

A bárium ionasszociátumok szerepének értékelése a talaj kationkicserélő kapacitásának Mehlich-féle meghatározása során

CSILLAG JULIANNA

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A talajok Mehlich-módszerrel meghatározott kationkicserélő kapacitás (T) értékei szignifikánsan nagyobbak, mint akár a Na-acetátos, akár az izotóphígításos módszerrel mért értékek (DARAB és RÉDLYNÉ, 1977, 1981; PRATT és HOLOWAYCHUK, 1954). A szakirodalomban többen a bárium ionasszociátumok képződésében látják ennek egyik lehetséges okát (CARLSON és OVERSTREET, 1967; DARAB és RÉDLYNÉ, 1977, 1981). Minthogy rendelkezésünkre áll egy számítógépes modell, melynek segítségével számítani tudjuk az oldatban levő kationok és anionok elektrosztatikus vonzásának eredményeképpen létrejövő ionasszociátumok koncentrációját (CSILLAG és DARAB, 1985), a modell kisebb átalakításával megvizsgáltuk, hogy ez a hipotézis valóban magyarázatot adhat-e a Mehlich-módszerrel mért nagyobb T-értékre.

A Mehlich-módszer során az alkalmazott telítő oldat 8,1 pH-ra beállított 0,2 N BaCl₂-oldat (MÉM Ágazati Szabvány, 1978). A feltételezések szerint ebben a viszonylag tömény és lúgos kémhatású oldatban a Ba²⁺-ionok egy része 1 pozitív töltésű BaOH⁺- és BaCl⁺-ionpár formájában van jelen, és ilyen formában kötődik meg a szilárd talajrészecskék felületén (CARLSON és OVERSTREET, 1967; DARAB és RÉDLYNÉ, 1981; VAN BLADEL et al., 1975). Minthogy az 1 pozitív töltésű ionpárban kötött báriumból több szükséges a kicserélhető kationok kiszorításához, mint a Ba²⁺-ionból, a kationkicserélő kapacitás látszólag nagyobb lehet a ténylegesnél.

A számítást iteratív közelítéssel végeztük. A telítő oldat ionkoncentrációiból és pH-jából kiindulva, a lehetséges ionpárok termodinamikai asszociációállandóinak (SILLÉN és MARTELL, 1964) és az ionok aktivitási koefficienseinek ismeretében számítottuk a BaOH⁺- és BaCl⁺-ionpárok koncentrációját.

A Mehlich-módszer telítő oldatában levő BaOH⁺- és BaCl⁺-ionpárok koncentrációjának számítása:

Kiinduló adatok:

1. A telítő oldat ionkoncentrációi: $c_{\text{Ba}^{2+}} = 100$ mmol/l; $c_{\text{Cl}^-} = 200$ mmol/l.
2. A telítő oldat pH-értéke: 8,1.
3. A képződő ionpárok termodinamikai asszociációállandói (K_a):
BaOH⁺ = 4,37; BaCl⁺ = 0,74.
4. Az ionok aktivitási koefficiensei.

Eredmény adatok:

$$c_{\text{BaOH}^+} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/l};$$

$$c_{\text{BaCl}^+} = 2,5 \text{ mmol/l}.$$

A számítás bebizonyította, hogy a BaOH^+ -ionpár képződése az oldat viszonylag kis OH^- -ion koncentrációja miatt elhanyagolható, de a BaCl^+ -ionpár mennyisége sem jelentős, kevesebb, mint az oldat összes Ba^{2+} -koncentrációjának 3%-a. Ugyanis, bár a Cl^- -ion nagy mennyiségben van jelen az oldatban, a Ba^{2+} és a Cl^- asszociátum képzésre való hajlama kicsi, amint ezt az asszociációállandó kifejezi.

A báriumtartalmú ionpárok feltehetőleg olyan arányban vesznek részt a kationok kicserélésében, ahogy a telítő oldatban előfordulnak. Az ionpárképződés tehát — ellentétben az irodalmi adatokkal — nem játszhat jelentős szerepet abban, hogy a Mehlich-módszerrel mért kationkicserelő kapacitás nagyobb, mint az egyéb módszerekkel meghatározott értékek. Valószínűleg más hatások játszanak közre (DARAB és RÉDLYNÉ, 1977, 1981). Lehetséges például, hogy a Na-acetátos módszernél a telítéshez használt Na^+ -ion nem cseréli ki teljesen a talaj kétvegyértékű kationjait, vagy, hogy az izotóphígításos módszernél az izotópeloszlás nem felel meg az egyensúlyi rendszer feltételeinek. Lejátszódhatnak egyéb kémiai reakciók: így például a rosszul oldódó sók (pl. a karbonátok) felületükön a Ba^{2+} -ionokat kicserélhető formában megkötöhetik, így növelve a Mehlich-módszerrel mért T-értéket.

Irodalom

- CARLSON, R. M. & OVERSTREET, R., 1967. A study of the ion exchange behaviour of the alkaline earth metals. *Soil Sci.* **103**, 213—218.
- CSILLAG J. & DARAB K., 1985. Számítógépes modell az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak tanulmányozására telítési talajkivonatokban. *Agrokémia és Talajtan.* **34**, 27—52.
- DARAB K. & RÉDLY L-NÉ, 1977. A kationkicserelő kapacitás és a kicserélhető kationok meghatározása szikes talajokban. *Agrokémia és Talajtan.* **26**, 123—162.
- DARAB K. & RÉDLY L-NÉ, 1981. A talajok kationkicserelő képességgel rendelkező összetevői. *Agrokémia és Talajtan.* **30**, 37—50.
- MÉM Ágazati Szabvány, 1978. A talaj kation adszorpciós kapacitásának meghatározása. Módosított Mehlich eljárás. MSZ-08, 0215-78, S-09, 631.414.3.
- PRATT, P. F. & HOLOWAYCHUK, N., 1954. A comparison of ammonium acetate, barium acetate, and buffered barium chloride methods of determining cation exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **18**, 365—368.
- SILLÉN, L. G. & MARTELL, A. E., 1964. Stability constants of metal-ion complexes., I. *The Chem. Soc., London.*
- VAN BLADEL, R., FRANKART, R. & GHEYI, H. R., 1975. A comparison of three methods of determining the cation exchange capacity of calcareous soils. *Geoderma.* **13**, 289—298.

Érkezett: 1986. április 2.

Evaluation of the role of barium ion-pairs in the Mehlich determination of the cation exchange capacity of the soil

J. CSILLAG

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

Summary

Literature data indicate that cation exchange capacity (CEC) values of soils determined by the Mehlich method are significantly higher than those measured using the Na-acetate or isotope dilution methods. Some authors attribute this fact to the ion-pair formation of Ba^{2+} .

The concentrations of $BaCl^+$ and $BaOH^+$ ion-pairs in the saturating solution were calculated by a computerized model using the pH and ion concentrations of the saturating solution as input data. The above hypothesis was not confirmed; other effects must be responsible for the higher cation exchange capacity values measured by the Mehlich method.

Оценка роли ассоциатов иона бария в ёмкости катионного обмена почв, определяемой по методу Мелиха

Ю. Чиллаг

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Венгерской Академии Наук, Будапешт

Резюме

Приводимые в специальной литературе данные показывают, что величины ёмкости катионного обмена (СЕС), определяемой по методу Мелиха, всегда достоверно выше величин, получаемых при использовании ацетата натрия или при методе изотопного разбавления. Многие одну из причин видят в образовании ассоциатов иона бария.

Исходя из pH и концентрации ионов насыщаемого раствора, с помощью математической модели, разрешенной на ЭВМ, рассчитали концентрации ионных пар $BaCl^+$ и $BaOH^+$. Подтвердили нереальность вышеуказанной гипотезы; более высокие величины ёмкости катионного обмена при определении методом Мелиха, вызваны другими причинами.