

Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talaj-oldat rendszerekben radioindikáció alkalmazásával

III. Az ioncsere és az adszorpciós folyamatok kvantitatív elkülönítése nagyobb ion-koncentrációknál

FILEP GYÖRGY, KÓNYA JÓZSEF és HARGITAI ISTVÁNNÉ

Agrártudományi Egyetem, KLTE Izotóp Laboratóriuma, Debrecen és Tanárképző Főiskola, Nyíregyháza

Korábban rámutattunk [3], hogy a Na-tartalmú sóoldat és a talaj kölcsönhatása során, a Na-ionok nemcsak ioncserével kötődhetnek a talajrészecskékhez. Megkíséreltük az ioncsere mennyiségi elkülönítését a cserére nem vezető felületi hatásoktól, kis koncentrációjú rendszerekben. Jelen közleményben az előzőleg alkalmazott elv — nagyobb koncentrációk esetére is érvényes — kiterjesztésének lehetőségeit vizsgáljuk.

Abból a feltételezésből indulunk ki, hogy a tanulmányozott kationpár cserereakciója nagyobb koncentrációknál is leírható az egy-egy szakaszra érvényes Langmuir típusú izotermákkal [3], azaz

$$\frac{c_{Na}}{Ad - Na} = \frac{1}{\xi_{Na}} \cdot c_{Na} + \frac{1}{\xi_{Na}} \cdot \left(K_{Na}^{\circ} + \frac{K_{Na}^{\circ}}{K_{Ca}^{\circ}} \cdot c_{Ca} \right) \quad (1a)$$

illetve

$$\frac{c_{Ca}}{Ad - Ca} = \frac{1}{\xi_{Ca}} \cdot c_{Ca} + \frac{1}{\xi_{Ca}} \cdot \left(K_{Ca}^{\circ} + \frac{K_{Ca}^{\circ}}{K_{Na}^{\circ}} \cdot c_{Na} \right) \quad (1b)$$

ahol c = az oldat egyensúlyi koncentrációja a vizsgált ionokra; Ad = a talaj által megkötött ionok jele; ξ = a kicserélődési aktív centrumok száma; K° = az izoterma termodinamikai paramétere.

Ilyen rendszerekben azonban szem előtt kell tartani, hogy mindkét kation (mind a Na, mind a Ca vagy Mg) koncentrációja jóval nagyobb, mint zérus. A továbbiak könnyebb áttekinthetősége érdekében bevezetjük az alábbi jelöléseket:

$$K_{Na}^{\circ} + \frac{K_{Na}^{\circ}}{K_{Ca}^{\circ}} \cdot c_{Ca} = \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})] \quad (2)$$

$$K_{Ca}^{\circ} + \frac{K_{Ca}^{\circ}}{K_{Na}^{\circ}} \cdot c_{Na} = K_{Ca}[f(c_{Na})] \quad (3)$$

$$K_{Mg}^{\circ} + \frac{K_{Mg}^{\circ}}{K_{Na}^{\circ}} \cdot c_{Na} = \bar{K}_{Mg}[f(c_{Na})] \quad (4)$$

Így a Na⁺-ra nézve aktív cserhelyek számát, az 1a egyenlet jobboldalának, a \bar{K}_{sz} szelektivitási koefficiensből — c_{Na} Ad—Na kiemelése után — nyert kifejezéssel (3) történő összevonása, majd rendezése után megadhatjuk, mint

$$\xi_{Na} = \sqrt{K_{sz} \cdot Q \cdot \frac{Ad - Ca}{c_{Ca}}} \cdot \{c_{Na} + \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})]\} \quad (5)$$

(A Na — Mg cserére ugyanilyen kifejezés alkalmazható.)

Mivel a Na-ionok *cseré* általi megkötődése csak a Ca-mal (vagy Mg-mal) már befedett helyeken történhet, a cserhelyek tényleges száma (ξ') a következő lesz:

$$\xi'_{Na} = \sqrt{K_{sz} \cdot Q \cdot \frac{Ad - Ca}{c_{Ca}}} \cdot \left\{ c_{Na} + \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})] \cdot \frac{\frac{c_{Ca}}{K_{Ca}[f(c_{Na})]}}{1 + \frac{c_{Ca}}{\bar{K}_{Ca}[f(c_{Na})]}} \right\} \quad (6)$$

mely nem más, mint az (5) egyenletnek a Ca-befedettséggel (a valószínűségi faktorrall) történő szorzata.

A Na⁺-ionok *adszorpciójára* viszont a Ca-ionokkal be nem fedett felület-részen van lehetőség, így

$$Z_{eff} = Z^{\circ} \cdot \frac{1}{1 + \frac{c_{Na}}{\bar{K}_{Ca}[f(c_{Na})]}} \quad (7)$$

ahol Z° a Na-ra vonatkozó teljes (maximális) adszorpciós kapacitást, Z_{eff} pedig a tényleges adszorpciót jelenti.

A két egymásmelletti folyamatot (a cserét és az adszorpciót) együttesen leíró Langmuir típusú izotermaegyenlet a következőképpen definiálható

$$\left(\frac{Ad - Na}{c_{Na}} \right)_m = (\xi' + Z_{eff}) \cdot \frac{1}{c_{Na} + \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})]} \quad (8)$$

Az „m” jelölés = a kísérletileg mért Na-megoszlás a szilárd és a folyadék-fázis között.

A (8) egyenlet, valamint a (6) és (7) kifejezés figyelembevételével felírhatjuk, hogy

$$\left(\frac{Ad - Na}{c_{Na}} \right)_m = Z^{\circ} \cdot \frac{1}{1 + \frac{c_{Ca}}{\bar{K}_{Ca}[f(c_{Na})]}} + \sqrt{K_{sz} \cdot Q \cdot \frac{Ad - Ca}{c_{Ca}}} \cdot \left\{ c_{Na} + \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})] \cdot \frac{\frac{c_{Ca}}{K_{Ca}[f(c_{Na})]}}{1 + \frac{c_{Ca}}{\bar{K}_{Ca}[f(c_{Na})]}} \cdot \frac{1}{c_{Na} + \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})]} \right\} \quad (9)$$

Összevonások és rendezés után pedig

$$\left(\frac{Ad - Na}{c_{Na}}\right)_m \cdot \left\{1 + \frac{c_{Ca}}{K_{Ca}[f(c_{Na})]}\right\} = Z^{\circ} \cdot \frac{1}{c_{Na} + \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})]} + \\ + \sqrt{K_{sz}} \cdot \sqrt{Q \cdot \frac{Ad - Ca}{c_{Ca}} \cdot \frac{c_{Ca}}{K_{Ca}[f(c_{Na})]}} \quad (10)$$

A (10) egyenlet alapján már lehetséges a Z°_{Na} és a K_{sz} számítása, ha mérjük a szilárd fázis, illetve az oldat Na- és Ca-koncentrációját, valamint a K°_{Na} , K°_{Ca} és K°_{Mg} -értékeket.

Anyag és módszer

Jelen kísérletekhez is az előző közleményeinkben [3] ismertetett monoionos, kötött réti-öntéstalajt használtuk. A Ca-, ill. Mg-talaj egy részéből alkoholos mosással kivontuk az oldható sókat, a minták másik részét pedig 0,025 mól/l koncentrációjú $CaCl_2$, illetve $MgCl_2$ oldattal hoztuk egyensúlyba.

A légszáraz minták 4–4 g-ját 40–40 ml kicserélő oldattal kezeltük (20 °C-on és 40 °C-on), majd a szilárd és a folyadékfázis szétválasztása után, mértük az egyensúlyi rendszer kationösszetételét. Az adszorbeált kationokat ammonium-acetáttal [4] vontuk ki a talajból. A nátriumot lángfotométerrel, a kalciumot és a magnéziumot pedig atomabszorpciós spektrofotométerrel határoztuk meg.

Mind az oldható sóktól mentesített, mind a kétvegyértékű kationok kloridjait tartalmazó mintákat különböző töménységű NaCl-oldatokkal kezeltük. Az oldatok Na^+ -koncentrációja: 0,005; 0,015; 0,025 és 0,05 mól/l volt.

A K°_{Na} - K°_{Ca} - és K°_{Mg} -értékeit — a korábban közöltékhez hasonlóan — a sómentesített monoionos talajnak (a kísérletekhez használt oldatokkal megegyező pH-jú), de kicserélő ionokat nem tartalmazó oldattal történt egyensúlyba hozásával, s az egyensúlyi oldat Na-, illetve Ca- vagy Mg-koncentrációjának mérésével állapítottuk meg.

Eredmények és értékelés

A kísérleti eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. (A táblázat adatai az ioncserében részt vett, ill. a csere nélkül adszorbeált Na-mennyiségek összegét mutatják.)

A számításokhoz — makrokoncentrációkról lévén szó — nem az ionkoncentrációkat, hanem az ionaktivitásokat vettük figyelembe. Az oldatban levő ionok aktivitásait a DEBYE—HÜCKEL-törvény felhasználásával [2] kaptuk.

Az adatok kvantitatív értékeléséhez — mint említettük — ismerni kell a $\bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})]$, $\bar{K}_{Ca}[f(c_{Na})]$ és a $\bar{K}_{Mg}[f(c_{Na})]$ függvények értékeit. Ezeket a (2), illetve a (3. és 4.) egyenletekből számíthatjuk, a megfelelő értékek ismeretében.

A K° paramétereket a 2. táblázat mutatja.

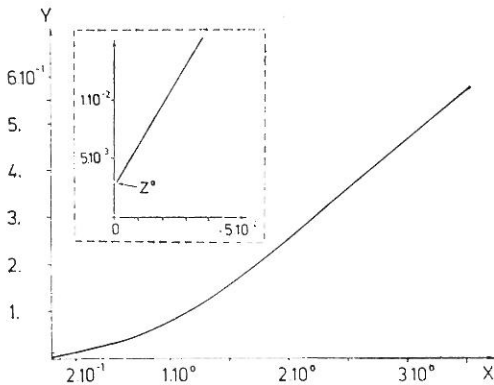
A 2. táblázat segítségével számított $\bar{K}[f(c)]$ függvények számszerű értékeit a 3. táblázatban közöljük.

1. táblázat
Na—Ca és Na—Mg ioncsere egyensúlyi adatok

(1) Hőmérséklet °C	(2) NaCl- oldatok mól/l	Na—Ca-csere			Na—Mg-csere		
		adszorbeált mmól/100 g		oldatban mól/l	adszorbeált mmól/100 g		oldatban mól/l
		Na (ad)	Ca (ad)	Na	Na(ad)	Mg (ad)	Na
<i>a) Sómentesített Ca-talaj</i>							
25	0,005	1,45	7,51	0,0048	1,35	7,40	0,0044
	0,015	2,50	7,00	0,0127	2,60	7,04	0,0120
	0,025	3,55	6,70	0,0230	3,75	6,60	0,0216
	0,050	5,75	6,25	0,0478	6,23	5,90	0,0458
40	0,005	1,15	7,50	0,0051	1,25	7,10	0,0047
	0,015	3,31	6,80	0,0132	2,30	6,75	0,0129
	0,025	2,80	6,25	0,0234	2,86	6,70	0,0220
	0,050	4,90	6,15	0,0483	5,38	5,90	0,0470
<i>b) 0,025 mól/l oldható CaCl₂ jelenlétében</i>							
25	0,005	0,60	8,73	0,0050	0,65	8,16	0,0048
	0,015	1,05	7,90	0,0166	1,10	7,65	0,0137
	0,025	1,53	7,70	0,0270	1,63	7,40	0,0226
	0,050	2,45	7,00	0,0530	2,85	6,80	0,0500
40	0,005	0,50	8,33	0,0054	0,56	7,91	0,0050
	0,015	0,90	7,60	0,0174	0,93	7,31	0,0146
	0,025	1,18	7,40	0,0280	1,25	7,23	0,0246
	0,050	2,15	6,89	0,0540	2,23	6,57	0,0520
<i>c) Sómentesített Mg-talaj</i>							
<i>d) 0,025 mól/l MgCl₂ jelenlétében</i>							

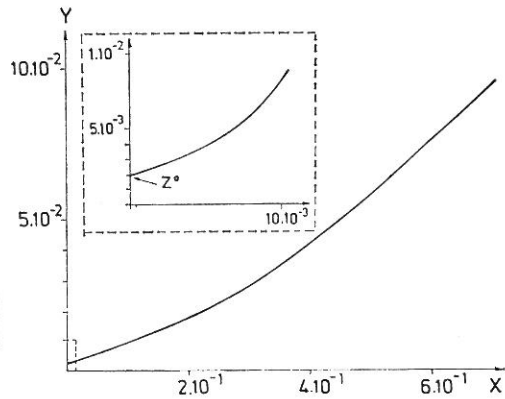
Ha az 1. és 3. táblázat adatait, a (10) összefüggéssel megegyező alakú kifejezésbe helyettesítjük, majd a jobb és bal oldalt $1/c_{\text{Na}} + \bar{K}_{\text{Na}}[f(c_{\text{Ca}})]$ -val osztjuk

$$Y = Z^0 + \sqrt{\bar{K}_{\text{sz}}} \cdot X \quad (10a)$$



1. ábra

Az $Y = Z^0 + \sqrt{\bar{K}_{\text{sz}}} \cdot X$ típusú összefüggés ábrázolása Na—Ca cserénél (20 °C-on)



2. ábra

Az Y — X diagram 40 °C-on lejátszódott Na—Ca cserére

2. táblázat

 A számításhoz szükséges K° értékek az adott kísérleti feltételek esetén

Hőmérséklet °C	K_{Na}°	K_{Ca}°	K_{Mg}°
	mól/l		
20	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
40	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$1,646 \cdot 10^{-4}$

a (10a) típusú egyenletekhez jutunk. Az egyenletekből nyert görbéket a konkrét esetekben, az 1-4. ábra szemlélteti. Az ábrák függőleges tengelyén (Y) az

$$Y = \frac{Ad - Na}{c_{Na}} \cdot \left\{ 1 + \frac{c_{Ca}}{K_{Ca}[f(c_{Na})]} \right\} / \frac{1}{c_{Na} + \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})]}$$

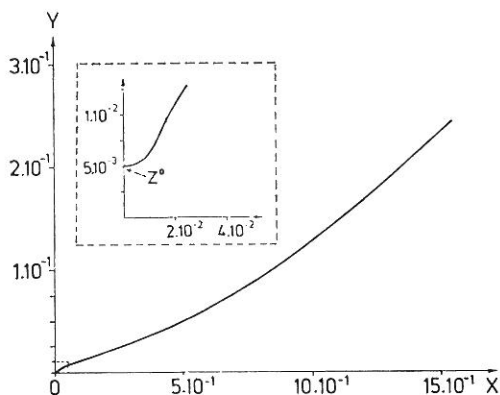
szorzat értékeit, a vízszintes tengelyen pedig az

$$X = \sqrt{Q \cdot \frac{Ad - Ca}{c_{Ca}} \cdot \frac{c_{Ca}}{\bar{K}_{Ca}[f(c_{Na})]} / \frac{1}{c_{Na} + \bar{K}_{Na}[f(c_{Ca})]}}$$

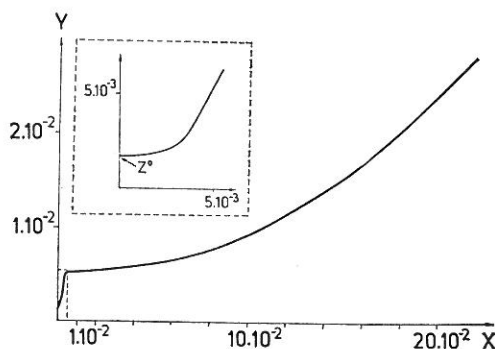
összefüggés adatait tüntették fel. A görbék kezdeti szakaszai a sómentes mono-ionos talajok egyensúlyi adatait reprezentálják, a nagyobb értékek pedig a konkurrens ionokat is tartalmazó rendszerekre vonatkoznak. A grafikonok „0”-ra extrapolált értékei a megfelelő Z° -okat adják, mivel Z° , a $c_{Ca} = 0$, vagy $c_{Mg} = 0$ esetekre jellemző adszorpciós aktív helyek számát jelenti.

A számított Z° értékeket a 4. táblázatban összesítettük.

A 4. táblázat szerint a Na-ionok nagyobb mértékben adszorbeálódnak Mg talajon, mint Ca-talajon.



3. ábra
Na—Mg csere 20 °C-on



4. ábra
Na—Mg csere (40 °C)

3/a. táblázat

A $\bar{K}[f(c)]$ függvények adatai Ca-talajon

20 °C			
Na-koncentráció	Ca-koncentráció	$\bar{K}_{Na} [f(c_{Ca})]$	$\bar{K}_{Ca} [f(c_{Na})]$
0,00443	0,0003	$4,52 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
0,0112	0,00098	$12,2 \cdot 10^{-3}$	$10,9 \cdot 10^{-4}$
0,0196	0,00127	$15,25 \cdot 10^{-3}$	$18,4 \cdot 10^{-4}$
0,0389	0,00206	$24,4 \cdot 10^{-3}$	$35,4 \cdot 10^{-3}$
0,0041	0,01178	$134,2 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
0,0135	0,0121	$137,8 \cdot 10^{-3}$	$12,9 \cdot 10^{-4}$
0,0217	0,0123	$139,0 \cdot 10^{-3}$	$20,2 \cdot 10^{-4}$
0,0413	0,0127	$144,6 \cdot 10^{-3}$	$37,5 \cdot 10^{-4}$

40 °C			
Na-koncentráció	Ca-koncentráció	$\bar{K}_{Na} [f(c_{Ca})]$	$\bar{K}_{Ca} [f(c_{Na})]$
0,0048	0,00045	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,136 \cdot 10^{-3}$
0,0116	0,00102	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
0,0199	0,00137	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$
0,0389	0,00170	$5,39 \cdot 10^{-3}$	$15,2 \cdot 10^{-3}$
0,0045	0,01199	$31,96 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$
0,0140	0,0129	$34,30 \cdot 10^{-3}$	$5,67 \cdot 10^{-3}$
0,0218	0,0129	$34,30 \cdot 10^{-3}$	$8,66 \cdot 10^{-3}$
0,0417	0,0129	$34,30 \cdot 10^{-3}$	$16,33 \cdot 10^{-3}$

A Z^0 -értékeket a megfelelő (10-zel, ill. a 10a-val megegyező alakú) összefüggésekbe helyettesítve csupán egy ismeretlen (a K_{sz}) marad, mely az egyenletekből egyszerűen megadható. Hangsúlyozni kell, hogy az így kapott szelektivitási koeficiensek (5. táblázat) csak az ioncserében ténylegesen résztvevő Na-ionokra vonatkoznak, s nem torzítja az értékeket az adszorpciós effektus révén megkötődött ionmennyiség. A szelektivitási koeficiensek számításához szükséges adatokat móltörtékben fejeztük ki, s figyelembe vettük, hogy ioncsere csak a Ca- vagy Mg-ionokkal befedett felületrészeken mehet végbe. (Előző munkánkban viszont a felületen megkötött mennyiségeket móltörtben, az oldatok Na-koncentrációit pedig — az igen kis nátrium mennyiségek miatt — mól/l egységekben adtuk meg, így az ott közölt szelektivitási koeficiensek számértékeit csak a részadatok dimenzióinak egyeztetése és átszámítás után lehet összehasonlítani az 5. táblázat adataival.)

Az 1–4. számozás a 0,005–0,05 mól/l Na-koncentrációjú oldatokra vonatkozik, az 1. táblázatban közölteknek megfelelő sorrendben.

A szelektivitási koeficienseknek, a cserével megkötött ion móltörtjétől való függését ábrázolva (szelektivitási függvények), a görbe alatti területek grafikus integrálásával megállapíthatjuk a cserefolyamatok termodinamikai konstansát, ill. az ioncserét kísérő standard szabadenergia és standard-ental-

3/b. táblázat

A $\bar{K}[f(c)]$ függvények adatai Mg-talajon

20 °C			
Na-koncentráció	Mg-koncentráció	$\bar{K}_{Na} [f(c_{Mg})]_s$	$\bar{K}_{Mg} [f(c_{Na})]$
0,00405	0,00058	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
0,0106	0,0197	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$16,0 \cdot 10^{-4}$
0,0185	0,00125	$10,2 \cdot 10^{-3}$	$26,9 \cdot 10^{-4}$
0,0373	0,00204	$16,00 \cdot 10^{-3}$	$52,7 \cdot 10^{-4}$
0,00435	0,0122	$88,6 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
0,01202	0,0122	$88,6 \cdot 10^{-3}$	$18,0 \cdot 10^{-4}$
0,0193	0,0128	$94,4 \cdot 10^{-3}$	$28,0 \cdot 10^{-4}$
0,0407	0,0131	$96,6 \cdot 10^{-3}$	$57,4 \cdot 10^{-4}$

40 °C			
Na-koncentráció	Mg-koncentráció	$\bar{K}_{Na} [f(c_{Mg})]$	$\bar{K}_{Mg} [f(c_{Na})]$
0,0042	0,00042	$2,72 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
0,0113	0,00095	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$
0,0188	0,00121	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$4,23 \cdot 10^{-3}$
0,0381	0,00181	$10,2 \cdot 10^{-3}$	$8,41 \cdot 10^{-3}$
0,0045	0,0122	$57,5 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
0,0127	0,0122	$57,5 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
0,0209	0,0128	$60,4 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
0,0420	0,0131	$61,3 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$

piaváltozást (ΔG° és ΔH°); a $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ összefüggés, ill. a van't Hoff egyenlet alapján (6. táblázat).

A 6. táblázatban közölt effektív csereállandók (K) a Na—Ca ioncsere esetén lényegesen nagyobbak adódtak, mint a Na—Mg cserefolyamatnál, azaz

4. táblázat

A Na-ionok adszorpciós aktív helyeinek száma (Z°) Ca- és Mg-talajon

(1) Talaj	Z° (20 °C-on)	Z° (40 °C-on)
	mól/100 g	
Ca-talaj	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Mg-talaj	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

a Ca-talajon nagyobb mértékű volt a Na (csere általi) megkötődése, mint ugyanazon talaj Mg-mal telített formájánál. Ezt támasztják alá a standard szabadenergia-változás (ΔG°) számított értékei is. Látható, hogy a Na-talajjal alakulás mindegyik vizsgált esetben a standard szabadenergia (G°) növekedésével

5. táblázat

A Na—Ca és a Na—Mg csere korrigált szelektivitási
koefficienseinek (K_{sz}) értékei

(1) Variánsok	(2) Oldat száma	Na—Ca		Na—Mg	
		20 °C	40 °C	20 °C	40 °C
a) Konkurens ionok nélkül	1.	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
	2.	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$
	3.	$5,22 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$4,15 \cdot 10^{-3}$
	4.	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	$5,66 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
b) Oldható Ca, ill. Mg jelenlétében	1.	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$
	2.	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$7,98 \cdot 10^{-2}$	$7,34 \cdot 10^{-3}$
	3.	$0,78 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$8,97 \cdot 10^{-3}$	$7,16 \cdot 10^{-3}$
	4.	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$

jár. A Na—Ca-ra számított ΔG° azonban (mindkét hőmérsékleten) kisebb a Na—Mg cserére kapott ΔG° értékeknél, s ebből következően a Ca-talajon — hasonló körülmények között — nagyobb a lehetősége a tulajdonképpeni ioncserének. Ezt a jelenséget a hidratált Na-, Ca- és Mg-ionok átmérőjében fennálló különbségek és az agyagásványok belső felületét alkotó hézagok változatos méretének figyelembe vételével kielégítően értelmezhetjük. A kalciummal telített talajnál ugyanis a hidratált vagy részben hidratált Ca-ionok olyan belső felületrészekre is megkötődhetnek, ahova a nagyobb méretű Mg-ionok nem juthatnak be. A Na-ionoknak (melyek mindkét említett kationnál kisebb átmérőjűek) ezért több olyan felületi elem (üreg) áll rendelkezésre a Mg-tala-

6. táblázat

A Na—Ca és Na—Mg ioncsere néhány termodinamikai jellemzője

(1) Cserefolyamat	(2) Hőmérséklet °C	K	ΔG°	ΔH°
			cal/mól	
Na—Ca	20	$1,43 \cdot 10^{-2}$	2531,5	10 952
	40	$3,45 \cdot 10^{-2}$	2107,7	
Na—Mg	20	$6,25 \cdot 10^{-3}$	3024,8	5 770
	40	$9,94 \cdot 10^{-3}$	2886,0	

jon, melyen adszorbeálódhatnak anélkül, hogy Mg-ionokat cserélnének ki. A folyamatok részletes megismeréséhez természetesen további vizsgálatok szükségesek.

Fentiekkel nincs ellentmondásban az a — kísérletekkel alátámasztott — megfigyelés, hogy Mg-talajon az összes megkötött (adszorbeált és ioncserével kötött) Na-mennyiség általában nagyobb, mint Ca-talajon. Ez a tendencia jelen vizsgálatainknál is megfigyelhető volt (1. és 4. táblázatban).

Megemlítjük továbbá, hogy a kísérletileg mért adatok szokásos értékelekor kapott szabadenergia és szabadentalpia változások előjele, a reakció

hőmérsékletfüggése stb., ellentétes irányú tendenciákat is jelezhet [1] azokhoz az adatokhoz képest, amikor — mint ez esetben is — az adszorpcióval megkötött mennyiségeket elkülönítjük. Az ilyen jellegű eltérések — véleményünk szerint — elsősorban nem az elméleti kiindulópontok különbözőségéből, hanem a folyamatok összefonódása miatt fellépő módosító hatások figyelmen kívül hagyásából adódnak.

Az egyes részfolyamatok pontos felderítése, s a jelenségek mélyebb megismerése érdekében szükséges tehát a felületi reakciók minőségi megkülönböztetése és kvantitatív elkülönítése. Az ilyen megközelítések további finomítása hozzásegít a természetben lejátszódó ioncsere, adszorpció és deszorpció mértékének, illetve ezek talajtani szerepének pontosabb értékeléséhez is.

Ö s s z e f o g l a l á s

Az 1a és 1b egyenletekkel jellemzett Langmuir-típusú izotermákból kiindulva, megkíséreltük a tulajdonképpeni ioncserével megkötött mennyiségeket elkülöníteni a cserére nem vezető felületi reakcióktól, Na—Ca és Na—Mg kölcsönhatásoknál.

A 10, illetve a 10a egyenlet segítségével megadtuk Na-ra vonatkozó maximális adszorpciós kapacitást (Z°) és a cserereakcióra jellemző Na-szelektivitás K_{sz} értékeit, mind a Ca-, mind a Mg-talajon. A megfelelő K_{sz} -értékek segítségével számítottuk az ioncsere termodinamikai konstansait, valamint a ΔG° és a ΔH° paramétereiket. A számítások azt mutatják, hogy az ioncsere mélyreható elemzéséhez szükséges — a talaj által összesen megkötött mennyiségén belül — a cserére nem vezető reakciók révén adszorbeált hányad elkülönítése. A kísérleti adatokból — az említett korrekció nélkül — számított paraméterek ugyanis sokszor eltérő, sőt ellentétes tendenciákat jelezhetnek azokhoz az értékekhez képest, amelyek a szorosan vett ioncsere folyamatokat jellemzik.

A bemutatott megközelítés további finomítása lehetővé teszi a természetes körülmények között lejátszódó ioncsere, adszorpció és deszorpció mértékének, illetve ezek talajtani vonatkozásainak részletesebb elemzését.

I r o d a l o m

- [1] FILEP, Gy. & HARGITAI, I.-NÉ: Kationkicszerélődési folyamatok termodinamikai értékelése talajoldat-rendszerekben. *Agrokémia és Talajtan*. 25. 231—252. 1976.
- [2] GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L.: Solutions, minerals and equilibrium. Harper and Brothers Publ. New-York. 1965.
- [3] KÓNYA, J. & FILEP, Gy.: Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talajoldat-rendszerekben. II. *Agrokémia és Talajtan*. 27. 65—76. 1978.
- [4] USDA Handbook No. 60. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Ed.: RICHARDS, L. A. USDA Washington. 1954.

Érkezett: 1977. október 27.

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

III. Quantitative Separation of Ion-Exchange and Adsorption Processes at Higher ion-Concentrations

GY. FILEP, J. KÓNYA and I. HARGITAI

Isotope Laboratory of the University for Agricultural Sciences KLTE, Debrecen
and Teacher's Training College, Nyíregyháza (Hungary)

Summary

Getting out from isothermes of the type Langmuir characterized by equations 1a. and 1b., we tried to separate the quantities bound by real ion exchange from those bound by surface reactions not producing ion exchange in the case of the interactions between Na and Ca, and Na and Mg, resp.

Values of the maximal adsorptive capacity (Z°) and of the Na selectivity (K_{sz}) characterizing the ion exchange were given by means of equations 10. and 10a., resp., for Ca-soils as well as for Mg-soils. By means of the appropriate K_{sz} -values the thermodynamical constants of ion exchange were calculated as well as the parameters ΔG° and ΔH° . The calculations showed that for an intensive analysis of the ion exchange it is necessary to separate from the total quantity adsorbed by the soil the one adsorbed by reactions not resulting in ion exchange. Without the mentioned corrections the parameters calculated by the experimental data often indicate diverse or even contrasting tendencies compared with the values which characterize the real ion exchange processes.

A further improving of the shown approximation makes possible a more detailed analysis of the ion exchange, the adsorption and the desorption processes taking place under natural circumstances and of their agricultural relations respectively.

Table 1. Data of the Na—Ca and Na—Mg ion exchange equilibrium. (1) Temperature, °C. (2) NaCl solutions mole/litre. a) Desalted Ca-soil; b) in the presence of 0,025 mole/litre CaCl_2 ; c) Desalted Mg-soil; d) in the presence of 0,025 mole/litre MgCl_2 .

Table 2. K° values needed for the calculation in the case of the given experimental conditions.

Table 3/a. Data of the functions $\bar{K} f$ (c) in the case of Ca-soils.

Table 3/b. Data of the functions $\bar{K} f$ (c) in the case of Mg-soils.

Table 4. Number of the adsorptive active spots (places) of Na-ions (Z°) on a Ca- and a Mg-soil. (1) Soil.

Table 5. Values of the corrected selectivity coefficients (K_{sz}) of the Na—Ca and Na—Mg exchange. (1) Variants: a) without concurrent ions; b) in the presence of soluble Ca or Mg. (2) No. of the solution.

Table 6. Thermodynamical characteristics of the Na—Ca and the Na—Mg ion exchange. (1) Exchange process. (2) Temperature, °C.

Fig. 1. The connection $Y = Z^\circ + \sqrt{K_{sz}} \cdot X$ in the case of the Na—Ca ion exchange (at 20 °C).

Fig. 2. Y—X diagram in the case of the Na—Ca ion exchange at 40 °C.

Fig. 3. Na—Mg ion exchange at 20 °C.

Fig. 4. Na—Mg ion exchange at 40 °C.

**Studium heterogener Oberflächenreaktionen in Bodenlösungssystemen
mittels Radioindikation**

**III. Quantitative Trennung der Prozesse des Ionenaustausches
und der Adsorption bei grösseren Ion-Konzentrationen**

GY. FILEP, J. KÓNYA und I. HARGITAI

Isotoplaboratorium der Agrarwissenschaftlichen Universität KLTE, Debrecen
und Hochschule für Lehrerbildung, Nyíregyháza, (Ungarn)

Zusammenfassung

Von den mit den Gleichungen 1a. und 1b. charakterisierten Isothermen vom Typ Langmuir ausgehend, haben wir versucht die durch den eigentlichen Ionenaustausch gebundene Mengen von denjenigen, die durch zu keinem Austausch führenden Oberflächenreaktionen gebunden sind im Falle von Na/Ca und Na/Mg-Wechselwirkungen zu trennen.

Mit Hilfe der Gleichungen 10., bzw. 10a. wurden die Werte der auf Na bezüglichen maximalen Adsorptionskapazität (Z^0) und der für den Austauschvorgang charakteristischen Na-Selektivität (K_{sz}) sowohl für den Ca-, als auch für den Mg-Boden angegeben. Mittels der entsprechenden K_{sz} -Werte wurden die thermodynamischen Konstanten des Ionenaustausches, wie auch die Parameter ΔG^0 und ΔH^0 berechnet. Die Berechnungen zeigten, dass zwecks tiefgründiger Analyse des Ionenaustausches die durch zu keinem Austausch führenden Reaktionen gebundene Menge von der durch den Boden gebundenen gesamten Menge getrennt werden muss. Die aus den Versuchsangaben — ohne die erwähnte Korrektur — berechneten Parameter können nämlich oft abweichende, ja sogar entgegengesetzte Tendenzen im Vergleich zu jenen Werten andeuten, durch die die genau genommenen Ionenaustauschvorgänge charakterisiert sind.

Eine Weiterentwicklung der dargestellten Annäherung ermöglicht eine genauere Analyse des unter natürlichen Verhältnissen ablaufenden Ionenaustausches, sowie des Ausmasses der Adsorption und Desorption, bzw. von deren bodenkundlichen Beziehungen.

Tab. 1. Angaben des Na—Ca und Na—Mg Ionenaustausch-Gleichgewichtes. (1) Temperatur, °C. (2) NaCl-Lösungen, Mol/l. a) Salzfrierer Ca-Boden; b) in Gegenwart von 0,025 Mol/l CaCl₂; c) Salzfrierer Mg-Boden; d) In Gegenwart von 0,025 Mol/l MgCl₂.

Tab. 2. Die zur Berechnung benötigten K^0 -Werte im Falle der gegebenen Versuchsbedingungen.

Tab. 3/a. Angaben der Funktion $\bar{K} f(c)$ im Falle eines Ca-Bodens.

Tab. 3/b. Angaben der Funktion $\bar{K} f(c)$ im Falle eines Mg-Bodens.

Tab. 4. Anzahl der aktiven Adsorptionsstellen der Na-Ionen (Z^0) auf einem Ca- und einem Mg-Boden. (1) Bodenart.

Tab. 5. Werte der korrigierten Selektivitätskoeffizienten (K_{sz}) des Na—Ca- und Na—Mg-Austausches. (1) Varianten: a) ohne konkurrente Ionen; b) in Gegenwart von löslichem Ca, bzw. Mg. (2) Nummer der Lösung.

Tab. 6. Einige thermodynamische Charakteristika des Na—Ca und Na—Mg Ionenaustausches. (1) Austauschvorgang. (2) Temperatur, °C.

Abb. 1. Zusammenhang vom Typ $Y = Z^0 + \sqrt{K_{sz}} \cdot X$ im Falle des Ionenaustausches Na—Ca (bei 20 °C).

Abb. 2. Y—X-Diagramm im Falle des Na—Ca-Ionenaustausches bei 40 °C.

Abb. 3. Na—Mg-Ionenaustausch bei 20 °C.

Abb. 4. Na—Mg-Ionenaustausch bei 40 °C.

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

III. Количественное разделение ионнообменных и адсорбционных процессов при более высоких ионных концентрациях

Дь. ФИЛЭП Й. КОНЯ и И. ХАРГИТАИ

Аграрный Университет, Изотопная лаборатория Университета им. Л. Кошута, Дебрецен и Педагогический институт, Ниредьхаза (Венгрия)

Резюме

Исходя из изотерм типа Лангмюра, характеризующихся уравнениями 1а. и 1б., при взаимодействии Na—Ca и Na—Mg отделили количества, связанные ионным обменом от поверхностных реакций не ведущих к обмену.

Как в Ca-, так и в Mg-почвах с помощью уравнений 10. и 10а. определили максимальную ёмкость поглощения в отношении ионов натрия (Z°) и коэффициенты селективности натрия (K_{sz}), характерные для реакции обмена. Используя соответствующие коэффициенты селективности рассчитали термодинамические константы ионного обмена, а также параметры ΔG° и ΔH° . Расчеты показали, что для всесторонней оценки процесса ионного обмена необходимо определить — из всего количества ионов связанных почвой — количественное соотношение ионов, адсорбированных за счет реакций не ведущих к обмену. Параметры рассчитанные по результатам опытов — без указанных поправок — часто расходятся, более того, показывают противоположную тенденцию по сравнению с теми величинами, которые характеризуют подлинные процессы ионного обмена.

Дальнейшее усовершенствование показанных приближений даст возможность установить размеры ионного обмена, адсорбции и десорбции, проходящих в естественных условиях и глубже охарактеризовать их с точки зрения почвоведения.

Табл. 1. Данные равновесия ионного обмена Na—Ca и Na—Mg (1) Температура, °C. (2) Растворы NaCl моль/л. а) Незасоленная Ca-почва. б) В присутствии 0,025 моль/л раствора CaCl₂. с) Незасоленная Mg-почва. д) В присутствии 0,025 моль/л MgCl₂.

Табл. 2. Величины K° необходимые для расчетов в данных условиях опыта.

Табл. 3а. Данные зависимостей $\bar{K} f(c)$ в Ca-почве.

Табл. 3. Данные зависимостей $\bar{K} f(c)$ в Mg-почве.

Табл. 4. Число мест адсорбционной активности ионов натрия (Z°) в Ca- и Mg-почвах. (1) Почва.

Табл. 5. Величины скорректированных коэффициентов селективности обмена Na—Ca и Na—Mg (K_{sz}). (1) Варианта: а) Без конкурентных ионов. б) В присутствии растворимых Ca или Mg. (2) Номер раствора.

Табл. 6. Некоторые термодинамические показатели ионного обмена Na—Ca и Na—Mg. (1) Реакция обмена. (2) Температура, °C.

Рис. 1. Изображение зависимости типа $Y = Z^\circ + \sqrt{K_{sz}}$ · X при обмене Na—Ca (при температуре 20 °C).

Рис. 2. Диаграмма Y—X обмена Na—Ca, проходящего при температуре 40 °C.

Рис. 3. Обмен Na—Mg при температуре 20 °C.

Рис. 4. Обмен Na—Mg (40 °C).