

KATIONOK ADSZORPCIÓJA HUMUSZ PREPARÁTUMON

SZABÓ ILONA (Debrecen)

Régóta ismeretes, hogy a biolitok nyomelemként nagyobb atomsúlyú kationokat tartalmaznak, a Földkéreg átlagos tartalmához képest (Clarke-szám) jelentős mértékben feldúsult koncentrációban. A biolitok általában olyan kőzetek, amelyek elhaló szerves élet fosszilizálódása nyomán keletkeztek, és ma is jelentős százalékban tartalmaznak fosszilizált szerves anyagokat. Ide sorolhatjuk a fontosabbak közül a barna kőszén, tőzeget, olajpalákat, kolm-palát, antrimpalát, valamint egyes foszfátdús kőzetet, foszfatikus palákat stb.

Már GOLDSCHMIDT és VERNADSKIJ felismerték, hogy a nyomelemek feldúsulásának oka e kőzeteknél logikus összefüggésben kell, hogy legyen a szerves anyag tartalmukkal, illetve az elhaló szerves élet maradványaival. A geokémiai feldúsulás tényezőit azonban nem sikerült megtalálniok.

Régen ismeretes tény az is, hogy az uránium ilyen biolitokban a Földkéregben levő átlagos koncentrációhoz (Clarke-szám cca 4 gr urán/to Földkéreg) képest 25—50-szeresére is feldúsulva található egyes olajpalákban (pl. Svédország: kolm-pala).

SZALAY SÁNDOR és FÖLDVÁRI ALADÁR magyarországi barna kőszénben az urániumnak szintén cca 25-szörös feldúsulását találták (1951).

E felfedezésük óta máshol is találtak kőszénben szintén hasonló feldúsulású koncentrációban (cca 100 gr U/to szén) urániumot.

Az elmúlt években SZALAY kiterjedt laboratóriumi vizsgálatokat végzett, amelyben sikerült felderítenie az uránium feldúsulását egyes biolitokban. Vizsgálatainak eredményét a következőkben foglalja össze:

„Biolitok feldúsult U-tartalmának oka az U adszorpciója a tengervízből humusz sav tartalmukon.

Az adszorpció egy kation kicserélő folyamat.”

Egy újabb vizsgálatában további bizonyítékokat szolgáltatott. Felvette az uránium adszorpciós izotermáját humusz preparátumon. Az adszorpciós izotermát matematikai formulában a Langmuir-féle adszorpciós elmélettel interpretálva sikerült kiértékelnie úgy, hogy egy adott humusz preparátumon az adszorpciós izoterma egy adott kationnal szemben két állandóval jellemezhető a következő formula szerint:

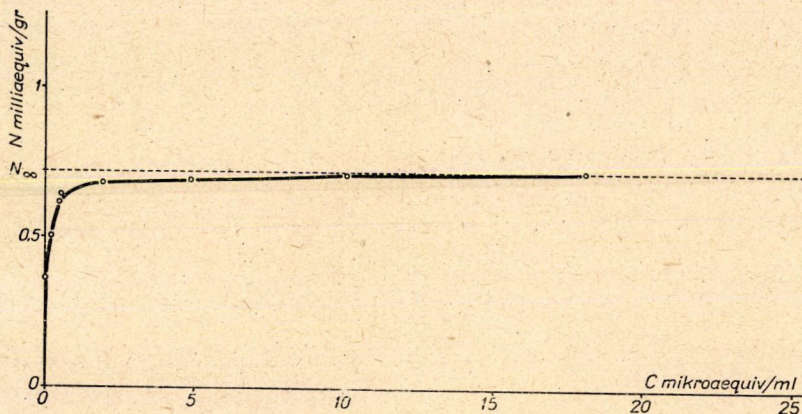
$$\frac{N}{N_{\infty}} = \frac{ac}{1+ac}, \text{ ahol}$$

N_{∞} a humusz maximális adszorpciós kapacitása, milliekvivalens/gr-ban kifejezve,

a a redukált egyensúlyi állandó,

$N_{\infty}a$ az adszorpciós egyensúlyi állandó.

Az adott egyensúlyi koncentrációnál adszorbeálódott mennyiség: N milliekvivalens/ml, $N_{\infty}a$ azt adja meg, hogy hányfoldos feldúsulás tapasztalható a szilárd fázisban a folyékony fázis koncentrációjához képest. Egy humusz



1. ábra. Az UO_2^{++} ion adszorpciós izotermája humusz preparátumon (SZALAY mérései [1])

preparátumon történt mérésnél (1. ábra) az uranyl ion állandói a következő értékeknek adódtak [1]:

$$N_{\infty} = 0,72 \text{ milliekvivalens/gr}$$

$$a = 1,19 \cdot 10^4$$

$$N_{\infty}a = 0,86 \cdot 10^4$$

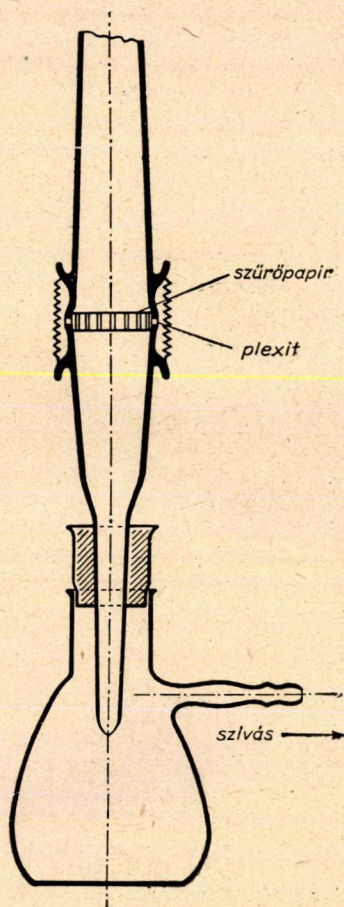
Annak ellenőrzésére, hogy az adszorpciós izoterma valóban interpretálható-e LANGMUIR szerint, a szokásos és SZALAY által is alkalmazott lineáris ábrázolást használtam. Ha $\frac{c}{N/N_{\infty}}$ -t ábrázoljuk, mint c függvényét a mérési eredmények alapján, akkor a Langmuir-féle formula alapján egyenest kell várnunk, mert $\frac{c}{N/N_{\infty}} = c + \frac{1}{a}$.

Miután SZALAYnak ilyen módon sikerült az uránium adszorpciós geokémiai mechanizmusát a biolitokban tisztázni, felmerült annak lehetősége, hogy a folyamat más kationok esetén is bekövetkezhet, különösen nagy atomsúlyú, nagyobb vegyértékű kationok esetén, amint arra SZALAY említett munkájában, a 338–339. oldalon rámutat.

Az irodalom a kationok adszorpciójára humuszon aránylag kevés adatot tartalmaz. Ezek túlnyomóan a növényi életben és a talajtanban fontos kationokra (Ca, K, Na, NH_4) vonatkoznak. Szükségesnek látszott nagyobb atomsúlyú és különböző vegyértékű kationok adszorpciós izotermáját megvizsgálni. Feladatom az volt, hogy azonos humusz preparátumon, melyen SZALAY az urániumot vizsgálta, más kationok adszorpcióját vizsgáljam meg. E munkámban a következő kationokkal végzett adszorpciós kísérletekről szeretnék beszámolni: Ni^{++} , Cu^{++} , Fe^{++} , Cr^{+++} , La^{+++} , Fe^{+++} , Th^{++} .

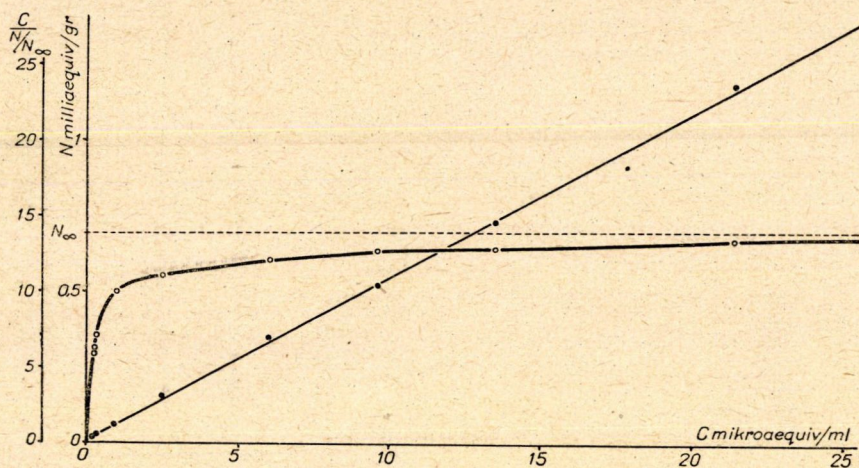
A kationok kiválasztásánál figyelemmel voltam arra, hogy az urániumnál is alkalmazott $p^{\pm}$ körülmények mellett ($p_{\text{H}} \sim 5$ érték) ne hidrolizáljanak. Felvettem az egyes kationok adszorpciós izotermáját, és abból megállapítottam az adszorpciós állandókat. Az izotermák felvételénél 50 ml oldat térfogatot és 1 gramm humusz preparátumot alkalmaztam. Az adszorpciós egyensúly néhány másodperc alatt beállott ugyan, de hogy az adszorbens teljesen és egyenletesen átnedvesedjék, csak félóra eltelte után választottam el a szűrletet az adszorbenstől. Időközben rázogatóssal akadályoztam meg a humusz preparátum leülepedését. Vákuum szűrés alkalmazása után mindkét frakció kation tartalmát meghatároztam. A használt vákuumszűrő szétválasztó berendezést a 2. ábra mutatja. A vizsgálatok során tisztázódott, hogy elég a szűrlet koncentrációját meghatároznom, és abból számítani az adszorbeálódott kation mennyiségét. Több párhuzamos mérést végezve a szűrletek koncentrációi igen jól egyeztek.

A Ni^{++} ion adszorpciós izotermáját a 3. ábra mutatja. A meghatározáshoz az irodalomból jól ismert dimetilglioximos eljárást használtam. A dimetilglioxim 1%-os alkoholos oldatát az előzőleg 5%-os nátriumhidroxid oldattal meglúgosított, s telített bróm vízzel kezelt nikkeldathoz adtam. A bróm hatására részben a szűrletben található kolloid humusz részecskék eloxidálódtak (ugyanis a lúgos közegben sárgás színnel oldódó humusz a meghatározásnál zavar). A keletkezett vörös színeződés színintenzitását PULFRICH fotométerrel mértem. A mérés eredményét az I. táblázat tartalmazza.



2. ábra. Vákuum gyorszűrő berendezés

Ismételten felvettem a már egyszer lignitből preparált humuszon felvett Cu^{++} ión adszorpciós izotermáját [1] mélylári tőzezből preparált humuszon. Mindkét esetben az adszorpciós kapacitás igen közeli érték az uranyl ion adszorpciós kapacitásához. A kétféle humusz preparátumon felvett adszorpciós izoterma éppen úgy, mint az uranyl ioné is némileg eltér egymástól. A Cu kvantitatív meghatározásához — a szűk határok között használható — de már pár γ -t kimutató kálium ferrocianidos eljárást választottam. A reagens egy százalékos oldatából 0,3 ml hozzáadására vörösbarna színeződés keletkezett.



3. ábra. Ni^{++} ion adszorpciós izotermája humusz preparátumon. Az egyenes a Langmuir-féle interpretációt igazolja

○ adszorpciós izoterma

● $\frac{c}{N/N_{\infty}}$ mint a c függvénye

A 6 γ/ml -nél nagyobb koncentráció esetén a képződött kolloid kicsapódott, ilyenkor előzetes hígítást alkalmaztam. Az igen alacsony felezési koncentráció miatt más, kisebb érzékenységű, de tágabb koncentráció-viszonyok között mozgó eljárást nem alkalmazhattam. A keletkezett barna színeződést itt is PULFRICH fotométerrel mértem. Az adszorpciós izotermát a 4. ábra mutatja.

A Fe^{++} ión adszorpciós izotermája szintén jól meghatározható volt. A lehidrolizálást kevés sósav hozzáadásával akadályoztam meg, így az adszorpció azonban $p_{\text{H}} \sim 5$ -nél alacsonyabb értéken ment végbe. (A p_{H} értéket minden esetben univerzál indikátor papírral mértem, 4–4,5 p_{H} érték között volt.) A ferro ion ferri ionná oxidálódását a szokásos félórás rázogatózás alatt úgy akadályoztam meg, hogy az oldat fölötti teret nitrogén gázzal töltöttem meg. A ferro ion levegő hatására történt oxidációja csak a szűrés tartama

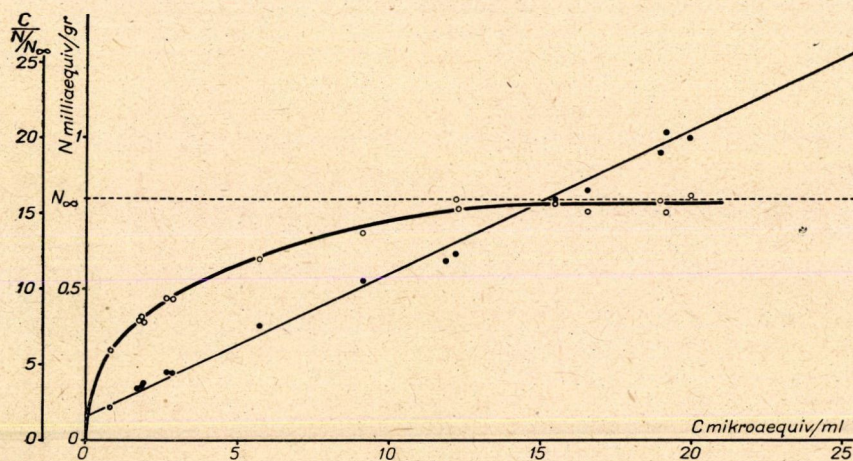
alatt következhetett be. A kvantitatív méréshez $n/10$ sósavban oldott 1%-os $\alpha-\alpha'$ -dipiridillel adott vörös színeződést használtam fel. Így megkaptam a ferro ion mennyiségét, majd az oldathoz nátriumhidroszulfidot adva a jelenlevő ferri is ferro-vá redukálódott, amit ismételt méréssel határoztam meg. A két mérés eredményeként adódó ferri értéke mindig igen alacsony, pár % volt. Az adszorpciós izoterma az 5. ábrán látható.

A La^{+++} adszorpciós izotermája és az abból kiértékelt állandók is mutatják, hogy a La^{+++} jobban abszorbeálódik az uranyl ionnál. A La meghatározásához az alizarinnal alkotott lakkot használtam fel. Ugyanis pontosan beállított p_{H} érték mellett a La alizarinnal lilás színeződést ad. A p_{H} beállításához normál ecetsavas és normál nátriumacetátos oldatot használtam pufferként. Az 1%-os alizarinszulfonsavas — Na oldatból 0,4 ml elegendő volt a szín létrehozásához, ugyanakkor a feleslegben maradt reagens színe nem nyomta el a keletkezett La lakk színét. A meghatározáshoz frissen készített színösszehasonlító oldat-sorozat alkalmazása volt célravezető, mindig azonos lombiktérfogat mellett. Az izotermát a 6. ábra mutatja.

A Th^{4+} ion adszorpciós izotermáját a 7. ábra mutatja. Az adszorpciós egyensúlyi állandója az uranyl ion adszorpciós egyensúlyi állandójánál magasabb értéket adott. A Th meghatározásához a telítési értéknél thoriumoxid formájában gravimetriás meghatározást alkalmaztam. Az alacsonyabb szűrlett koncentráció esetén salétromsavas közegben káliumjodáttal alkotott csapadék formájában leválasztva, kimosva káliumjodiddal a jódot felszabadítva, nátriumthioszulfátos titráltást használtam.

Felvettem még egyszer a Fe^{+++} ion adszorpciós izotermáját, ami a lignitből készített humuszon nem adott izotermát [1], a mérési pontok erősen szórnak. Ebben az esetben azonban feltűnően magas telítési értéket adott. A ferri ion eltérő viselkedése a két esetben a következőképpen magyarázható. Irodalmi adatok szerint [2] a ferri ion humuszsavval vízben kolloidálisan oldódó vegyületet, humátot alkot. Az izoelektromos pontján azonban ez a humát oldhatatlan. Jelen esetben $p_{\text{H}} \sim 4-4,5$ értéken dolgoztam, így észlelhető volt adszorpciós izoterma, úgy látszik tehát, hogy az izoelektromos pontnak megfelelő p_{H} értéken dolgoztam, míg az előző esetben a ferri humát, mint kolloid oldat visszakerült a szűrletbe. A kvantitatív meghatározás savas közegben ammoniumsulfocianiddal adott vörös színeződés felhasználásával történt, s összehasonlítottam ismert ferri tartalmú, hasonló körülmények között készített oldattal. A 8. ábrán látható a ferri ion adszorpciós izotermája.

Magas telítési értéket mutatott mélylápi tőzegből preparált humuszon a Cr^{+++} ion is, ami lignit humuszon nem mutatott adszorpciós tulajdonságot [1]. Itt ugyanaz volt a helyzet, mint a ferri ion adszorpciójánál. Az oldható Cr-humát adott p_{H} érték mellett oldhatatlan, sikerült éppen azt a p_{H} értéket meg-

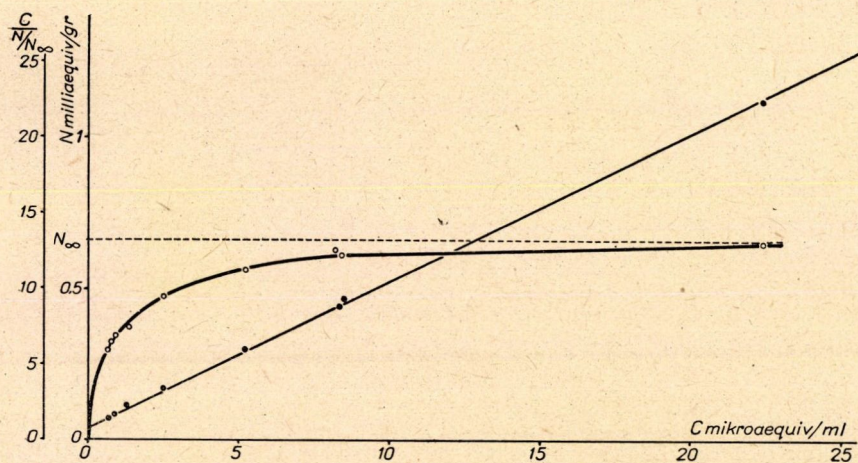


4. ábra. Cu^{++} ion adszorpciós izotermája humusz preparátumon.

Az egyenes a Langmuir-féle interpretációt igazolja

○ adszorpciós izoterma

● $\frac{c}{N/N_{\infty}}$ mint a c függvénye

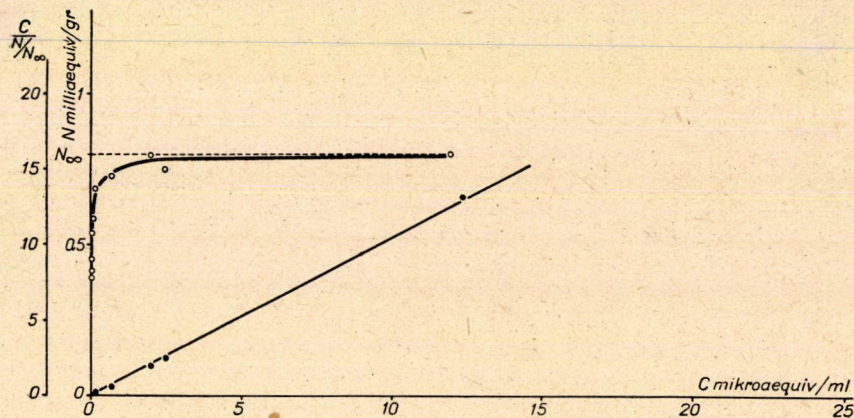


5. ábra. Fe^{++} ion adszorpciós izotermája humusz preparátumon.

Az egyenes a Langmuir-féle interpretációt igazolja

○ adszorpciós izoterma

● $\frac{c}{N/N_{\infty}}$ mint a c függvénye

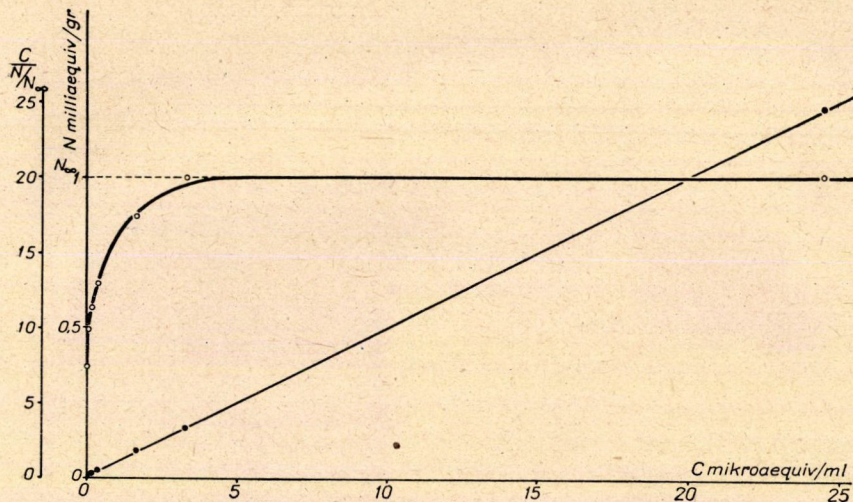


6. ábra. La^{+++} ion adszorpciós izotermája humusz preparátumon.

Az egyenes a Langmuir-féle interpretációt igazolja

○ adszorpciós izoterma

● $\frac{c}{N/N_{\infty}}$ mint a c függvénye

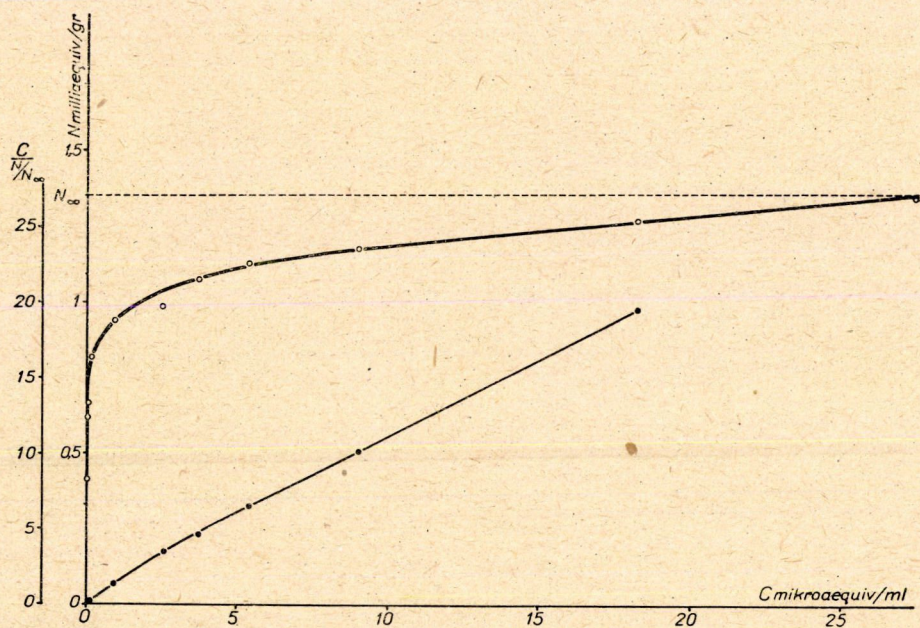


7. ábra. Th^{4+} ion adszorpciós izotermája humusz preparátumon.

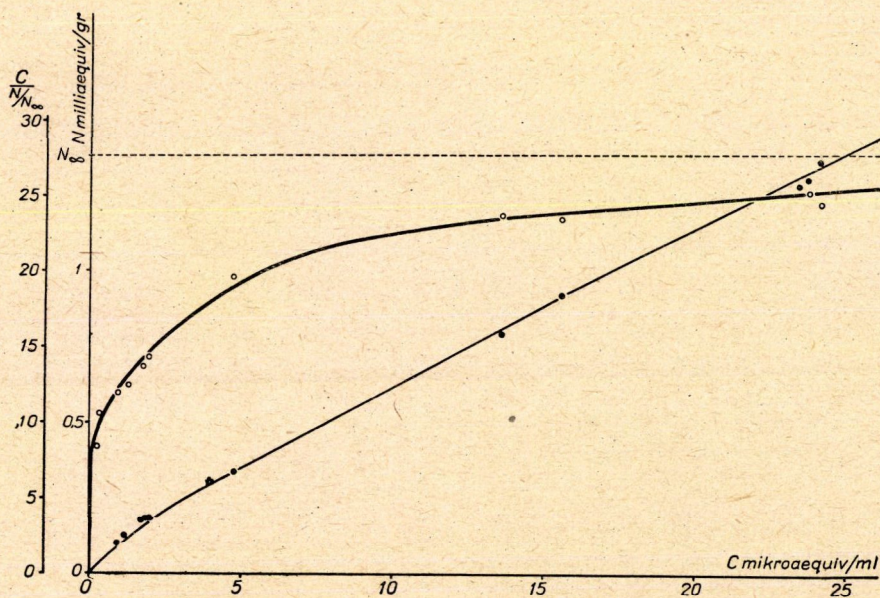
Az egyenes a Langmuir-féle interpretációt igazolja

○ adszorpciós izoterma

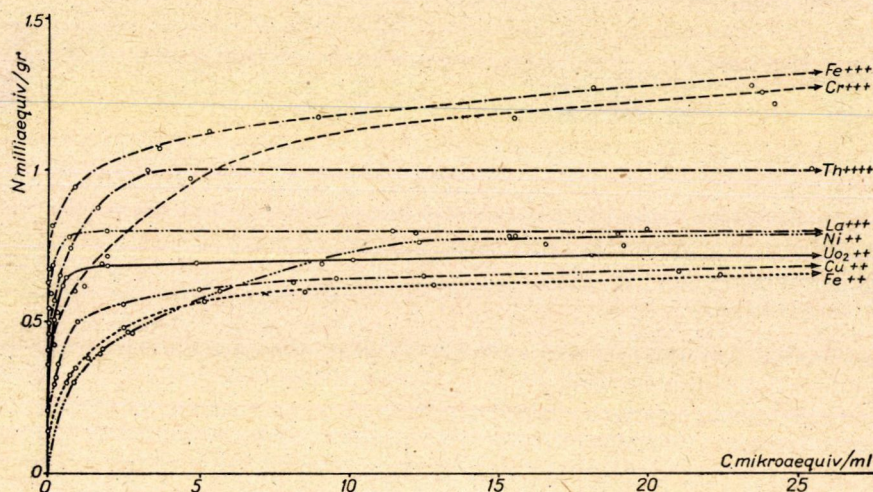
● $\frac{c}{N/N_{\infty}}$ mint a c függvénye



8. ábra. Fe^{+++} ion adszorpcióis izotermája humusz preparátumon. Az adszorpcióis izoterma a Langmuir-féle formulával nem interpretálható jól, mert a lineáris ábrázolása nem ad egyenest



9. ábra. Cr^{+++} ion adszorpcióis izotermája humusz preparátumon. Az adszorpcióis izoterma a Langmuir-féle formulával nem interpretálható jól, mert a lineáris ábrázolása nem ad egyenest



10. ábra. Az eddig vizsgált kationok adszorpciós izotermáinak összegezése

találni ($p_H \sim 5$). Meghatározásához a kromáttá oxidálással keletkezett sárga színt használtam fel. Oxidálószerként hidrogénhyperoxid szerepelt nátrium-hidroxid jelenlétében. A keletkezett színintenzitást PULFRICH fotométerrel mértem. Meg kell itt jegyeznem, hogy a Cr^{+++} ion a szokásos 1%-os sósavval való kezelés hatására nem volt felszabadítható teljes mértékben a humuszról. Részleges irreverzibilitást tapasztaltam. (9. ábra.)

Összefoglalva az eddigi méréseket, a vizsgált kationok közül a Fe^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} és La^{+++} ionoknál az adszorpciós kapacitás közel egyenlő érték. Az UO_2^{++} ionnál 0,72 milliekvivalens/gr volt, a felsoroltaknál 0,66—0,80 milliekvivalens/gr közé esik. (10. ábra.) A Th^{4+} ion adszorpciós kapacitása magasabb érték, kereken 1 milliekvivalens/gr-nak adódott. A Fe^{+++} és Cr^{+++}

I. TÁBLÁZAT

Sorszám	Kation	N_{∞} milliekvivalens/gr	a	$N_{\infty}a$
1	Ni^{++}	0,80	$5,64 \cdot 10^2$	$0,0451 \cdot 10^4$
2	Fe^{++}	0,66	$1,39 \cdot 10^3$	$0,0910 \cdot 10^4$
3	Cu^{++}	0,70	$3,41 \cdot 10^3$	$0,2380 \cdot 10^4$
4	UO_2^{++}	0,72	$1,19 \cdot 10^4$	$0,8600 \cdot 10^4$
5	Th^{4+}	1,00	$2,10 \cdot 10^4$	$2,1000 \cdot 10^4$
6	La^{+++}	0,80	$2,88 \cdot 10^4$	$2,3000 \cdot 10^4$
7	Cr^{+++}	1,38	$5,59 \cdot 10^2$	$0,0770 \cdot 10^4$
8	Fe^{+++}	1,35	$1,96 \cdot 10^4$	$2,6500 \cdot 10^4$

ionok erősen kiválnak az előző csoportból, adszorpciós kapacitásuk 1,35—1,38 milliekvivalens/gr. (10. ábra.) Megvizsgáltam továbbá, hogy az adszorpciós izotermák empirikusan mért pontjai milyen jól interpretálhatók a Langmuir-formulával. E célból ábrázoltam a $\frac{c}{N/N_\infty}$ értéket a koncentráció függvényében [1], s azt tapasztaltam, hogy a Fe^{++} , Cu^{++} , La^{+++} és Th^{4+} ionok mérési pontjai hibahatáron belül igen jól egy egyenesen fekszenek, a Ni^{++} adszorpciós izotermáját Langmuir-féle formulával interpretálva, a mérési pontok szórnak, nem fekszenek pontosan az egyenesen. A szórás oka valószínűleg a Ni kvantitatív meghatározási módszerében rejlik. A Cr^{+++} és Fe^{+++} ionok adszorpciós izotermája nem ábrázolható egyenessel. A Langmuir-féle formulával nem interpretálható pontosan.

Kifejezve az N_∞ -t, az egyes kationok ekvivalens/gr, illetve molsúly/gr egységeiben, a kapott értékekből megállapítható, hogy az adszorpcióban az ekvivalens mennyiségek játszanak szerepet. Ugyanis a Langmuir-féle formulával interpretálható kationok telítési értékeit jelentő egyenesek, ekvivalens/gr-ban, aránylag közeleső értékeket adnak. A Th^{4+} mutat nagyobb eltérést ettől az értéktől.

* * *

Befejezésül köszönetet mondok SZALAY SÁNDOR professzor úrnak munkám iránt tanúsított érdeklődéséért és támogatásáért, mellyel munkámat elősegítette.

Kossuth Lajos Tudományegyetem
Kísérleti Fizikai Intézet, Debrecen

IRODALOM

- [1] SZALAY SÁNDOR: Vizsgálatok nagy atomsúlyú kationok adszorpciójára humusz kolloidokon, *MTA Mat. és Fiz. Oszt. Közl.*, IV./3 (1954) 327—340.
- [2] K. RANKAMA—TH. G. SAHAMA: *Geochemistry*, Chicago, 1952.
- [3] B. M. W. TRAPNELL: *Chemisorption*, London, Butterworth, 1955.
- [4] G. O. MÜLLER: *Practicum der quantitativen chemischen Analyse*, Hirzel, Leipzig, 1952.
- [5] A. K. BABKO—A. T. PILIPENKO: *Kolometriás analízis*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.
- [6] W. FRESSENIUS—G. JANDER: *Handbuch der Analytischen Chemie*, (Bd. III.) Springer, Berlin, 1944.
- [7] W. FRESSENIUS—G. JANDER: *Handbuch der Analytischen Chemie*, (Bd. IV.) Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1950.

(Beérkezett: 1957. XI. 1.)