű izotermarésznel viszont ugyanekkor csökkent. (Ez a különbség arra utal, hogy a Na-megkötődésben különböző erők játszanak szerepet). Megállapítható az is, hogy az I. szakaszban megfelelő kölcsönhatások során nagyobb átlagos energiával történt a Na-ionok megkötése (lásd: az 1. táblázat K° értékeit).

3. táblázat

A Na—Ca csere K_{sz} és Z_{Na}° jellemzői, kötött réti öntés talajon

(1) Izoterma- rész	(2) Jellemző	20 °C	40 °C
I.	K_{sz}	0,465	0,5329
	Z_{Na}°	$1,69 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mól}}{\text{g}}$	$1,47 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mól}}{\text{g}}$
II.	K_{sz}	0,211	0,189
	Z_{Na}°	$5,65 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mól}}{\text{g}}$	$6,10 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mól}}{\text{g}}$

Az izoterma két szakaszára jellemző kötési energiák (E_a) közötti különbségről számszerű tájékoztatást ad az izoterma K° állandójának részletesebb értelmezése. Ez, a K_I° és K_{II}° ismeretében, az alábbiak szerint történhet. Felhasználva a K° -ra érvényes összefüggést [3], felírható, hogy

$$K_I^{\circ} = \frac{1}{\Delta v} \cdot e^{-\frac{E_{aI}}{RT}}; \quad K_{II}^{\circ} = \frac{1}{\Delta v} \cdot e^{-\frac{E_{aII}}{RT}} \quad (12)$$

(ahol $1/\Delta v$ = az adszorptív ion mólnyi mennyisége által elfoglalt fázistérfogat és T; ebben az összefüggésben; az absz.hőmérs.:). A két paraméter hányadosa nem más, mint

$$\ln \frac{K_I^{\circ}}{K_{II}^{\circ}} = -\frac{E_{aI}}{RT} + \frac{E_{aII}}{RT} \quad (13)$$

vagy

$$RT \ln \frac{K_I^{\circ}}{K_{II}^{\circ}} = E_{aII} - E_{aI} \quad (14)$$

A (14)-ből számított adatok a 4. táblázatban láthatók.

Az eredmények azt mutatják, hogy a két szakaszra vonatkozó kötési energia között a különbség, a konkurrens ion koncentrációjának emelkedésekor nagyobb lesz, azaz a kétvegyértékű kiszorító ionok hatására a Na-ionok kötési energiája a II. részfolyamatok során jobban csökken, mint az I. jelzésű szakaszban.

Végül hangsúlyozni kívánjuk, hogy a vizsgálatainkkal kimutatott jelenséget, a közölt eredmények ellenére sem tekintjük részleteiben tisztázottnak. Az ioncsere és az adszorpció igen összetett folyamatának megismeréséhez, s az azokat befolyásoló tényezők felderítéséhez további kísérletek és számítások szükségesek.

4. táblázat

Az izotermák I. és II. szakaszára jellemző átlagos kötési energiák különbsége, kal/mól

(1) Ca ²⁺ (konkurrens ion) koncentráció	E _{aII} — E _{aI}	E _{aII} — E _{aI}
	20 °C	40 °C
1 · 10 ⁻⁵	— 720	— 830
5 · 10 ⁻⁵	— 985	— 815
1 · 10 ⁻⁴	— 1175	—
1 · 10 ⁻³	— 2230	— 2405

Összefoglalás

Korábbi és e helyen közölt vizsgálataink arra utaltak, hogy az oldatban levő Na-ionok talaj általi megkötése nemcsak a kicserélhető Ca-, vagy Mg-ionok lecserélésével, hanem bizonyos részarányban más típusú (cserére nem vezető) heterogén reakció révén is történhet.

Az egymás melletti ioncsere és adszorpció mennyiségi elkülönítésére olyan összefüggéseket javasolunk, melyek segítségével számítható a Na-ionok számára hozzáférhető aktív cserhelyek mennyisége (ζ'_{Na}), az adott koncentrációviszonyok és kísérleti körülmények által megszabott adszorpciós helyek lehetséges száma (Z_{Na}°), valamint a cserére jellemző szelektivitási koefficiensek (K_{sz}) értéke.

Az egy- és kétvegyértékű ionok közötti felületi reakciók ilyen értelmezéséről ezideig nincs tudomásunk.

Irodalom

- [1] FILEP, GY. & HARGITAI, I.-né: Kationkicszerélődési folyamatok termodinamikai értékelése talaj-oldat rendszerekben. *Agrokémia és Talajtan*. **25**. 231–252. 1976.
- [2] IMRE, L.: Nagyhígítású ionkeverékek adszorpciója. *MTA Kém. Közlem.* **29**. 218–242. 1968.
- [3] KÓNYA, J. & FILEP, GY.: Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talaj-oldat rendszerekben radióindikáció alkalmazásával. I. *Agrokémia és Talajtan*. **24**. 382–394. 1975.
- [4] NAFADY, M. H. & LAMM, G. G.: Studies on sodium-calcium exchange equilibria in a typical Egyptian soil. *Soil Sci.* **114**. 222–229. 1971.
- [5] SZABÓ, Z. (szerk.): *Kontakt katalízis*. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1966.
- [6] TINKER, P. B. & BOLTON, J.: Exchange equilibria of sodium on some British soils. *Nature*. (London). **212**. 548. 1966.

Érkezett: 1977. január 27.

Investigation on Heterogen Surface Reactions in Soil Solution Systems by Radio Indication

II. A Quantitative Evaluation of Na-Ions Bound by Ion Exchange or by Specific Adsorption at Low Na-Concentrations

J. KÓNYA and GY. FILEP

Isotope Laboratory of the University „Kossuth Lajos” and Agricultural University, Debrecen (Hungary)

Summary

Some, in this periodical earlier published investigations pointed to the fact that the Na-ions in the soil solution can be bound by the soil surface not only by exchange with Ca^{2+} - or Mg^{2+} -ions, but — to a certain degree — also by a heterogen reaction of another type resulting no exchange.

In order to separate quantitatively the coexisting exchange and adsorption processes functions have been proposed which enable us to calculate the number of active exchange places approachable for the Na-ions ($\zeta_{\text{Na}}^{\circ}$), the possible number of adsorption places (Z_{Na}°), determined by the concentration and experimental conditions, and the selectivity coefficient (K_{sz}) characteristic of the exchange.

$\zeta_{\text{Na}}^{\circ}$ can be calculated by equation (8), Z_{Na}° and K_{sz} either by the graphical evaluation of the connection (11) or by the data of table 2 (using the method of least squares).

Markings in the equations (8) and (11): T = exchange capacity of the soil; Ad-Ca = quantity of exchangeable Ca; a_{Ca} = ionactivity of Ca in the solution; K_{Na}° = thermodynamical parameter of the Langmuir exchange isotherme for Na relating to the condition when there is originally no Ca-ion in the solution (look for literature No. 3); K_{Na}° = thermodynamical parameter for the Ca-ion (i.e. Ca-ion concentration in the case when the Ca-soil containing no soluble salts is in equilibrium with a salt-free solution of the same pH-value); V = volume of the solution; x = radioactivity of the solid phase in equilibrium; y = radio-activity of the equilibrium solution; $V \cdot \frac{x}{y} = \frac{\text{Ad-Na}}{a_{\text{Na}}}$.

An interpretation of that kind of the surface reactions between uni- and bivalent ions is unknown to us so far.

Table 1. Characteristics of the Langmuir isotherms of the Na-Ca exchange. (ξ_{I} and K_{I}° = parameters of the steeper (marked with I.) isotherme section; ξ_{II} and K_{II}° = characteristics of section II.).

Table 2. Ordinate and abscissa values of the linear relation according to equation (11). (1) Isotherme section. (2) Ca-ion concentration.

Table 3. Characteristics (K_{sz} and Z_{Na}°) of the Na-Ca exchange in the case of a sticky meadow alluvial soil. (1) Isotherme section. (2) Characteristics.

Table 4. Difference between the average linkage energies of the isotherme sections I and II. (1) Ca^{2+} (concurrent ion) concentration.

Fig. 1. Some ways to illustrate the relationship between the adsorbed quantities and the concentrations in equilibrium.

Fig. 2. Exchange isothermes of Na-ion at 20 °C in the presence of different quantities ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ mole/litre) of soluble Ca^{2+} -ions. I. and II. = sections of the isotherme with different direction tangents.

Fig. 3. Na-isothermes at 40 °C in systems with different Ca^{2+} -content. I. and II. = look for Fig. 2.

Studium heterogener Oberflächenreaktionen in Bodenlösungssystemen mittels Radioindikation

II. Quantitative Bewertung von durch Ionenaustausch gebundenen und von spezifisch adsorbierten Na-Ionen im Falle geringer Na-Konzentrationen

J. KÓNYA und GY. FILEP

Isotopenlaboratorium der Universität „Kossuth Lajos“ und Agrarwissenschaftliche Universität, Debrecen (Ungarn)

Zusammenfassung

Frühere, in dieser Zeitschrift veröffentlichte Untersuchungen haben darauf hingewiesen, dass eine Bindung von in der Lösung befindlichen Na-Ionen durch den Boden, nicht nur durch Austausch der austauschbaren Ca- oder Mg-Ionen geschehen kann, sondern auch (bis zu einem gewissen Verhältnis) durch eine heterogene Reaktion von anderem Typus, die zu keinem Austausch führt.

Zur quantitativen Trennung des nebeneinander bestehenden Ionenaustausches und der Adsorption haben wir solche Zusammenhänge vorgeschlagen, mit deren Hilfe die Menge der durch die Na-Ionen erreichbaren aktiven Plätze (Z'_{Na}), wie auch die mögliche Anzahl (Z_{Na}) der durch die gegebenen Konzentrationsverhältnisse und Versuchsbedingungen bedingten Adsorptionsplätze, sowie die Werte der den Austausch charakterisierenden Selektivitäts-Koeffizienten (K_{sz}) berechnet werden können.

Z'_{Na} kann durch Gleichung (8), K_{sz} und Z_{Na} durch graphische Wertung des Zusammenhanges (11) oder aus den Angaben von Tabelle 2 (mit der Methode der kleinsten Quadrate) berechnet werden.

Bezeichnungen in den Gleichungen (8) und (11): T = Austauschkapazität des Bodens; Ad-Ca = Menge des austauschbaren Ca; a_{Ca} = Ionenaktivität des Ca in der Lösung K'_{Na} = thermodynamischer Parameter der Austauschisotherme vom Typ Langmuir für Na, welcher Parameter sich auf den Zustand bezieht, wenn ursprünglich kein Ca-Ion in der Lösung vorhanden ist (s. Literatur No.3); K'_{Ca} = thermodynamischer Parameter für das Ca-Ion (d.h. Ca-Ionenkonzentration im Falle, wenn der keine löslichen Salze enthaltende Ca-Boden mit einer salzfreien Lösung von gleichem pH-Wert ins Gleichgewicht kommt); V = Volumen der Lösung; x = Radioaktivität der festen Phase im Gleichgewichtszustand; y = Radioaktivität der Gleichgewichtslösung; $V \cdot \frac{x}{y} = \frac{a_{\text{Na}}}{\text{Ad}-\text{Na}}$.

Über eine derartige Interpretation der Oberflächenreaktionen zwischen uni- und bivalenten Ionen ist uns bisher noch nichts bekannt.

Tab. 1. Charakteristika der Langmuir-Isothermen des Na-Ca-Austausches. (ξ_{I} und K'_{I} = Parameter des steileren, mit I. bezeichneten Isothermenabschnittes; ξ_{II} und K'_{II} = Charakteristika des Abschnittes II.)

Tab. 2. Ordinaten- und Abszissenwerte des linearen, nach Gleichung (11) berechneten Zusammenhanges. (1) Isothermenabschnitt. (2) Ca-Ionenkonzentration.

Tab. 3. Die Charakteristika K_{sz} und Z'_{Na} des Na-Ca-Austausches im Falle eines schweren Wiesenalluvialbodens. (1) Isothermenabschnitt. (2) Charakteristika.

Tab. 4. Differenz zwischen den durchschnittlichen Bindungsenergien der Isothermenabschnitte I und II. (1) Ca^{2+} (konkurrentes Ion) Konzentration.

Abb. 1. Einige Darstellungsmöglichkeiten des zwischen den adsorbierten Mengen und den Gleichgewichtskonzentrationen bestehenden Zusammenhanges.

Abb. 2. Austauschisothermen des Na-Ions bei 20 °C in Gegenwart von in verschiedenen Mengen gelöstem Ca^{2+} ($1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l). I. und II. = Isothermenabschnitt von verschiedener Richtungstangente.

Abb. 3. Na-Isothermen bei 40 °C, bei Systemen mit verschieden hohem Ca^{2+} -Gehalt. I. und II.: s. Abb. 2.

Изучение гетерогенных поверхностных реакций в системе почва-раствор методом радиоактивной индикации

II. Количественная оценка обменных и специфически адсорбированных ионов натрия при невысоких концентрациях натрия

И. КÖNYA и ДЬ. ФИЛЕП

Изотопная лаборатория Университета им. Л. Кошута и Аграрный Университет, Дебрецен

Резюме

Ранне опубликованные и приводимые в настоящей работе, исследования показывают, что связывание почвой находящихся в растворе ионов натрия может проходить не только путем обмена с ионами обменного кальция и магния, а (в определенном соотношении) за счет другого типа гетерогенной реакции, не приводящей к обмену.

Для количественного разделения смежных процессов ионного обмена и адсорбции предлагаем такие зависимости, с помощью которых можно рассчитать количество активных мест обмена для ионов натрия (ζ_{Na}), а также возможное число адсорбционных мест (Z_{Na}°), определяемых концентрацией и условиями опыта, и величину коэффициента селективности K_{sz} характерного для обмена. Расчет ζ_{Na} можно провести по уравнению (8), Z_{Na}° и K_{sz} графической оценкой зависимости (II) или по результатам таблицы 2 (методом наименьших квадратов).

Обозначения в уравнениях (8) и (11): T — ёмкость почвенного обмена. $A_d\text{—Ca}$ = количество ионов обменного Ca; a_{Ca} = ионная активность Ca в растворе; K_{Na}° = обменная изотерма типа Лангмюра, термодинамический параметр, относящийся к натрию, при таком состоянии, когда в растворе практически отсутствуют ионы кальция. (см. литературу (3)).

K_{Ca} = термодинамический параметр, относящийся к ионам кальция, (т. е. концентрация ионов Ca, когда Ca-почва, не содержащая воднорастворимых солей, находится в равновесии с незасоленным раствором одинакового с нею pH). V = объем раствора; x = радиоактивность твердой фазы при равновесии; y = радиоактивность равновесного раствора. $V \cdot \frac{x}{y} = \frac{a_{\text{Na}}}{A_d\text{—Na}}$.

Мы не располагаем сведениями о подобной оценке поверхностных реакций между одновалентными и двухвалентными ионами.

Табл. 1. Показатели изотермы Лангмюра обмена Na—Ca. (ξ_1 и K_{Ca}° = параметры, относящиеся к более крутой части изотермы (с обозначением I.) ξ_{11} и K_{11}° = показатели для II. части).

Табл. 2. Величины на ординате и абсциссе линейной зависимости по уравнению 11. (1) Часть изотермы. (2) Концентрация ионов кальция.

Табл. 3. Показатели K_{sz} и Z_{Na}° для обмена Na—Ca, для связной лугово-аллювиальной почвы. (1) Часть изотермы. (2) Показатель.

Табл. 4. Разницы в средних энергиях связывания, характерных для I. и II. отрезков изотермы. (1) Ca^{2+} (конкурентный ион) — концентрация.

Рис. 1. Некоторые возможности изображения связи между адсорбированными количествами и равновесными концентрациями.

Рис. 2. Изотерма обмена иона натрия при температуре 20 °C, при различных концентрациях ($1,10^{-5}$ — $1,10^{-3}$ мол/л) растворимого Ca^{2+} . I. и II. отрезки изотермы различно направления.

Рис. 3. Изотермы натрия при 40 °C, в системах с различным содержанием ионов кальция. I. и II. смотри рис. 2.