

# Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel

## II. Vas(III)-difoszfát-komplex kölcsönhatása kalcium-bentonittal és Ca-talajjal

HARGITAINÉ TÓTH ÁGNES és KÓNYA JÓZSEF

Bessenyei György Tanárképző Főiskola, Nyíregyháza és  
Kossuth Lajos Tudományegyetem Izotóp Laboratóriuma, Debrecen

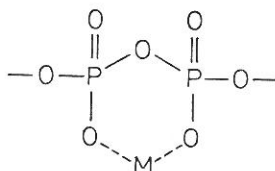
A folyékony műtrágyákban alkalmazott polifoszfátanion lényeges tulajdonsága a komplexképzési hajlam. Ezekkel a műtrágyákkal lehetőség van arra, hogy a szükséges mikroelemeket folyékony halmazállapotban fémpolifoszfát komplex formájában jutassák a talajba. Lényeges ezért annak az ismerete, hogy ezen vegyületeknek mi lesz a sorsa a talajban, hogyan lépnek kölcsönhatásba a talajkolloidokkal.

Ebben a közleményben a vas(III)-difoszfát koordinációs vegyület kalcium-bentoniton és -talajon végbemenő felületi reakciójáról számolunk be. E vizsgálatok csatlakoznak korábbi munkánkhoz /KÓNYA és HARGITAINÉ, 1982/, melyben a vas(III)-cukorsav komplex és kalcium-bentonit felületi reakcióját tanulmányoztuk.

A vizsgálatokban alkalmazott radioindikációs módszer lehetővé teszi, hogy egyszerű módon, egyszerre vizsgáljuk a  $\text{Fe}^{3+}$ -ion megoszlását  $^{59}\text{Fe}$ -izotóp, a talajban lévő kicserélhető  $\text{Ca}^{2+}$ -ionét pedig  $^{45}\text{Ca}$ -izotóp formájában. A foszfor mennyiségét spektrofotometriásan mérjük.

### A vas(III)-difoszfát szerkezete

CHABAREK és MARTELL /1959/ szerint a difoszfátion ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) és a fém reakciója úgy megy végbe, hogy a fém koordinatív két oxigénhez kapcsolódik, és így feszülésmentes hattagú kelátgyűrű képződik:



VLAGYIMIRSZKAJA és CSEPELEVECKIJ /1970/ spektrofotometriás úton vizsgálták a vas(III)-polifoszfát komplexeket. Megállapították, hogy a pH = 6,5-9,5 tartományban a  $\text{Fe}^{3+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-} - \text{H}_2\text{O}$  rendszerben a  $\text{FeHP}_2\text{O}_7$  komplex van jelen.

## Anyag és módszer

### Vizsgálati anyagok

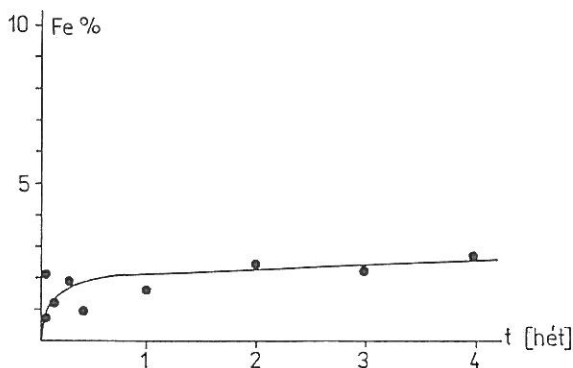
Kísérleteinkhez őrlött istenmezei kalcium-bentonitot, valamint Jászladányból származó agyagtalajt használtunk. A talaj pH /KCl/ értéke 6,99;  $K_A$ -értéke 71; humusztartalma 2,6 % és  $\text{CaCO}_3$ -tartalma 2,2 % volt. Az anyagokat  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kalcium-klorid-oldattal Ca-formájúvá alakítottuk /FILEP és HARGITAINÉ, 1976/. Az ammónium-acetátos módszerrel meghatározott kicserélhető kalciumionok mennyisége a Ca-bentonitban 92,2 me/100 g, az agyagtalajban 49,8 me/100 g; a Ca-(S)/ $^{45}\text{Ca}^{2+}$ (o) heterogén izotópcseré-vizsgálatok alapján mért kationcserélő kapacitás pedig a Ca-bentonitban 98,4 me/100 g, az agyagtalajban 52,0 me/100 g volt.

### Jelzett kalcium-bentonit és kalcium-talaj előállítás

Kísérleteinkhez előállítottuk mind a kalcium-bentonit, mind a jászladányi talaj  $^{45}\text{Ca}$ -izotóppal jelzett formáját is úgy, hogy 10 g szilárd anyaghoz az eredeti  $^{45}\text{Ca}$ -izotópkészítmény /melynek fajlagos aktivitása 111  $\text{GBq} \cdot \text{g}^{-1}$  volt/  $1 \text{ cm}^3$ -ének  $20 \text{ cm}^3$ -re hígított oldatát adtuk. A szuszpenziót 2 óráig rázattuk, majd egy nap múlva a fázisokat szűrővel szétválasztottuk, és többszöri alkoholos mosással eltávolítottuk a szilárd fázis felületéhez tapadó, de ioncserével nem kötődött kalciumionokat. Ezután báriumionokkal történő többszörös cserével meghatároztuk a kicserélhető kalciumionok moláris fajlagos aktivitását, ami a kalcium-bentonitnál  $1,52 \cdot 10^9 \text{ Bq} \cdot \text{mol}^{-1}$ , a jászladányi talajnál  $2,40 \cdot 10^9 \text{ Bq} \cdot \text{mol}^{-1}$  volt.

### A jelzett $^{59}\text{Fe}$ /III/-komplex előállítása

A radioaktív vaskomplex oldatot vas(III)-perklorát-oldatból /pH = 1,50/, nátrium-difoszfát-( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) oldatból és  $88 \text{ MBq} \cdot \text{cm}^{-3}$  aktivitási  $^{59}\text{Fe}$ -izotópból készítettük el. Az oldat pH-ját 7-es értékre állítottuk be, a vas:komplekxképző molarány 1:1,05 volt.



1. ábra

A vas(III)-difoszfát-oldatból kicsapódott vas mennyiségének változása az idő függvényében

Az oldat időbeli állandóságának ellenőrzése céljából időnként  $2 \text{ cm}^3$ -t  $18 \text{ cm}^3$  desztillált vízhez pipettáztunk, majd Sartorius-membrán kolloidszűrőn /melynek pórusmérete  $0,1 \mu\text{m}$ / átszűrtük, és mértük a szűrőlap és az oldat aktivitását. Ha a komplex megbomlik, a vas csapadék formájában kiválik, ezért a szűrőpapíron kivált csapadék jelentékeny aktivitást mutat, az oldat aktivitása pedig csökken. Az 1. ábrán a vízszintes tengelyen az időt, a függőlegesen a kicsapódott vas mennyiségét tüntettük fel az összes vas %-ában. Esetünkben az oldat stabilnak bizonyult, az első nap a vas 2,1 %-a csapódott ki, mely érték gyakorlatilag a következő négy hét alatt nem változott.

#### *Kísérleti módszer*

Két különböző jellegű kísérletsorozatot végeztünk. Először a vas(III)-difoszfát-komplex megkötődését tanulmányoztuk, majd a szilárd fázisba jutott vas visszaoldását vizsgáltuk növekvő koncentrációjú nátrium-difoszfát-oldatokkal.

#### *A vas/III/-difoszfát-komplex megkötődésének tanulmányozása*

A légszáraz,  $^{45}\text{Ca}$ -izotópot tartalmazó anyagokból  $0,05 \text{ g}$ -ot azonos főző-poharakba mértünk, és hozzáadtunk  $18 \text{ cm}^3$  desztillált vizet, majd 30 percig kevertettük, aminek az volt a célja, hogy a szilárd és folyékony fázis között egyensúly jöjjön létre. Majd a szuszpenziót  $2 \text{ cm}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  radioaktív vas(III)-difoszfát-komplex oldattal kevertetés közben reagáltattuk. A kiindulási vaskoncentráció így  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  volt. A kísérleteket  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -os termosztátban végeztük. A reakció ideje 10 perc és 3 nap között változott. A reakcióidő eltelte után a fázisokat Sartorius-membrán kolloidszűrőn elválasztottuk.

A vas esetében mind a szilárd  $/a_s/$ , mind a folyékony fázis  $/a_o/$  aktivitását mértük  $\gamma$ -érzékeny  $\text{NaI/Tl}$  szcintillációs kristállyal. A fázisok különböző sűrűsége és geometriai elrendezése miatt meghatároztuk a kalibrációs faktort, melynek értéke 1,5 volt. A mért aktivitásokból a már ismertetett módon /KÓNYA és HARGITAINÉ, 1982/ kiszámítottuk az  $x_{\text{Fe}}$  értékeket, ami a szilárd fázisban lévő vas hányadát jelenti. A vas szorpciójára vonatkozó eredményeket a 2. ábra a-jelű görbéin mutatjuk be. Az 1. táblázatban megadjuk a 10. percben, valamint a 3. napon mért értéket. A táblázatban a %-érték mellett szerepel a megkötődött vas mennyisége mólokban kifejezve.

A foszfor meghatározása sárga színű molibdo-vanadát-komplex formájában a szűrletből történt spektrofotometriás úton /GEL és DIETZ, 1953; MICHELSEN, 1957/. Ezt a reakciót azonban csak a foszfátionok adják, ezért az oldatban levő difoszfátionokat, illetve a vas-(III)- difoszfát-komplexet először savas hidrolízissel foszfáttá kellett alakítani. A difoszfátanion hidrolízise fél óra alatt forró vízfürdőn tökéletesen lejátszódott /GÓR NAGY et al., 1977/, a vas-(III)- difoszfát-komplex hidrolíziséhez azonban kísérleteink szerint 8 óra volt szükséges.

A szilárd fázisban megkötődött difoszfát hányadát  $/x_{\text{P}_2\text{O}_4}/$  az oldatban történt koncentráció-csökkenésből számítottuk ki. Az eredményeket a 2. ábra b-jelű görbéin mutatjuk be. Az 1. táblázatban hasonlóképpen a 10. percben mért eredmények szerepelnek. Mivel 10 perc után a megoszlás mértéke nem változott a kísérleti hibák szórásán túl, a táblázatban a 3 nap alatt végzett mérések algebrai átlaga és az átlagra vonatkozó mérési hiba is fel van tüntetve.

A kalciumionok megoszlásának meghatározása a folyadék fázis aktivitásának mérésével történt folyadék szcintillációs módszerrel. Az oldat a lágy béta-sugárzó  $^{45}\text{Ca}$ -izotópon kívül béta- és gamma-sugárzó  $^{59}\text{Fe}$ -izotópot is

tartalmazott, emiatt a méréseknél gondoskodni kellett az utóbbi  $^{59}\text{Fe}$  radioaktív izotóp zavaró hatásának meghatározásáról. Az  $^{59}\text{Fe}$ -izotóp folyadék szcintillációs módszerrel - az általunk használt berendezésben - mérhető aktivitását korrekciós görbe segítségével vettük figyelembe. A korrekciós görbét a következőképpen készítettük el: az  $^{59}\text{Fe}$ -izotópból 20-20  $\text{cm}^3$  növekvő aktivitású oldatsorozatot készítettünk, és ennek aktivitását  $\gamma$ -érzékeny szcintillációs számlálóval mértük, majd kivettünk belőle 0,5  $\text{cm}^3$ -t, és ennek aktivitását meghatároztuk folyadék szcintillációs módszerrel. A két mérési adatsorból elkészítettük a kalibrációs korrekciós egyenest.

A vizes fázisban lévő  $^{45}\text{Ca}$ -izotóp mérésére olyan szcintillátort kellett használni, amelyben a minta homogén módon oszlik el, és a mintával bevitt víz nem okoz nagymértékű kioltást. A szcintillátor összetétele: 4,0 g PPO, 257  $\text{cm}^3$  Triton-X 100, 37  $\text{cm}^3$  etilén-glikol és 106  $\text{cm}^3$  etil-alkohol, melyet xilollal 1000  $\text{cm}^3$ -re töltöttünk fel. A műszer küvétájába 4  $\text{cm}^3$  szcintillátort és 0,5  $\text{cm}^3$  aktív oldatot töltöttünk, majd mértük az aktivitást.

A vas(III)-difoszfát határfelületi reakciója során oldatba került kalciumionok mennyiségét bemutató adatok a 3. ábrán, valamint az 1. táblázatban láthatók.

A kísérletek során minden esetben mértük a szűrlet pH-ját is, ami 7,12 és 7,32 között változott.

*A szorbens felületén kötött vas visszaoldásának tanulmányozása nátrium-difoszfát komplexképzővel*

A 2. és 3. ábrán látható, hogy a  $\text{Fe}^{3+}$ -ionok másképpen viselkednek a határfelületi reakcióban, mint a difoszfátanion vagy a  $\text{Ca}^{2+}$ -ion, ezért szükségesnek láttuk a már a szorbens felületén megkötődött vas visszaoldásának tanulmányozását. Ezért a szorbens felületére ismert mennyiségű radioaktív vasat - egyik esetben  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  oldatból, másik esetben vas(III)-difoszfát-komplex-oldatból - vittünk. A  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  sót azért alkalmaztuk, mert a perklorátanion komplexképző hajlama kicsi, ehhez viszonyítva a difoszfátioné nagy. Így két szélső esetet tanulmányozhattunk.

A szilárd fázisból a vas visszaoldását növekvő koncentrációjú nátrium-difoszfát-oldatokkal végeztük.

a/ Az első esetben 0,7 g radioaktív kalciummal jelzett kalcium-bentonit-hoz, illetve jászladányi talajhoz 20  $\text{cm}^3$  radioaktív vas(III)-perklorát-oldatot adtunk, az oldat pH-ja 1,80 volt, és 20  $\text{cm}^3$ -e  $1 \cdot 10^{-4}$  mol vasat tartalmazott. Félórás rázatási idő után a fázisokat szűrővel elválasztottuk, és a mért aktivitásokból meghatároztuk a szilárd fázis vastartalmát, illetve az oldatba került kalcium mennyiségét az előzőekben ismertetett módon. A szűrlet pH-ja a kalcium-bentonitnál 2,60; az agyagtalajnál 2,32 volt.

Az így elkészített  $^{59}\text{Fe}$ -izotópot és  $^{45}\text{Ca}$ -izotópot is tartalmazó légszáraz kalcium-bentonit és agyagtalaj 0,05-0,05 g-ját 20-20  $\text{cm}^3$  növekvő koncentrációjú nátrium-difoszfát-oldatokkal reagáltattuk. Az oldatok koncentrációi a következők voltak:  $0,25 \cdot 10^{-4}$ ,  $0,50 \cdot 10^{-4}$ ,  $0,75 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,00 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,25 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,50 \cdot 10^{-4}$   $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , és pH-juk 7,00 és 7,10 között változott, melyet perklorosav segítségével állítottunk be. Félórás kevertetés után a fázisokat Sartorius-membrán kolloidszűrőn szétválasztottuk, és a szcintillációs kristály, illetve folyadék szcintillátor segítségével mért aktivitásokból meghatároztuk az oldatba került vas és kalcium mennyiségét. Mértük a szűrlet pH-ját is. Az eredmények a 4. ábrán, valamint a 2. és 3. táblázatban láthatók.

b/ Előállítottuk a jelzett vas(III)-difoszfátot  $\text{pH} = 7,06$ / a már ismert módon, majd ennek 20-20  $\text{cm}^3$ -ét reagáltattuk a szilárd anyagokkal. 20  $\text{cm}^3$  oldat itt is  $1 \cdot 10^{-4}$  mol vasat tartalmazott. 3 napos reakcióidőt választottunk, mert a vas(III)-difoszfát megkötődését tanulmányozó kísérletből már tudtuk,

hogy ennyi idő alatt a komplexben lévő vas kb. 80 %-a a szilárd fázisba kerül. Ezután a fázisokat szűréssel elválasztottuk. Az aktivitásokból meghatároztuk a szilárd fázisba került vas, illetve az oldatba került kalcium mennyiségét. A szűrletek pH-ja 6,85 és 7,00 között változott.

Az így előállított, légszáraz, vastartalmú szilárd anyagok 0,05-0,05 g-ját 20-20 cm<sup>3</sup> növekvő koncentrációjú nátrium-difoszfát-oldatokkal reagáltattuk. Félórás reakcióidő és szűrés után mértük az aktivitásokat és a pH-t. Problémát jelentett, hogy elsősorban a jászladányi talajnál, de a bentonitnál is tetemes mennyiségű kolloid keletkezett, így az általában 20 másodpercig tartó szűrési idő a bentonitnál 15-20 percre, a jászladányi talajnál több mint két órára nőtt, ezért a kísérletnek ezt a részét nem értékeltük. A bentonit esetében az eredményeket az 5. ábrán, valamint a 4. és 5. táblázatban közöljük.

### Az eredmények értékelése

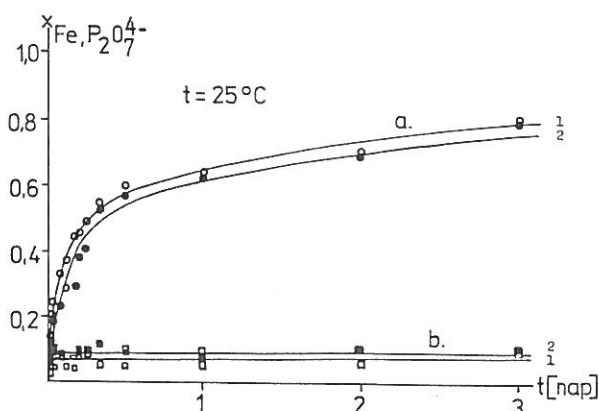
#### A vas(III)-difoszfát felületi reakciójának értékelése

A vas(III)-difoszfát és a Ca-bentonit, valamint a Ca-talaj közötti felületi reakció kísérleti adatait a 2. és 3. ábrákon, valamint az 1. táblázatban mutatjuk be.

A 2. ábra ordinátáján a rendszerben lévő összes vasnak és difoszfátionnak az a hányada látható, amelyik a szilárd fázisba került, míg a 3. ábra ordinátáján az oldatba jutott kalciumionok móljainak számát tüntettük fel. Az abszcisszán a felületi reakció idejét ábrázoltuk.

Szembevetendő különbséget tapasztalhatunk a vas és a kalciumion, illetve a difoszfátion időbeli változása között. Míg a kalcium- és difoszfátion megoszlása a szilárd és az oldat fázis között 10 perc alatt egyensúlyt ér el, addig a vas esetében még három nap múlva sem beszélhetünk egyensúlyról, bár ekkor már a vasnak 80 % körüli mennyisége a szilárd fázisba került.

Az 1. táblázat adatai szemléletesen mutatják, hogy míg a kalcium- vagy difoszfát-ionoknak a három nap átlagára vonatkozó mennyisége a 10. percben mért adatokhoz képest gyakorlatilag változatlan, addig a megkötődött vas



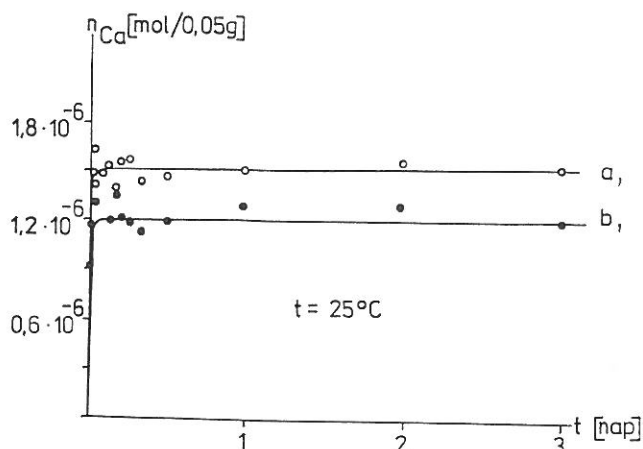
2. ábra

A kalcium-bentonitba, illetve talajba került vas /a-görbe/ és difoszfátion /b-görbe/ mennyiségének alakulása az idő függvényében. 1a: kalcium-bentonit, Fe; 1b: kalcium-bentonit, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>; 2a: jászladányi talaj, Fe; 2b: jászladányi talaj, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>

1. táblázat

A szilárd fázisba került vas- és difoszfátion, valamint a különböző módokon oldatba ment kalciumion mennyisége

/1/ Ion	/2/ Kalcium-bentonit		/5/ Agyagtalaj	
	/3/ 10 perc	/4/ 3 nap	/3/ 10 perc	/4/ 3 nap
a/ vas [ mol/0,05 g ] %	2,81·10 <sup>-7</sup> 14,2 %	1,60·10 <sup>-6</sup> 80,1 %	2,04·10 <sup>-7</sup> 10,2 %	1,59·10 <sup>-6</sup> 78,5 %
b/ difoszfát [ mol/0,05 g ] %	1,30·10 <sup>-7</sup> 6,4 %	1,50±0,48/·10 <sup>-7</sup> 17,5 ± 2,4/ %	2,04·10 <sup>-7</sup> 10,2 %	12,00±0,24/·10 <sup>-7</sup> 110 ± 1,2/ %
c/ kalcium [ mol/0,05 g ] /összes/ %	1,50·10 <sup>-6</sup> 6,5 %	1,52±0,07/·10 <sup>-6</sup> 16,6 ± 0,3/ %	1,10·10 <sup>-6</sup> 8,8 %	11,20±0,50/·10 <sup>-6</sup> 119,6 ± 1,0/ %
d/ kalcium [ mol/0,05 g ] /oldékonyság/	9·10 <sup>-7</sup>	-	7·10 <sup>-7</sup>	-
e/ kalcium [ mol/0,05 g ] /ioncsere/	6·10 <sup>-7</sup>	-	4·10 <sup>-7</sup>	-



3. ábra

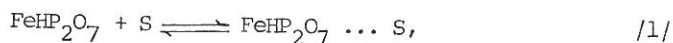
A kalcium-bentonit, illetve talaj felületéről visszacserélt kalciumionok mennyiségének változása az idő függvényében. a/ Kalcium-bentonit; b/ Jászladányi talaj

mennyisége a Ca-bentonit esetében a 10. percben mért 14,2 %-ról a 3. napra 80,1 %-ra, a jászladányi talajnál pedig 10,2 %-ról 78,5 %-ra nőtt.

Tehát a végbemenő folyamatokat két csoportra oszthatjuk: a 10 perc alatt lejátszódó gyors folyamatokra, és egy velük párhuzamosan lejátszódó, több napig tartó lassú reakcióra.

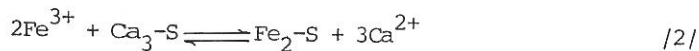
A vas a következő gyors reakciókban vehet részt az első 10 percben:

1. Vas(III)-difoszfát komplex formájában szorbeálódik a határfelületen:



ahol S a bentonit vagy talaj felületét jelenti. A jászladányi talaj esetében ez a folyamat nagy valószínűséggel feltételezhető, mert a megkötődött vas és difoszfátion mennyisége ekvivalens.

2. A vaskomplex a határfelületi reakció során elbomlik, és a vasionok kicserélik a kalciumionokat:



10 perc után csere nem történhetett, mert a kalcium mennyisége nem változott.

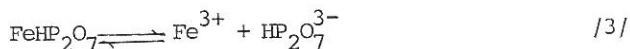
A kalciumionok azonban nemcsak ionkicserélődés révén, hanem egy másik jelenség, a Ca-bentonit és a Ca-talaj oldékonysága következtében is oldatba kerülnek. Így, ha ki akarjuk számítani az ioncserében részt vett kalcium mennyiségét, le kell vonni az oldékonysági értéket az oldatba került összes kalcium mennyiségéből. Ezek az adatok az 1. táblázatban láthatók, melyekből megállapítható, hogy az ioncserével oldatba ment kalcium nem ekvivalens a szilárd fázisba került vassal, hanem nagyobb, mint az.

Az oldatban azonban nátriumionok is vannak, mivel a vas(III)-difoszfát-komplexet nátrium-difoszfátból készítettük el. Így a nátriumionok is részt

vettek az ionkicserélődési reakcióban, miközben kalciumot küldtek az oldatba. Ahhoz, hogy a /2/ reakcióban résztvevő vas mennyiségét ki tudjuk számítani, ismerni kell a kicserélődött nátrium mennyiségét. A nátrium lángfotometriás meghatározására az oldat radioaktivitása miatt nem volt lehetőség, szerepének tisztázására a további kísérletekben kerül sor.

A difoszfát döntő többsége oldatban maradt, a kalcium-bentonitnál mindössze 7,5 %, a talajnál pedig 10,0 % került a szilárd fázisba. A difoszfát szorpciója elég nehezen értelmezhető. Valószínűleg mind a vas(III)-difoszfát-komplex, mind pedig a komplex bomlásából származó negatív töltésű difoszfát-ion megkötődik a határfelületen.

A több napig tartó lassú reakcióban a vas(III)-komplex fokozatosan elbomlik, és a vas kicsapódik vas(III)-hidroxid formájában:



Ehhez a bomláshoz azonban feltétlenül szükséges a kalcium-bentonit vagy a talaj jelenléte, mert vizes oldatban, amint az első ábrán is látható, a bomlás nem következik be. NORWELL és LINDSAY /1969/ FeEDTA és más kelátok reakcióját vizsgálta különböző pH-jú talajokkal, és szintén a vaskelátok pH-tól függő fokozatos elbomlását, majd az ezt követő hidroxid kicsapódást tapasztalta.

#### *A vas visszaoldásának tanulmányozása*

A kalcium-bentonitba, illetve a talajba ismert mennyiségű radioaktív vasat juttattunk két különböző vegyületből. Az egyik az 1,80 pH-jú vas(III)-perklorát-, a másik a 7,06 pH-jú vas(III)-difoszfát-komplex oldat. A vas visszaoldása növekvő koncentrációjú nátrium-difoszfát-oldatokkal történt.

1. A savas  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  esetében a vas ionos formában került az agyagásványba, illetve a talajba. A kísérlet anyagmértékét a 2. táblázatban mutatjuk be. A táblázat adataiból következtethetünk a bentonit és a talaj megváltozott kation-összetételére:

- Az oldat pH-ja /1. sor/ a savas vas(III)-perklorát-oldatéhoz képest /pH = 1,80/ megnőtt /pH = 2,60 a kalcium-bentonitnál és pH = 2,32 a jászladányi talajnál/, tehát hidrogénionok is kerültek a szilárd fázisba /6. sor/.

- A kicserélhető kalciumionok mennyisége /2. sor/ a kísérlet után mindössze 30-35 %-a a kísérlet előttiértéknek, tehát a kalciumionok nagy része oldatba ment /3. sor/.

- A bentonitba és a talajba jelentős mennyiségű vas került /4. sor/.

- Az adatokból megállapítható, hogy ionkicserélődési reakció ment végbe, és  $^{59}\text{Fe}$ - $^{45}\text{Ca}$ -H-bentonit, illetve  $^{59}\text{Fe}$ - $^{45}\text{Ca}$ -H-talaj keletkezett.

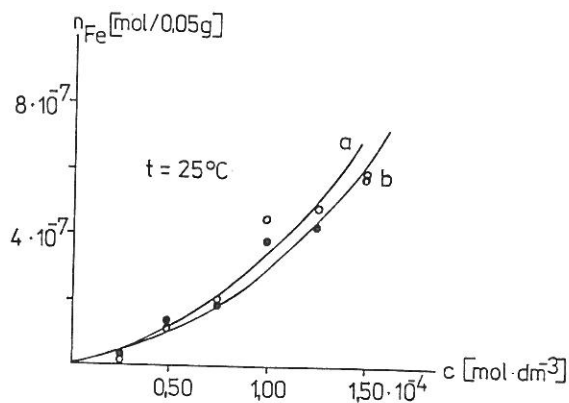
- A 2. táblázat 3. és 8. sorának összevetése azt mutatja, hogy az oldatba kevesebb kalciumion került, mint amennyi ekvivalens lenne a szilárd fázisba jutott vas plusz hidrogén összegével. Ez a hiány arra utal, hogy az ionkicserélődésen kívül más folyamatok is lejátszódtak.

Az így előállított  $^{59}\text{Fe}$ - $^{45}\text{Ca}$ -H-bentonit illetve talaj reagált a növekvő koncentrációjú nátrium-difoszfát-oldatokkal, melyek hatására az oldatok vas-tartalma fokozatosan növekedett. A visszaoldott vas mennyiségét a 4. ábrán, valamint a 3. táblázatban tüntettük fel a kiindulási nátrium-difoszfát-koncentráció függvényében; a 3. táblázat tartalmazza még az oldat kalciumion-tartalmát és pH-ját is.



2. táblázat  
A vas(III)-perklorát és a kalcium-bentonit, illetve a talaj között végbe-  
menő reakciók anyagmérlege

/1/ Sor- szám	/2/ Mért és számított mennyiségek	/3/ Kalcium-bentonit		/6/ Agyagtalaj	
		/4/ kísérlet előtt	/5/ kísérlet után	/4/ kísérlet előtt	/5/ kísérlet után
1.	a/ pH	1,80	2,60	1,80	2,32
2.	b/ Kicszerélhető kalcium [mol/0,05 g]	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$8,20 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
3.	c/ Az oldatba ment kalcium [mol/0,05 g]	$1,49 \cdot 10^{-5}$		$8,9 \cdot 10^{-6}$	
4.	d/ A szilárd fázisba került vas [mol/0,05 g]	$5,9 \cdot 10^{-6}$		$4,5 \cdot 10^{-6}$	
5.	e/ A vassal egyenértékű kalcium [mol/0,05 g]	$8,9 \cdot 10^{-6}$		$6,8 \cdot 10^{-6}$	
6.	f/ A szilárd fázisba került hidrogén [mol/0,05 g]	$1,95 \cdot 10^{-5}$		$1,6 \cdot 10^{-5}$	
7.	g/ A hidrogénnel egyenértékű kalcium [mol/0,05 g]	$9,5 \cdot 10^{-6}$		$8,0 \cdot 10^{-6}$	
8.	h/ A vassal plusz hidrogénnel egyenértékű kalcium [mol/0,05 g]	$1,84 \cdot 10^{-5}$		$1,48 \cdot 10^{-5}$	



4. ábra  
A visszaoldott vas mennyisége a nátrium-difoszfát-koncentráció függvényében.  
a/ Kalcium-bentonit; b/ Jászladányi talaj

3. táblázat

Az oldatba került vas és kalcium mennyisége, valamint a pH

/1/ Nátrium- difoszfát [mol·dm <sup>-3</sup> ]	/2/ Bentonit			/3/ Agyagtalaj		
	n <sub>Fe</sub>	n <sub>Ca</sub>	pH	n <sub>Fe</sub>	n <sub>Ca</sub>	pH
	[ mol/0,05 g ]			[ mol/0,05 g ]		
2,5·10 <sup>-5</sup>	0,3·10 <sup>-7</sup>	0,1·10 <sup>-7</sup>	5,26	0,7·10 <sup>-7</sup>	0,2·10 <sup>-7</sup>	5,50
5,0·10 <sup>-5</sup>	1,2·10 <sup>-7</sup>	1,3·10 <sup>-7</sup>	5,31	1,6·10 <sup>-7</sup>	1,4·10 <sup>-7</sup>	5,31
7,5·10 <sup>-5</sup>	2,0·10 <sup>-7</sup>	1,8·10 <sup>-7</sup>	5,64	1,8·10 <sup>-7</sup>	1,8·10 <sup>-7</sup>	5,50
1,0·10 <sup>-4</sup>	4,6·10 <sup>-7</sup>	5,8·10 <sup>-7</sup>	5,91	3,9·10 <sup>-7</sup>	3,5·10 <sup>-7</sup>	5,75
1,25·10 <sup>-4</sup>	4,7·10 <sup>-7</sup>	6,5·10 <sup>-7</sup>	5,76	4,3·10 <sup>-7</sup>	3,4·10 <sup>-7</sup>	5,83
1,50·10 <sup>-4</sup>	5,8·10 <sup>-7</sup>	6,4·10 <sup>-7</sup>	5,26	5,7·10 <sup>-7</sup>	3,8·10 <sup>-7</sup>	6,01

A rendszerben több folyamat játszódik le. A legfontosabb a kicserélhető kation formájában jelenlévő vas visszajuttatása az oldatba vas(III)-difoszfát-komplex alakjában. A nátrium-difoszfát /Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ hidrolízise miatt az oldatban jelen van a HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> ion is, ezért a visszaoldást a következő egyenlettel írjuk le:



Maximálisan a vas 13 %-át sikerült ezzel a módszerrel visszajuttatni az oldatba. A nátriumionok azonban a bentonit vagy talaj határfelületén lévő kicserélhető kalcium- és hidrogénionokat is az oldatba juttatják, erre utal az oldat kalciumtartalmának növekedése, valamint a pH-jának csökkenése a nátrium-difoszfát kezdeti, 7,06-os pH-jához képest /3. táblázat/.

2. A semleges kémhatású FeHP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> esetében a vas komplex vegyülethől került a kalcium-bentonitba, illetve talajba. A talajnál a szűrés lassúsága miatt nem értékeltük a vizsgálatot. A kísérlet anyagmérlegét a 4. táblázatban mutatjuk be. Az adatokból a következőket állapíthatjuk meg:

- Az oldat pH-ja /1. sor/ gyakorlatilag nem változott a kísérlet folyamán, tehát a hidrogénionok nem vettek részt a reakcióban.

- A kicserélhető kalciumionok /2. sor/ 90 %-a a bentonit felületén maradt. Mindössze 10 %-a /3. sor/ ment oldatba.

- A szilárd fázisba került vas mennyisége /4. sor/ megközelítőleg kétszer annyi, mint a vas(III)-perklorátnál /2. táblázat, 4. sor/.

- A 4. táblázat 3. és 5. sorának összehasonlítása azt mutatja, hogy az oldatba hét és félszer kevesebb kalciumion került, mint amennyi ekvivalens lenne a szilárd fázisba jutott vassal. Ha figyelembe vesszük, hogy a vas(III)-difoszfát-komplex oldata nátriumionokat is tartalmaz /mivel azt nátrium-difoszfátból állítottuk elő/, akkor megállapíthatjuk, hogy a kalciumionokat főleg a nátriumionok cserélték ki /2/ és nem a vas. Így nem lehet jellemző, hogy a vas kicserélhető kation formájában kötődjön meg a határfelületen. Jelen esetben a vas elsősorban Fe(OH)<sub>3</sub> formájában kicsapódva került a szilárd fázisba, miután a vas(III)-difoszfát-komplex elbomlott.

Az így előállított bentonit és vas(III)-hidroxid keverékéből álló rendszer reagált a növekvő koncentrációjú nátrium-difoszfát-oldatokkal. A vissza-

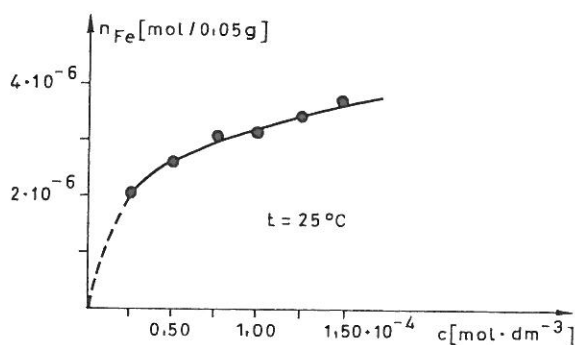
4. táblázat  
A vas(III)-difoszfát és a kalcium-bentonit között végbemenő reakciók anyagmérlege

/1/ Sor- szám	/2/ Mért és számított mennyiségek	/3/ Kalcium-bentonit	
		/4/ Kísérlet előtt	/5/ Kísérlet után
1.	a/ pH	7,06	6,85
2.	b/ Kicserélhető kalcium [mol/0,05 g]	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^{-5}$
3.	c/ Oldatba ment kalcium [mol/0,05 g]		$2,2 \cdot 10^{-6}$
4.	d/ A szilárd fázisba került vas [mol/0,05 g]		$1,1 \cdot 10^{-5}$
5.	e/ A vassal egyenértékű kalcium [mol/0,05 g]		$1,65 \cdot 10^{-5}$

oldott vas mennyiségét a kezdeti nátrium-difoszfát koncentráció függvényében az 5. ábra, valamint az 5. táblázat tünteti fel, az utóbbi tartalmazza még az oldat kalciumion-tartalmát, valamint pH-ját is.

Megállapítható, hogy az oldat vastartalma fokozatosan növekszik, mivel a difoszfátionok komplex vegyület formájában visszaoldják a vasat. Maximálisan a vas 34 %-át sikerült ezzel a módszerrel visszajuttatni az oldatba. A visszaoldás mértéke itt lényegesen nagyobb, mint az 1. esetben, amikor a vas a vas(III)-perklorátból került a bentonitba.

Az 5. táblázat adatainak elemzéséből megállapítható még az is, hogy a nátrium-difoszfát nátriumionjaival történő ionkicserélődési reakció következtében itt is megjelenik a bentonit kicserélhető kalciumionjainak növekvő mennyisége - maximálisan 12 %-a - az oldatban. Az oldat pH-ja 7,5 és 7,6



5. ábra  
A visszaoldott vas mennyisége a nátrium-difoszfát koncentráció függvényében bentonit esetén

5. táblázat

Az oldatba került vas és kalcium mennyisége, valamint a pH

/1/ Nátrium- difoszfát [mol·dm <sup>-3</sup> ]	/2/ Bentonit		pH
	n <sub>Fe</sub>	n <sub>Ca</sub>	
	[ mol/0,05 g ]		
2,5·10 <sup>-5</sup>	2,2·10 <sup>-6</sup>	1,1·10 <sup>-6</sup>	7,51
5,0·10 <sup>-5</sup>	2,7·10 <sup>-6</sup>	1,8·10 <sup>-6</sup>	7,51
7,5·10 <sup>-5</sup>	3,1·10 <sup>-6</sup>	2,2·10 <sup>-6</sup>	7,48
1,0·10 <sup>-4</sup>	3,1·10 <sup>-6</sup>	2,2·10 <sup>-6</sup>	7,53
1,25·10 <sup>-4</sup>	3,4·10 <sup>-6</sup>	2,4·10 <sup>-6</sup>	7,54
1,50·10 <sup>-4</sup>	3,7·10 <sup>-6</sup>	2,7·10 <sup>-6</sup>	7,58

között változik, ez a kismértékű növekedés a nátrium-difoszfát-oldat 7,06-os kezdeti pH-jához képest arra utal, hogy a hidrogénionok nem játszanak lényeges szerepet.

#### Vizsgálati eredmények, következtetések

A vas(III)- difoszfát, mint mikroelem-tartalmú folyékony műtrágyakomponens és a talaj közötti kölcsönhatás következtében különböző sebességű, párhuzamos reakciók játszódnak le.

A gyors reakciókban vagy maga a vaskomplex, vagy annak elbomlása után külön-külön, a vasnak és a difoszfátnak csekély mennyisége megkötődik a határfelületen.

A vas(III)-komplex nagy része viszont egy lassú reakcióban néhány nap alatt szétesik vas(III)-ionra és difoszfátióra. A Fe<sup>3+</sup>-ionok azonban nem maradhatnak semleges pH-n az oldatban, hanem hidroxid formájában kicsapódnak, mivel a vas(III)-hidroxid oldhatósági szorzata rendkívül kicsi  $/L = 10^{-39}/$ .

A difoszfátióknak döntő többsége viszont az oldatban marad, és különböző folyamatokban vesz részt. Kísérleteink azt igazolták, hogy mind a határfelületen, mind a hidroxid formájában megkötött vas egy része, mint vas(III)-difoszfát-komplex ismét visszakerül a talajoldatba. További előnyös folyamatok is végbemehetnek, ugyanis a difoszfátió mint ligandum feltehetően nemcsak a vasat, hanem a többi oldhatatlan formában lévő mikroelemet /Cu, Zn, Co, stb/ is mint komplex vegyületet oldatba viszi, és így a növények képesek felvenni azokat. Ezekben az egymással párhuzamosan lejátszódó folyamatokban azok a kationok lesznek kitüntetett helyzetben, melyeknek nagy a koncentrációjuk, és a ligandummal nagyobb stabilitási állandójú komplexet képeznek az adott pH-viszonyok között. Így például, az oldatba jutott és nagy mennyiségben előforduló kalciumionok kalcium-difoszfát-komplexet alkothatnak.

Ebben a reakciósorozatban végezetül azonban a vas kicsapódása lesz a döntő tényező. Ennek ellenére bizonyos időszakokban a könnyen adagolható folyékony műtrágya alkalmas a növények tápanyagszükségletének biztosítására.

## Összefoglalás

A folyékony műtrágyákban előforduló difoszfátanionok  $^{59}\text{Fe}$ -izotóppal jelzett vaskomplexének kölcsönhatását vizsgáltuk kalcium-bentonittal és talajjal radioindikációs módszerrel. A kicserélhető kalciumionokat  $^{45}\text{Ca}$ -izotóppal jeleztük. A foszfort spektrofotometriás úton határoztuk meg.

Kísérleteink első részében a vas(III)-difoszfát reakciója a kalcium-bentonittal és a talajjal a komplex szétesésével járó folyamatnak bizonyult. A vas 80 %-a 3 nap alatt a szilárd fázisba került, míg a difoszfátionok több mint 90 %-a oldatban maradt. A kicserélhető kalciumionok 6-10 %-a jutott az oldatba.

Kísérleteink második részében kétféleképpen juttattunk vasat a szilárd fázisba, először savas vas(III)-perklorát-, másodsor segmleges vas(III)-difoszfát-oldatból.

A határfelületen megkötődött vas 12 %-át, a vas(III)-hidroxid formában kicsapódott vas 34 %-át sikerült nátrium-difoszfát-oldattal visszaoldani a folyékony fázisba.

Tehát a vas(III)-difoszfát-komplex elbomlása után oldatban maradó difoszfátionok körfolyamatban vesznek részt, és a megkötődött vassal reagálva visszajuttatják a vaskomplexet a talajoldatba a növények számára felvehető formában.

## Irodalom

- CHABEREK, S. and MARTELL, A. E., 1959. Organic Sequestering Agents. John Wiley, Inc. New York.
- FILEP Gy. és HARGITAI I-NÉ, 1976. Kationkicserélődési folyamatok termodinamikai értékelése talaj-oldat rendszerekben. *Agrokémia és Talajtan.* 25. 231-252.
- GEL, A. and DIETZ, V. R., 1953. Determination of phosphate by differential spectrophotometry. *Analytical Chemistry.* 25. 1321-1324.
- GÓR NAGY S., BÉSAN J-NÉ és SZÁNTÓ A., 1977. Vizsgálatok polifoszforsavak köréből. II. *Magyar Kémikusok Lapja.* XXXII. 57-60.
- KÓNYA J. és HARGITAINÉ TÓTH Á., 1982. Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel. I. Vas/III/-komplex szorpciós folyamatainak tanulmányozása kalcium-bentoniton. *Agrokémia és Talajtan.* 31. 357-370.
- MICHELSEN, B., 1957. Photometric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid. *Analytical Chemistry.* 29. 60-62.
- NORWELL, W. A. and LINDSAY, W. L., 1969. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn and Cu with soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33. 86-91.
- VLAGYIMIRSZKAJA, T. N. i CSEPELEVECKIJ, M. L., 1970. Issledovaniye kompleksoobrazovaniya v. szisztamah  $\text{Fe}^{3+}-\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}-\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}^{3+}-\text{P}_2\text{O}_4^{4-}-\text{H}_2\text{O}$ . *Himija i Technologija Kondenzirovannih Foszfátov*, Alma-Ata. 162-167. Izd. Nauka.

*Érkezett: 1988. március 2.*

Investigations on Interactions Between Microelements and  
Soil Colloids by Isotope Labelling

II. Interactions of the Iron(III)-Diphosphate Complex  
With Calcium Bentonite and the Soil

Á. TÓTH HARGITAI and J. KÓNYA

G. Bessenyei Teachers' Training College, Nyíregyháza and Isotope Laboratory,  
L. Kossuth University, Debrecen /Hungary/

Summary

Isotope labelling was employed to study the interactions with calcium bentonite and clay soil of the iron complex formed with the diphosphate anions occurring in liquid manure and labelled with  $^{59}\text{Fe}$ . The soil had a pH /KCl/ of 6.99, a  $K_A$  value /upper limit of plasticity according to Arany/ of 71, a 2.6 % humus content and a 2.2 %  $\text{CaCO}_3$  content. The quantity of exchangeable calcium ions was 92.2 me/100 g in the Ca-bentonite and 49.8 me/100 g in the clay soil. The cation exchange capacity of the Ca-bentonite was 98.4 me/100 g, while that of the clay soil was 52.0 me/100 g. The exchangeable calcium ions were labelled with  $^{45}\text{Ca}$ . The phosphorus was determined spectrophotometrically.

In the first part of the investigations it was found that parallel processes take place with various velocities. During the first 10 minutes, reactions take place mainly on the boundary surfaces. 14.2 % of the iron disappears from the solution in the case of calcium bentonite and 10.2 % in the case of clay soil. The diphosphate ions participate in an equilibrium process, as the quantity of these ions does not change after 10 minutes: 7.5 % of them are bound for calcium bentonite and 10 % for soil. 6-10 % of the exchangeable calcium ions enter the solution. The major part of the iron(III) complex, however, disintegrates within a few days, in the course of a slow reaction, to iron(III) ions and diphosphate ions. The  $\text{Fe}^{3+}$  ions cannot remain in solution at a neutral pH, but are precipitated in the form of hydroxide. Within three days, 80 % of the iron enters the solid phase.

In the second part of the investigations the re-solution of iron was studied in sodium diphosphate solutions with increasing concentrations. The iron was introduced into the solid phase in two ways, firstly from an acidic solution of iron(III) perchlorate, and secondly from a neutral solution of iron(III) diphosphate. In the first case 12 % of the iron was successfully redissolved into the liquid phase, and 34 % in the second.

After the decomposition of the iron(III) diphosphate complex, the diphosphate ions remaining in solution thus take part in a cyclic process, and, by reacting with the bound iron, return the iron complex to the soil solution in a form available to plants.

*Table 1.* Quantities of iron and diphosphate ions entering the solid phase and of calcium ions entering the solution in various ways. /1/ Ion: a/ iron; b/ diphosphate; c/ calcium /total/; d/ calcium /solubility/; e/ calcium /ion exchange/. /2/ Calcium bentonite. /3/ 10 min. /4/ 3 days. /5/ Clay soil.

*Table 2.* Material balance of reactions taking place between iron(III) perchlorate and calcium bentonite or soil. /1/ No. /2/ Quantities measured and calculated: a/ pH; b/ Exchangeable calcium; c/ Calcium entering solution; d/ Iron entering the solid phase; e/ Calcium equivalent to the iron; f/ Hydrogen entering the solid phase; g/ Calcium equivalent to the hydrogen;

h/ Calcium equivalent to the iron + hydrogen. /3/ Calcium bentonite. /4/ Prior to experiment. /5/ After experiment. /6/ Clay soil.

*Table 3.* Quantities of iron and calcium entering solution, and the pH. /1/ Sodium diphosphate. /2/ Bentonite. /3/ Clay soil.

*Table 4.* Material balance of reactions taking place between iron(III) diphosphate and calcium bentonite. /1-5/: See Table 2.

*Table 5.* Quantities of iron and calcium entering solution, and the pH. /1/ Sodium diphosphate. /2/ Bentonite.

*Fig. 1.* Changes in the quantity of iron precipitated out or iron(III) diphosphate solution as a function of time. Horizontal axis: time, weeks.

*Fig. 2.* Trends in the quantities of iron and diphosphate ions entering calcium bentonite or the soil as a function of time. 1a: Calcium bentonite, Fe. 1b: Calcium bentonite,  $P_2O_7^{4-}$ ; 2a: Clay soil, Fe; 2b: Clay soil,  $P_2O_7^{4-}$ . Horizontal axis: time, day.

*Fig. 3.* Changes in the quantity of calcium ions re-exchanged from the surface of calcium bentonite or the soil as a function of time. a/ Calcium bentonite; b/ Clay soil /Jászladány/. Horizontal axis: time, days.

*Fig. 4.* Quantity of redissolved iron as a function of the sodium diphosphate concentration. a/ Calcium bentonite. b/ Clay soil.

*Fig. 5.* Quantity of redissolved iron as a function of sodium diphosphate concentration in the case of bentonite.