

C i n k - k a l c i u m i o n k i c s e r é l ő d é s
t e r m o d i n a m i k a i j e l l e m z ő i
k a l c i u m - a g y a g o n

F. F. ASSAAD és D. D. EL-BADRY

Alexandriai Egyetem, Alexandria (Egyiptom)

Sok mezőgazdasági talaj tartalmaz főlegben kalciumot oldható, kicserélhető, vagy precipitált formában. A kalciumnak ez a túlsúlya gyakran vezet a talajoldatban a tápelem ellátottság kiegyensúlyozatlanságához. Különösen így van ez a mikroelemek esetében, miután a mikroelemek az oldatban kis koncentrációban vannak jelen. A tápanyag-ellátottságnak ez a kiegyensúlyozatlansága számos növénytaplálkozási problémát vet fel. Jelen munkánk tárgya, hogy ezek közül a mikrotápelemek közül a cinkiont vizsgáljuk és jellemezzük különböző talajoldatok esetében akkor, ha az oldat kalcium- és cinkkloridot tartalmaz. Ugyancsak tanulmányozzuk a pH és a hőmérséklet hatását a cinkion mozgására. A kísérletek folyamán első lépésben az ionsere izotermákat szerkesztettük meg, és vizsgáltuk azt, hogy ezek hogyan írhatók le a Gibbs–Duhem egyenlettel, valamint azt, hogy a GAINS és THOMAS [7] által megadott számítási módszer hogyan alkalmazható ezekre a rendszerekre.

Az anyag előkészítése

Al-Mahalyból származó agyag mechanikai összetételű öntéstalaj, $< 5 \mu\text{m}$ átmérőjű frakcióját használtuk adszorbensként. Az agyagból először a kalciumkarbonátot és a szerves anyagot távolítottuk el 0,2 n nátrium-etiléndiamin-tetraacetát oldattal történt kezeléssel. Ezután az agyagot kalciumformába vittük át ismételt 1 n kalciumklorid oldatos kezeléssel. A kalcium-agyagból a feleslegben levő kalciumkloridot desztvizés mosással távolítottuk el, majd 50°C -on szárítószekrényben szárítottuk. A szárított agyagot azután aprítottuk, hogy finom részecskéket nyerjünk. A kalcium-agyag kationadszorpciós kapacitása a fenti kezeléseket után $56,03 \text{ mgeé}/100 \text{ g}$ volt.

A szelektivitási együtthatók meghatározása

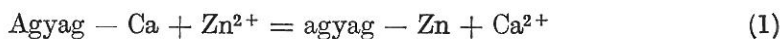
A kalcium-cink kationsere szelektivitási együtthatóinak meghatározására a VAN BLADEL [16] és GAST [8] által kidolgozott dialízises eljárást használtuk. Az eljárásnak megfelelően 50 ml oldatot vittünk műanyag centrifugacsőbe. Az oldat ionerőssége állandó volt, $0,02 \text{ mól/l}$, azonban a két ion mólfraekcióinak aránya változott. Az oldatban helyeztük el a dialízis-hártyát,

mely 1 g kalcium-agyagot tartalmazott, 50 ml desztvízben szuszpenzálva. A dialízis-hártya elhelyezése után a centrifugacsövet dugóval lezártuk és termosztált rázógépre helyeztük. Két hétig rázattuk, majd az egyensúly elérése után a két fázisból aliquot részeket vettünk a fázisok kémiai analízisére. A cink- és kalciumion mennyiségének meghatározása atomabszorpciós spektrofotométerrel történt. A két fázis analízisének adataiból kiszámítottuk az oldatban és az adszorbensen a cinkionok mólfraekcióit, az egyensúly feltételeinek megfelelően, majd megszerkesztettük a kicserélődési izoterma úgy, hogy az adszorbeált cinkion mólfraekcióját (\bar{X}), mint az oldat cinkion mólfraekciójának (X) függvényét ábrázoltuk.

A vizsgálatokat 20 °C és 40 °C-on párhuzamosan végeztük el. Hasonlóképpen elvégeztük a vizsgálatokat úgy, hogy az agyagsuszpenzió pH értékét 4,2; ill. 5,8-ra állítottuk be hígított sósavoldat segítségével. Az oldatban a cinkion mólfraekcióját megkapjuk akkor, ha a cink moláris koncentrációját az oldat moláris koncentrációjával osztjuk az egyensúly beállta után, az adszorbeált cink molárfraekcióját pedig úgy kapjuk, ha az oldat eredeti és egyensúlyi cinkion koncentrációinak különbségét osztjuk a kalcium-agyag kicserélődési kapacitásával. Az egyensúly beállításához használt cinkion tartalmú oldat kis koncentrációjú volt és savas pH-jú, miután ilyen feltételek mellett biztosítható, hogy a cinkion két vegyértékű formája az oldatban domináljon, és hasonlóan viselkedjék más két vegyértékű ionokhoz az agyagfelületen való kicserélődési adszorpciója során. A komplex ionképződés lehetősége a cink-hidroxid képződése, vagy a cinkion kicsapódása ilyen feltételek mellett elhanyagolható, ahogy az SHORT és MORRIS [14], CALVET és PROST [1], CLEMENTZ et al. [3], valamint McBRIDE és MORTLAND [12] infravörös és elektronspin vizsgálatai is bizonyítják.

A cink-kalcium kicserélődési izoterma termodinamikai analízise Gains és Thomas elméletének alapján

Vizsgáljuk a következő kicserélődési reakciót:



Az egyensúlyi rendszerben négy komponenst különböztetünk meg, melyek közül kettő reakciójaként jön létre a másik párt képező két komponens. Egyensúlykor, ha a hőmérséklet és a nyomás állandó, a rendszer szabadenergia-változásának 0-nak kell lennie, azaz:

$$\Delta G_{P,T} = 0 = \mu_{\text{agyag}}(\text{Zn}) + \mu_{\text{oldat}}(\text{Ca}) - \mu_{\text{agyag}}(\text{Ca}) - \mu_{\text{oldat}}(\text{Zn}) \quad (2)$$

ahol: μ_{oldat} és μ_{agyag} az ionok kémiai potenciálját adják az oldatban és az agyagon. Ez a kémiai potenciál kifejezhető a standard kémiai potenciállal a következő összefüggés szerint:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (3)$$

ahol a = az ion aktivitása.

A (3) egyenletet a (2)-be helyettesítve, a következő összefüggést kapjuk:

$$\Delta G_{P,T}^\circ = 0 = \mu_{\text{agyag}}^\circ(\text{Zn}) + \mu_{\text{oldat}}^\circ(\text{Ca}) - \mu_{\text{agyag}}^\circ(\text{Ca}) - \mu_{\text{oldat}}^\circ(\text{Zn}) \quad (4)$$

Az összefüggésből a standard szabadenergia-változást megkapjuk az ionok aktivitásának függvényében a következőképpen:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(a_{\text{agyag}})_{\text{Zn}} (a_{\text{oldat}})_{\text{Ca}}}{(a_{\text{agyag}})_{\text{Ca}} (a_{\text{oldat}})_{\text{Zn}}} = -RT \ln K \quad (5)$$

ahol

K = a termodinamikai egyensúlyi állandó.

GAINS és THOMAS [7] azért, hogy a fenti egyenlet alkalmazhatóságát a kicserélődési egyensúly kísérleti adatainak értelmezésére ellenőrizzék, a standard állapotot a következőképpen választották meg: a kicserélő (agyag) standard állapota a mono-ionos állapot, amely egyensúlyban van a megfelelő kation sójának végtelen hígítású oldatával.

Oldatra vonatkozólag konvencionálisan standard állapotnak vettük azt, amikor a só koncentrációja egységnyi molaritású volt az oldatban.

Ezek által az önkényesen megállapított standard állapotokkal a G° az agyagfelszín és a két kation (Ca^{2+} és Zn^{2+}) közötti relatív affinitás mértékévé válik.

GAINS és THOMAS [7] a K értékét a kísérletileg mérhető értékekhez viszonyítják azáltal, hogy bevezetik az oldatban (γ) és a felületen (f) az ionok aktivitási koefficienseit, melyeket a következőképpen definiálnak:

$$a_{\text{oldat}} = \gamma \cdot X \quad (6\text{-a})$$

$$a_{\text{agyag}} = \bar{f} \cdot \bar{X} \quad (6\text{-b})$$

Az ionkicserélő izotermák, melyek a kicserélhető cinkion és az oldható cinkion móltörtjeinek viszonyát adják meg, a kísérleti adatokból megszerkeszthetőek. A fentieknek megfelelően a cinkion nem korrigált szelektivitási koefficiense a következő összefüggéssel definiálható:

$$\bar{K}_c = \frac{\bar{X}_{\text{Zn}} \cdot X_{\text{Ca}}}{\bar{X}_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{Zn}}} \quad (7)$$

A szelektivitási koefficiens korrekciója az oldatfázisban, a DEBYE—HÜCKEL elmélet alkalmazásán keresztül történhet [13], és a korrigált szelektivitási koefficiens, K_c az alábbi egyenletből a következőképpen kapható:

$$K_c = \bar{K}_c \cdot \frac{\gamma_{\text{Ca}}}{\gamma_{\text{Zn}}} \quad (8)$$

Az (5) egyenletbe behelyettesítve a (6-a), (6-b), (7) és (8) egyenlet értékeit, az oldat és kicserélő fázisok szelektivitására olyan korrigált paramétert nyerhetünk, amely a következő összefüggésekkel definiálható:

$$K = K_c \cdot \frac{\gamma_{\text{Ca}}}{\gamma_{\text{Zn}}} \cdot \frac{\bar{f}_{\text{Zn}}}{\bar{f}_{\text{Ca}}} \quad (9\text{-a})$$

$$\ln K = \ln \bar{K}_c + \ln \frac{\gamma_{\text{Ca}}}{\gamma_{\text{Zn}}} + \ln \frac{\bar{f}_{\text{Zn}}}{\bar{f}_{\text{Ca}}} \quad (9\text{-b})$$

A GIBBS—DUHEM egyenlet alkalmazásával a GAINS és THOMAS [7] egyenletből a termodinamikai egyensúlyi állandót a következőképpen nyerjük integrálással:

$$\ln K = (z_{Ca} - z_{Zn}) + \int_0^1 \ln K_c d\bar{X}_{Zn} = \int_0^1 \ln K_c d\bar{X}_{Zn} \quad (10)$$

A (10) egyenlet jobb oldalának első tagja a két ion töltései közti különbség. Az egyenlet jobb oldalának második tagja az integrálandó rész. Ez az integrálás grafikusan elvégezhető, ha \bar{X}_{Zn} függvényében ábrázoljuk a $\ln K_c$ értéket, és a függvény alatti területet planimetráljuk.

A K termodinamikai egyensúlyi állandóból a kicserélődés standard szabadenergia változását az (1) reakcióra megkapjuk az (5) egyenletből. A standard entalpia változás, ΔH° meghatározható a Van't Hoff összefüggés alkalmazásával:

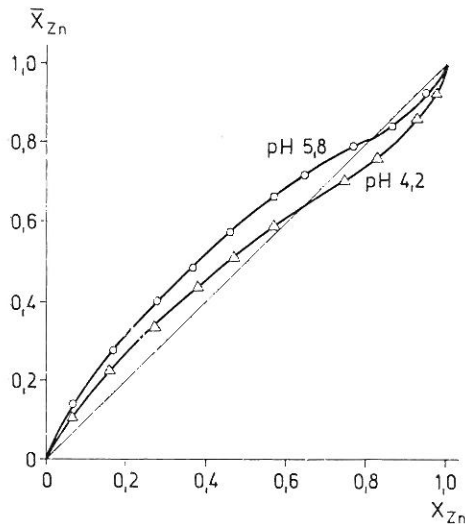
$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11)$$

A kicserélődés standard entrópiája (ΔS°) az alábbi összefüggéssel számítható a szabadenergia és az entalpia változásból:

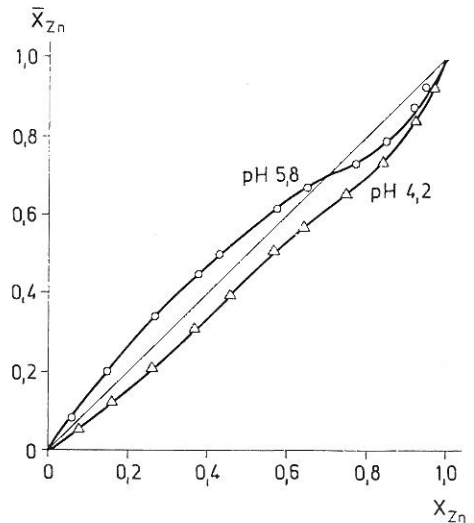
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (12)$$

A vizsgálati eredmények értékelése

A vizsgálati adatokból szerkesztett izotermákat ábrázoljuk az 1. és 2. ábrákon. A kísérleti adatok felvitelével és az adatok értékelésével szerkesztett görbékől, fix kicserélhető cink-móltörtnél, leolvassuk az oldat cink-ionjainak móltörtjét, majd ebből a \bar{K}_c értékeket a (7) egyenlettel számítjuk. A korrigált szelektivitási koefficiensek (K_c) — amelyeket a (8) egyenletből



1. ábra
Cink-kalciumionok kicserélődési izotermája
20 °C-on, 4,2 és 5,8 pH értéknél



2. ábra
Cink-kalciumionok kicserélődési izotermája
40 °C-on és 4,2 és 5,8 pH értéknél

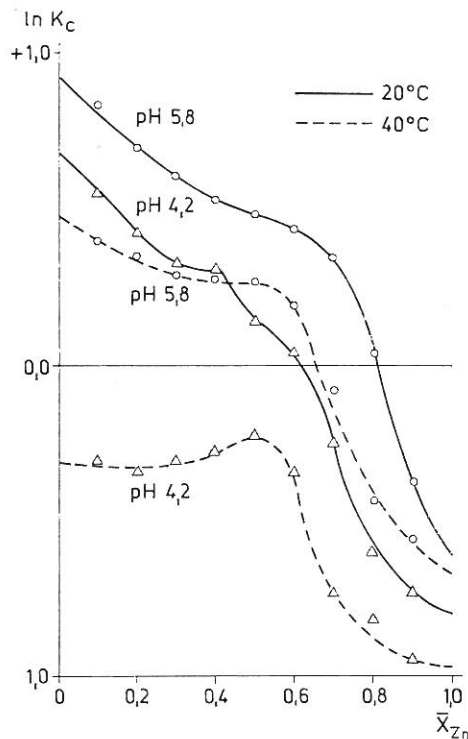
számítottunk — az 1. táblázatban vannak feltüntetve. A kicserélhető cink-ionok móltörtjének (\bar{X}_{Zn}) függvényében ábrázoljuk a szelektivitási koefficiens logaritmusát, ($\ln K_c$) 20 °C és 40 °C-on, valamint 4,2 és 5,8-as pH értékeknél a 3. ábrán.

A termodinamikai egyensúlyi állandó számításánál a (10) egyenletben megadott integrálást a 3. ábrán közölt görbék alatti területek planimetrálsával végeztük.

A standard szabadenergia, aentalpia és az entrópia értéket az (5), (11) és (12) egyenletekből számítottuk. Ezeket a termodinamikai értékeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A rendszer szelektivitásának tulajdonságai

A kalcium-cink kationok kicserélődési reakciójának egyensúlyi vizsgálati adataiból szerkesztett kicserélődési izotermák azt jelzik, hogy a cink-ion adszorpciójánál az egyensúlyi szelektivitási koefficiens (K_c) egyértelműen csökkennek a felület cinkion telítettségének növekedésével (1. táblázat). A szelektivitási koefficiens (K_c) ilyen jellegű változását megmagyarázhatjuk azzal, hogy a kicserélődési helyek telítődésével az ionok a mind nagyobb energiával bíró helyeket foglalják el.



3. ábra

A szelektivitási koefficiens, K_c természetes logaritmus, mint a kicserélhető cink móltörtjének függvénye 20 °C-on és 40 °C-on, 4,2 és 5,8 pH értékeknél

A közeg pH értékének hatását a cinkion szelektivitására vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a cinkion szelektivitása az adszorbenssel szemben nagyobb 5,8-as pH értéknél, mint 4,2 pH-nál. A cinkionnak a közeg savanyodásával csökkenő szelektivitását azzal lehet magyarázni, hogy alacsonyabb pH érték mellett nagyobb a hidrogén- és cinkion közötti versengés, mint a magasabb pH értéknél. STEGER [15], vizsgálva a réz és cink nyomok nemkívánatos szennyeződésének eltávolítását bányaszennyvízből, azt tapasztalta, hogy a bentonitnak, mint kicserélőnek a hatékonysága csökkent, ha a szennyvíz pH értéke 5 alá csökkent. A hatékonyságnak ezt a csökkenését alacsony pH értékeknél a hidrogén- és cinkionok közötti versengéssel magyarázta. Egyensúlyi rendszerekből mért szelektivitási értékek, melyeket az 1. táblázatban az

1. táblázat

Cink—kalcium ioncsere egyensúlyi rendszereinek kísérletileg meghatározott szelektivitási koefficiense (K_c), az adszorbens különböző cinkion telítettsége mellett (\bar{X}_{Zn})

\bar{X}_{Zn}	K_c 20 °C		K_c 40 °C	
	4,2	5,8	4,2	5,8
	pH értékeknél			
0,1	1,74	2,33	0,74	1,48
0,2	1,54	2,02	0,71	1,42
0,3	1,43	1,83	0,73	1,36
0,4	1,29	1,72	0,75	1,35
0,5	1,17	1,63	0,79	1,33
0,6	1,04	1,56	0,71	1,23
0,7	0,77	1,43	0,55	0,91
0,8	0,55	1,06	0,44	0,64
0,9	0,48	0,68	0,38	0,57

1., 2. és 3. ábrákon adtunk meg, azt mutatják, hogy a szelektivitási koefficiens értéke minden kicserélődési izotermánál közel lineárisan csökkent a cinkion móltörtjének növekedésével az oldatban. A szelektivitási koefficiens értéke minden izoterma esetében kisebb 1-nél akkor, ha az oldatban a cinkion móltörtje 0,8-nál nagyobb. Jóval kisebb a szelektivitási együttható 1-nél akkor, ha a cinkion móltörtje (X_{Zn}) 0,8-nál nagyobb és a közeg pH értéke 4,2. Ez azt jelenti, hogy a cink- és kalciumionok adszorpcióképessége megfordul. A szelektivitásnak ilyen jellegű változása azzal magyarázható, hogy a cinkionok koncentrációjának aránya a $ZnOH^+$, vagy $ZnCl^+$ ionok koncentrációihoz viszonyítva nő a $ZnCl_2$ oldat koncentrációjának csökkenésével [2,14]. Tehát az oldatban a cinkion arányos a $ZnOH^+$ és $ZnCl^+$ ionpárokhoz viszonyítva változik az oldat töménységével, és ennek megfelelően a cinkion adszorpcióképessége változik a kiindulási oldat mólfraekciójának (X_{Zn}) függvényében.

A kicserélődés szabadenergiája, ΔG°

A (1) kicserélődési reakció szabadenergiája csökken a hőmérséklet növekedésével. Ugyancsak csökken a kicserélődés szabadenergiája akkor, ha a közeg pH értéke nő. Ez azt jelenti, hogy a cinkion adszorpcióképessége az agyagon nagyobb, mint a kalciumioné, alacsonyabb hőmérsékleten (20 °C) és nagyobb pH értéknél (5,8) jóval nagyobb, mint magasabb hőmérsékleten

2. táblázat

A kicserélődés termodinamikai állapotjelzői különböző hőmérsékleten és pH értékek mellett cink- és kalciumionokat tartalmazó agyag adszorbensen

(1) Termodinamikai jellemzők	20 °C		40 °C	
	4,2	5,8	4,2	5,8
	pH értékeknél			
K	1,02	1,43	0,60	1,04
ΔG° (Cal/mól)	-5,9	-208,6	+309,3	-23,2
ΔH° (Cal/mól)	-4745*	-2854*	-4745*	-2854*
ΔS° (Cal/fok · mól)	-16,17	-9,03	-16,47	-9,11
$\Delta S^\circ_{\text{agyag}}$ (Cal/fok · mól)	-28,42	-21,28	-28,72	-21,36

* A két hőmérsékleten azonos pH értékek mellett, a kicserélődés egyensúlyi állandójából számítva.

(40 °C) és alacsonyabb pH értéknél (4,2). A cinkion nagyobb adszorpcióképességét a mi agyagtalajunk esetében az eredményezi, hogy a rendszer szabadenergiája csökken, ahogy a kalcium-agyagból cink-agyag képződik. Ennek a reakciónak negatív ΔG° értéke azt jelenti, hogy a cinkion jóval erősebben kötődik adszorbensen, mint a kalciumion, feltehetően azért, mert a cinkion átmérője kisebb (0,074 nm) mint a kalciumioné (0,099 nm), és ennek megfelelően a cink sokkal inkább meg tudja közelíteni a felületet, mint a kalciumion, mivel az előbbi esetben az elektrosztatikus erők nagyobbak. A kicserélődési izotermák pH 4,2-nél és 40 °C-on azt mutatják, hogy a kalcium erősebben adszorbeálódik, mint a cink és ennek megfelelően ΔG° pozitív értéket vesz fel. Ilyen feltételek között a fordított reakció — a kalciumion megkötődése a cinkion rovására — csökkenti a rendszer szabadenergiáját, azaz a reakció a kalcium-adszorpció irányába könnyebben megy végbe, mint a cinkion adszorpciójának irányába. Ezt a kalcium-, a hidrogén- és a cinkionok közötti versengéssel magyarázhatjuk a kicserélődési helyeken, valamint ilyen jellegű kicserélődési reakciók exoterm természetével, ami azt jelenti, hogy a szelektivitás a hőmérséklet növekedésével csökken.

Hőtartalom, ΔH°

A kísérleti eredményekből a kicserélődésre kapott standard entalpia érték (ΔH°) a kalcium–cink csere esetében exoterm reakciót jelez. Ez meg egyezik más szerzők által közölt olyan adatokkal, melyek az erősebben adszorbeáló ion megkötődését vizsgálták montmorilloniton, vagy talajokban [8, 9, 10]. A kicserélődési reakció exoterm jellege azt jelenti, hogy a cink-agyag képződése az entalpia csökkenésével jár (2. táblázat). Az entalpia csökkenése jelenti egyúttal a kötése erősség növekedését [6]. A cink-agyag képződése kalcium-agyagból negatív entalpia változás mellett azt is jelenti, hogy a cinkionok kötése erőssége a kicserélő felületen nagyobb, mint a kalciumionoké.

Entrópia (ΔS° és $\Delta S^\circ_{\text{agyag}}$)

ΔS° érték minden tanulmányozott kicserélődési reakció esetében negatív volt (2. táblázat). Emlékeztetni kell azonban arra, hogy a megfigyelt

3. táblázat

A kicserélhető ionok aktivitási koefficiensei (\bar{f}), a kicserélhető cinkion mólfraekciójának (\bar{X}_{Zn}) függvényében

\bar{X}_{Zn}	20 °C				40 °C			
	4,2		5,8		4,2		5,8	
	pH értékeknél							
	\bar{f}_{Ca}	\bar{f}_{Zn}	\bar{f}_{Ca}	\bar{f}_{Zn}	\bar{f}_{Ca}	\bar{f}_{Zn}	\bar{f}_{Ca}	\bar{f}_{Zn}
0,1	0,993	0,576	0,997	0,611	0,942	0,811	0,996	0,698
0,2	0,977	0,640	0,978	0,692	0,876	0,840	0,992	0,725
0,3	0,960	0,679	0,955	0,745	0,828	0,821	0,984	0,750
0,4	0,956	0,694	0,936	0,776	0,789	0,805	0,983	0,756
0,5	0,847	0,765	0,915	0,802	0,766	0,776	0,962	0,765
0,6	0,832	0,808	0,893	0,817	0,682	0,820	0,941	0,974
0,7	0,682	0,895	0,844	0,843	0,518	0,911	0,803	0,915
0,8	0,527	0,976	0,674	0,907	0,377	0,973	0,632	1,030
0,9	0,473	0,995	0,464	0,975	0,277	0,998	0,565	1,040

ΔS° a nettó változást, vagyis az egész rendszer entrópiájának változását jelenti. Ez az érték egy jelentős negatív tényezőt tartalmaz, mely az adszorbens felületéről az oldatfázisba lépő kalciumion megnövekedett hidratációjából ered. A rendszer nettó entrópia változásához kisebb mértékben, de hozzájárul még az a változás is, mely az adszorbens duzzadó képességében következik be akkor, amikor az kalcium-formából cink-formába megy át az (1) reakciónak megfelelően. Ezért azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a vizsgált esetben a kicserélődés entrópiáját alapvetően a kicserélődésben résztvevő ionok hidratációjának entrópiái határozzák meg. Miután a cinkion hidratációs entrópiája $-25,45$ e. u. (elektrosztatikai egység) jóval negatívabb, mint a kalciumion hidratációs entrópiája $-13,20$ e. u. [11], a $\Delta S_{\text{agyag}}^\circ$ reprezentálja a kicserélő felület entrópiájának változását, amely negatív érték, s melyet az alábbiakkal magyarázhatunk:

Az (1) reakcióra a standard entrópia változást formálisan a következő összefüggéssel írhatjuk le [5]:

$$\Delta S^\circ = (S_{Zn}^\circ)_{\text{agyag}} + (S_{Ca}^\circ)_{\text{oldat}} - (S_{Ca}^\circ)_{\text{agyag}} - (S_{Zn}^\circ)_{\text{oldat}} \quad (13)$$

A (13) egyenletet átrendezve a következő kifejezésre jutunk:

$$\Delta S^\circ = (S_{Zn}^\circ - S_{Ca}^\circ)_{\text{agyag}} - (S_{Zn}^\circ - S_{Ca}^\circ)_{\text{oldat}} \quad (14)$$

A (14) egyenlet jobb oldalán szereplő első zárójeles tag jelenti a felület entrópiájának változását az ionszere reakció hatására, ez tükrözi az ionoknak a felületen való eloszlását, a második zárójeles kifejezés az oldat entrópia változását adja.

Ez az egyenlet mutatja az entrópia változás fontosságát az oldatfázisban, mely meghatározhatja a kicserélő fázis entrópia változását ($\Delta S_{\text{agyag}}^\circ$). Az oldat entrópiáját behelyettesítve cink- és kalciumion esetében, $\Delta S_{\text{agyag}}^\circ$ jóval negatívabbá válik, mint a rendszer teljes entrópia változása ΔS° (2. táblázat). Ez egyúttal azt is jelenti, hogy az agyag-felület által előidézett entrópia változás nagyobb, mint amennyit a nettó entrópia változás, ΔS° mutat.

A. táblázat

Az adszorbeált ionok aktivitásából (\bar{f}), és a szelektivitási koefficiensekből (K_c) számított termodinamikai egyensúlyi állandók (K)

\bar{X}_{Zn}	20 °C						40 °C					
	4,2			5,8			4,2			5,8		
	pH értékeknél											
K_c	$\frac{\bar{f}_{Zn}}{\bar{f}_{Ca}}$	K	K_c	$\frac{\bar{f}_{Zn}}{\bar{f}_{Ca}}$	K	K_c	$\frac{\bar{f}_{Zn}}{\bar{f}_{Ca}}$	K	K_c	$\frac{\bar{f}_{Zn}}{\bar{f}_{Ca}}$	K	
0,1	1,74	0,580	1,01	2,33	0,613	1,43	0,74	0,861	0,64	1,48	0,701	1,04
0,2	1,54	0,655	1,01	2,02	0,708	1,43	0,71	0,959	0,68	1,42	0,731	1,04
0,3	1,43	0,707	1,01	1,83	0,780	1,43	0,73	0,992	0,72	1,36	0,762	1,04
0,4	1,29	0,726	0,94	1,72	0,829	1,43	0,75	1,020	0,77	1,35	0,769	1,04
0,5	1,17	0,903	1,06	1,63	0,877	1,43	0,79	1,013	0,80	1,33	0,795	1,06
0,6	1,04	0,971	1,01	1,56	0,915	1,43	0,71	1,203	0,85	1,23	0,844	1,04
0,7	0,77	1,312	1,01	1,43	0,999	1,43	0,55	1,759	0,97	0,91	1,140	1,04
0,8	0,55	1,852	1,02	1,06	1,346	1,43	0,44	2,581	1,14	0,64	1,630	1,04
0,9	0,48	2,104	1,01	0,68	2,101	1,43	0,38	3,613	1,37	0,57	1,841	1,05

Az entrópia ilyen mértékű csökkenése a cinkion telítettség növekedésével azt is jelenti, hogy a cinkionok a felületen jóval rendezettebben fordulnak elő, mint a kalciumionok. Ilyen jellegű entrópia csökkenése egyúttal hozzájárul ahhoz is, hogy a rétegvíz molekulák jóval szabályosabb szerkezettel bírnak cink-, mint kalciumionos telítés esetében, mivel a cinkion hidratációs energiája nagyobb, mint a kalciumion hidratációs energiája (– 489 K Cal/mól, – 377 K Cal/mól) [4].

Ez a két hatás okozza azt, hogy a cinkionok jóval közelebb kerülhetnek a felszínhez, mint a kalciumionok. Ez a közelség gátolja a cinkionok szabad mozgását, azáltal, hogy csökkenti koordinációs számukat, ami viszont az entrópia csökkenéséhez vezet az agyag felszínén, ha a kalcium- cinkionra cserélődik ki.

A kicserélhető cink- és kalciumionok aktivitási koefficiensei \bar{f}_{Zn} , \bar{f}_{Ca} :

A kicserélhető cink- és kalciumionok aktivitási koefficienseit a GAINS és THOMAS [7] által megadott alábbi egyenletekből számoltuk:

$$\ln \bar{f}_{Zn} = (\bar{X}_{Zn} - 1) \ln K_c + \int_{\bar{X}_{Zn}}^1 \ln K_c \, d \bar{X}_{Zn} \quad (15)$$

$$\ln \bar{f}_{Ca} = \bar{X}_{Zn} \ln K_c - \int_0^{\bar{X}_{Zn}} \ln K_c \, d \bar{X}_{Zn} \quad (16)$$

A számítások eredményét a 3. táblázatban közöljük. A fenti eljárással megkaptuk a kicserélhető kationok aktivitási koefficienseit, melyek azok relatív mozgékonyágát tükrözik a kicserélhető kationok különböző összetétele mellett [5,6]. A kapott kicserélhető kalcium- és cinkionok aktivitási koefficiensei ezeknek az ionoknak az adszorpcióképességét reprezentálják az agyag felületén különböző iontelítettség mellett. Így pl. a cinkion adszorpcióképesége csökken az agyagfelület cinkion telítettségének (\bar{X}_{Zn}) növeke-

désével, míg a cinkion aktivitási koefficiense a felületen (\bar{f}_{Zn}) a telítettség növekedésével nő. Ezzel egyidejűleg a felület szelektivitása a kalciumionra nőtt (1. és 2. ábrák izotermái), viszont a kicserélhető kalciumion aktivitási koefficiense (\bar{f}_{Ca}) csökkent az adszorbens növekvő cinkion telítettségével (3. táblázat). Ez a változás a felületen levő kicserélhető ionok közötti versengésre vezethető vissza, amennyiben a cinkion adszorpcióképessége nagyobb, mozgékonyasága kisebb lesz, mint a kalciumioné. Fordított tendenciát lehet megfigyelni a kalciumionnál, amikor a felületen a kicserélhető cinkionok móltörtjének növekedésével a kalciumion mozgékonyasága csökken, mivel a kalciumionra az adszorbens szelektivitása nőtt (3. táblázat). A K_c értékeinek alakulása \bar{X}_{Zn} változása mellett a kicserélhető cink- és kalciumionok aktivitási koefficienseinek viszonyszámával — a (9) egyenletnek megfelelően — írható le. Amennyiben ez a GAINS és THOMAS [7] elméletében rejlő feltételezés igaz, úgy lehetőség van arra, hogy a termodinamikai egyensúlyi állandót meghatározzuk a (9) egyenlet alkalmazásával, felhasználva a kicserélhető kalcium adott móltörtjének, a kicserélhető kalcium- és cinkionok aktivitási koefficienseinek és a hozzátartozó szelektivitási koefficiensek értékeit. A kicserélhető cinkion minden egyes meghatározott móltört értékéhez számolt „K” értékének meg kell egyeznie annak a termodinamikai egyensúlyi állandónak az értékével, melyet úgy kapunk, hogy — a (10) egyenletnek megfelelően — az ionkicserélődés izotermáját integráljuk. Ezeknek a termodinamikai állandóknak az értékeit adjuk meg a 4. táblázatban. Az így kapott értékek többnyire megegyeznek az integrált értékkel, melyeket a 2. táblázatban adtunk meg. A pH 4,2-n, 40 °C mellett meghatározott izoterma értékei azonban nincsenek mindig összhangban az integrálással kapott értékkel (0,6). Ezt valószínűleg a hidrogén-, a cink- és a kalciumionoknak az adszorbens felületén történt versengésével magyarázható. Ettől eltekintve a (9) egyenlet alapján számolt K értékek jó egyezést mutatnak a (10) egyenletből integrálással számított értékekkel, ami arra utal, hogy GAINS és THOMAS [7] elmélete alkalmas a kalcium—cink kicserélődési reakció leírására agyagtalajon éppen úgy, mint agyagásványok esetében.

Összefoglalás

Meghatároztuk a kalcium—cink ionkicserélődés standard szabad-energiáját (ΔG°), entalpiáját (ΔH°) és entrópiáját (ΔS°) cinkionokat tartalmazó, híg, vizes oldatban a kalcium-agyag egyensúlyi rendszereiből két különböző hőmérsékleten és két pH érték mellett. Az ionok kicserélődési izotermájának meghatározásához a dialízises módszert alkalmaztuk. Az ionsere izotermája arra utalt, hogy a cinkion adszorpcióképessége jelentősen nagyobb volt, mint a kalciumioné, különösen alacsonyabb hőmérsékleten (20 °C) és nagyobb pH értéknél (5,8). A cinkion szelektív adszorpciója, a kalcium—cink ionkicserélődéskor együtt jár a rendszer standard szabadenergiájának, entalpiájának és entrópiájának csökkenésével.

A vizsgálati adatok arra utalnak, hogy a cink- és kalciumion hidratációs entrópiájának különbsége meghatározza a rendszer normál entrópia változását, és ez az, ami a cinkion szelektív adszorpciójához vezet.

Meghatároztuk a cink- és kalciumionok aktivitási koefficienseit a GAINS és THOMAS elmélet alapján. A számolt adatok azt mutatják, hogy az

ionok aktivitása jellemzi a cink- és kalciumionok szelektív adszorpcióját különböző kicserélhető kation összetétel mellett.

Végül kiszámítottuk a termodinamikai egyensúlyi állandók integrált értékeit és összehasonlítottuk azokkal az értékekkel, melyeket meghatározott cinkion telítettség mellett a megfelelő szelektivitási együtthatókból és a kicserélhető kationok aktivitási koefficienseinek viszonyából számoltunk. A két különböző módszerrel nyert adatok közel azonosak, ami azt jelenti, hogy GAINS és THOMAS [7] termodinamikai eljárása a vizsgált reakciókra érvényes.

Irodalom

- [1] CALVET, R. & PROST, R.: Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays Clay Miner.* **19**. 175—186. 1971.
- [2] CHARLOT, G.: *Qualitative inorganic analysis*. John Wiley Sons. Inc. New York. 1945.
- [3] CLEMENTS, D. M., PINNAVIA, T. J. & MORTLAND, M. M.: Stereochemistry of hydrated copper II ions on the interlamellar surfaces of layer silicates. An electron spin resonance study. *J. Phys Chem.* **77**. 196—200. 1973.
- [4] COTTON, F. A. & WILKINSON, G.: *Advanced inorganic chemistry*. Interscience Publishers. John Wiley Sons. New York. 1971.
- [5] DIEST, J. & TALIBUDEN, O.: Thermodynamics of K — Ca exchange in Soils. *J. Soil Sci.* **18**. 138—148. 1967.
- [6] EL-SAYED, M. H., BURAU, R. G. & BABCOOK, K. L.: Thermodynamics of Ca — Cu (II) exchange on bentonite clay. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **34**. 397—400. 1970.
- [7] GAINS, G. L. Jr. & THOMAS, H. C.: Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* **21**. 714—718. 1953.
- [8] GAST, R. G.: Standard free energies of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**. 37—41. 1969.
- [9] GAST, R. G. & KLOBE, W. D.: Sodium — Lithium exchange equilibria on vermiculite at 25 ° and 50 ° C. *Clays and Clay Miner.* **19**. 311—319. 1971.
- [10] GAST, R. G., VAN BLADEL, R. & DESHPANDE, R. B.: Standard heats entropies of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**. 661—664. 1969.
- [11] HORNE, R. A.: *Water and aqueous solutions*. Wiley — Interscience N. Y. P. P. 519. 1972.
- [12] MCBRIDE, M. B. & MORTLAND, N. M.: Copper II interactions with montmorillonite: Evidence from physical methods. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **38**. 408—415. 1974.
- [13] MOORE, W. J.: *Physical chemistry*. Prentice Hall, Inc. New Jersey. 1972.
- [14] SHORT, E. L. & MORRIS, D. F.: Zinc chloride and zinc bromide complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **18**. 192—198. 1961.
- [15] STEGER, H. F.: Adsorption of trace quantities of metal ions by clay minerals. Fourth mines Branch seminar on environmental improvement. Rep. ADM 73—1, Mines Branch. Department of Energy, Mines and Resources of Canada. 1973.
- [16] VAN BLADEL, R.: A short account of a thermodynamical and thermochemical study of the exchange of potassium for alkaline and alkaline earth cations in clays. *Potash Rev.* **38**. (4) 1—12. 1967.

Érkezett: 1980. január 9.

Thermodynamic Quantities in the Exchange of Zinc with Calcium Ions in Ca-Clay Soil

F. F. ASSAAD and D. D. EL-BADRY

University of Alexandria, Alexandria (Egypt)

Summary

Standard free energy ΔG° , enthalpy ΔH° and entropy ΔS° changes for the reaction of zinc ion in dilute aqueous solutions with calcium ion in Ca — clay were estimated at two different temperatures and with two pH values from equilibrium ionic distribution.

Dialysis bag technique was used to establish the ion exchange isotherms. The isotherms indicated that zinc ion was more selective than calcium especially at the lower temperature (20 °C) and the higher pH value (5,8).

The selective uptake of Zn^{2+} ion was accompanied by a decrease in the G° , H° and S° in the Zn — Ca exchange reaction.

The difference in the entropies of hydration of zinc and calcium ions appeared to be the major factor in determining $\Delta S_{\text{clay}}^\circ$, which in turn governed the selective uptake of the former ion.

The activity coefficients of adsorbed zinc and calcium were calculated (GAINS and THOMAS [7]). It was shown that these activities represent the selectivity behaviour of Zn and Ca at different surface compositions.

Finally, values of integrated thermodynamic equilibrium constants are compared with the Ks values obtained by introducing the selectivity and the activity coefficients data at fixed \bar{X}_{Zn} .

The values obtained by these two methods of calculations are nearly the same, i. e. the thermodynamic treatments of GAINS and THOMAS is valid for these reactions.

Table 1. Experimentally determined equilibrium selectivity, K_c , vs. fixed mole fraction of Zn on clay, \bar{X}_{Zn} , for the exchange of Zn with Ca at (20°, 40 °C) and/pH 4,2, 5,8).

Table 2. Thermodynamic equilibrium constant standard free energies, heats and entropies of exchange at 20° and 40 °C on 4,2 and 5,8 pH values of zinc with calcium ion in clay.

Table 3. Activity coefficients of the adsorbed ions (\bar{f}), as a function of zinc mole fraction, \bar{X}_{Zn} , in clay.

Table 4. Thermodynamic equilibrium constant, K, calculated from the selectivity coefficients, K_c , and activity coefficients, \bar{f} , of adsorbed ions.

Fig. 1. Zinc-calcium exchange isotherms at 20 °C on 5,8 and 4,2 pH values.

Fig. 2. Zinc-calcium exchange isotherms at 40 °C on 5,8 and 4,2 pH values.

Fig. 3. Natural logarithms of selectivity coefficients, K_c , vs. mole fraction of adsorbed zinc, \bar{X}_n , at 20 °C and 40 °C on 5,8 and 4,2 pH values.

Thermodynamische Kennwerte des Zink-Calcium Ionenaustausches bei einem Ca-Ton

F. F. ASSAAD und D. D. EL-BADRY

Universität von Alexandrien, Alexandria (Ägypten)

Zusammenfassung

Es wurden die standard freie Energie (ΔG°), die Entalpie (ΔH°) und die Entropie (ΔS°) des Ca-Zn-Ionenaustausches aus den Gleichgewichtssystemen einer Zn-Ionen enthaltenden, verdünnten, wässrigen Lösung und des Ca-Tones bei 2 verschiedenen Temperaturen und pH-Werten festgestellt. Die Bestimmung der Ionenaustauschisothermen geschah mit Hilfe der Dialyse-Methode. Nach der Isotherme des Ionenaustausches soll die Adsorptionsfähigkeit des Zn-Ions bedeutend grösser sein als die des Ca-Ions, besonders bei einer niedrigeren Temperatur (20 °C) und einem höheren pH-Wert (5,8). Die selektive Adsorption des Zn-Ions ist bei dem Ca-Zn-Ionenaustausch mit einer Abnahme der standard freien Energie, der Entalpie und der Entropie des Systems verbunden.

Die Ergebnisse sprechen dafür, dass der Unterschied in der Hydratationsentropie des Zn- und Ca-Ions die Änderung der normalen Entropie des Systems bestimmt und dies dann zur selektiven Adsorption des Zn-Ions führt.

Es wurden die Aktivitätskoeffizienten der Zn- und Ca-Ionen aufgrund der Theorie von GAINES und THOMAS [7] bestimmt. Die berechneten Daten zeigten, dass die selektive Adsorption der Zn- und Ca-Ionen bei verschiedener Zusammensetzung der austauschbaren Kationen durch die Ionenaktivitäten gekennzeichnet werden.

Schliesslich berechneten wir die integrierten Werte der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und verglichen sie mit jenen Werten, die wir — bei bestimmter Zn-Ionensättigung — aus den entsprechenden Selektivitätskoeffizienten und dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der austauschbaren Kationen berechnet haben. Die mit Hilfe der zwei verschiedenen Methoden gewonnenen Angaben sind nahezu gleich, dies bedeutet, dass das thermodynamische Verfahren nach GAINES und THOMAS [7] für die untersuchten Reaktionen gültig ist.

Tab. 1. Experimentell bestimmte Selektivitätskoeffizienten (K_c) der Gleichgewichtssysteme des Zn-Ca Ionenaustausches bei verschiedener Zn-Ionensättigung des Adsorbenten (\bar{X}_{Zn}), und bei 20 und 40 °C, sowie pH-Werten von 4,2 und 5,8.

Tab. 2. Thermodynamische Zustandsparameter des Ionenaustausches bei verschiedenen Temperaturen (20 u. 40 °C) und pH-Werten (4,2 bzw. 5,8) von Zn- und Ca-Ionen in adsorbiertem Zustand enthaltendem Ton. x = berechnet aus der Gleichgewichtskonstante des Austausches bei verschiedenen Temperaturen und bei gleichem pH-Wert.

Tab. 3. Aktivitätskoeffizienten der austauschbaren Ionen (\bar{f}) als Funktion der Molfraktion der austauschbaren Zn-Ionen (\bar{X}_{Zn}).

Tab. 4. Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten (K) berechnet aus der Aktivität der adsorbierten Ionen (\bar{f}) und aus den Selektivitätskoeffizienten (K_c).

Abb. 1. Austauschisotherme der Zn-Ca-Ionen bei 20 °C und den pH-Werten 5,8 und 4,2.

Abb. 2. Austauschisotherme der Zn-Ca-Ionen bei 40 °C und den pH-Werten 5,8 und 4,2.

Abb. 3. Logarithmische-Werte des Selektivitätskoeffizienten (K_c) als Funktion der Molfraktion der austauschbaren Zn-Ionen bei 20 und 40 °C und den pH-Werten 5,8 und 4,2.

Термодинамические показатели ионного обмена цинк-кальций в кальциевых глинах

Ф. Ф. АССАД и Д. Д. ЭЛ-БАДРИ

Александрийский Университет, Александрия (Египет)

Резюме

В равновесной системе холодного водного раствора содержащего ионы цинка и кальциевой глины, при различных температурах и двух значениях рН определили стандартную свободную энергию ионного обмена кальций — цинк (ΔG°), энтальпию (ΔH°) и энтропию (ΔS°). Для определения изотермы ионного обмена использовали метод диализа. Изотерма ионного обмена показывает, что адсорбционная способность ионов цинка была значительно выше, чем ионов кальция, особенно при относительно низкой температуре (20°C) и более высоком значении рН (5,8). Селективная адсорбция ионов цинка во время ионного обмена кальций-цинк сопровождается снижением свободной энергии, энтальпии и энтропии системы.

Данные исследований показывают, что разница между гидратационной энтропии ионов цинка и кальция определяет изменение нормальной энтропии системы, что ведет к селективной адсорбции ионов цинка.

Определили коэффициенты активности ионов цинка и кальция по теории Генис и Томас [7]. Рассчитанные величины показывают, что селективная адсорбция ионов цинка и кальция, наряду с различным составом обменных катионов, определяется и ионной активностью.

Наконец, вычислили интегральные величины коэффициентов термодинамического равновесия и сравнили их с величинами, рассчитанным по коэффициентам селективности в определенных условиях насыщенности ионами цинка и соотношению коэффициентов активности обменных катионов. Результаты полученные двумя различными методами почти тождественны, что говорит о действительности термодинамического метода Генис и Томас для изученных реакций.

Табл. 1. Коэффициенты селективности, определенные опытным путем для равновесных систем ионного обмена цинк-кальция (K_C), при различной насыщенности адсорбента ионами цинка (\bar{X}_{Zn}), при температурах 20 и 40°C и рН — 4,2 и 5,8.

Табл. 2. Термодинамические показатели состояния обмена при различных температурах и значениях рН в процессе адсорбции глиной, содержащей ионы цинка и кальция. x = рассчитано по постоянным равновесия обмена при двух температурах и одинаковых величинах рН.

Табл. 3. Коэффициенты активности обменных ионов (\bar{f}) в зависимости от молярной фракции ионов обменного цинка (\bar{X}_{Zn}).

Табл. 4. Постоянные термодинамического равновесия (K) рассчитанные по активностям адсорбированных ионов (\bar{f}) и коэффициентам селективности (K_C).

Рис. 1. Изотерма ионного обмена цинк-кальций при температуре 20°C и рН 5,8 и 4,2.

Рис. 2. Изотерма ионного обмена цинк-кальций при температуре 40°C и рН 4,2 и 5,8.

Рис. 3. Натуральный логарифм коэффициента селективности (K_C) в зависимости от молярной концентрации обменного цинка при значениях температуры 20 и 40°C и рН 5,8 и 4,2.