

A mangán-megkötődés mechanizmusának vizsgálata bentoniton

A. I. METWALLY, A. H. EL-DAMATY és A. A. HAMDY

Ain Shams Egyetem, Talajtani Tanszék, Kairó, E. A. K.

Könnyen érthető, hogy a növények számára hozzáférhető mangán koncentrációja a talajban nagyobb mértékben ingadozik, mint más elemeké. Ez az ingadozás a mangán kémiai tulajdonságából ered, a talajokban ugyanis különböző fokon oxidált formában van jelen, és a különböző mangánformákat tartalmazó vegyületeknek különböző az oldékonysága. Másrésztől bebizonyosodott, hogy nincs kölcsönös összefüggés a talaj összes mangántartalma és a mangánhiány fellépése között. Ez a tény arra enged következtetni, hogy a mangán probléma inkább a növények számára való hozzáférhetetlenséggel, mint az elégtelenséggel van kapcsolatban. Ezért jelentős a mangán hozzáférhetetlenségét eredményező folyamatok természetének és azon eljárásoknak vizsgálata, amelyek a fenti folyamatokat megfordíthatják.

Több különböző szemlélet van, melyek alapján a mangán megkötődéséért felelős kémiai folyamatokat vizsgálják. LEEPER és SWABY [7], HEINTZE [4], LEEPER [6], BOLAS és PORTSMOUTH [1], FUJIMOTO és SHERMAN [3], SHERMAN és BROMFIELD [9], CHRISTENSEN és munkatársai [2] szerint a szerves anyag, a pH és a talaj nedvességtartalma azok a fő tényezők, melyek a mangán megkötődését a talajban leginkább befolyásolják.

HEMSTOCK és LOW [5] kimutatták, hogy az agyag és szervesanyag tartalom, a biológiai aktivitás és esetleg a légköri oxigén hatására bekövetkező kémiai oxidáció azok a tényezők, melyek mangán megkötődés fellépéséhez vezetnek a talajban.

Jelen tanulmányban azokra a mechanizmusokra irányítottuk figyelmünket, melyekben a pH és a légköri oxigén játszik szerepet és vizsgáltuk ezek hatását a különböző mangánformákra, mangánnal telített bentoniton.

Vizsgálati anyag és módszerek

Kísérleteinket tiszta, mangánionnal telített bentonit agyagon végeztük, melyet a következőképpen készítettünk: 25 g tiszta bentonitot 0,01 n HCl oldatban szuszpendáltunk 30 percig, a szuszpenziót időnként összeráztuk. A szuszpenzió centrifugálása után az oldatot félretettük. A bentonitot ismét szuszpendáltuk 250 ml 0,1 n $MnCl_2$ oldatban, mechanikus keverő segítségével 15 percig kevertük, majd ismét centrifugáltuk. Ezt az eljárást ötször ismételtük, ezután az agyagot addig mostuk desztillált vízzel, míg a mosóoldat $AgNO_3$ -al negatív Cl^- próbát adott. A visszamaradt nedves agyagot 105 °C-on

48 órán át szárítottuk, porcelán mozsárban megtörtük és átszitáltuk. 0,5 g mangánnal telített bentonitot mértünk be 36 db pyrexcsőbe, majd 25 ml desztillált vizet adagoltunk hozzá. A csövekből 3 egyenlő számú sorozatot állítottunk össze. Minden sorozatban az agyagszuszpenzió pH-ját két-két párhuzamosban 0,1 n NaOH oldattal 4, 5, 6, 7, 8, és 9-es pH-értékre állítottuk be, miután a szuszpenziókat 0,5 μ Ci hordozómentes ^{54}Mn preparátummal jeleztük. Az első sorozatban levegőn állt be az egyensúly, a szuszpenziókat időnként összeráztuk. A minták második sorozatán N_2 gázt áramoltattunk át, hogy redukciónak megfelelő körülményeket tartsunk fenn, míg a 3 sorozat mintáin oxigéngázt áramoltattunk be a kémiai oxidáció fokozása céljából. Az egyensúly beálltához szükséges 1 hét elmúta után az agyagszuszpenziókat centrifugáltuk és az oldatokból radioaktivitást mértünk. A vízben oldható mangán vegyületek eltávolítását célzó centrifugálást követően, az agyagüledékeket egymásután 7 pH-jú normál ammóniumacetáttal, 0,1 molos nátriumpyrofoszfát és normál ammóniumacetátban oldott 0,2%-os hidrokinnon oldattal kezeltük, a kicserélhető, a 3 vegyértékű, illetve a könnyen redukálható mangántartalom meghatározása céljából. A kapott kivonatokból mértük azok ^{54}Mn aktivitását. A különböző kivonatokban mért aktivitást a mintához adott összes kezdeti aktivitás %-ában fejeztük ki és ezeket az értékeket használtuk a fent említett mangánfrakciókra jellemző mutatóként.

A vizsgálati eredmények és értékelésük

Az 1. táblázat adatai a pH hatását mutatják a vízben oldható mangán koncentrációjára bentonit szuszpenziókban, három különböző kezelésnél. Az egyik kezelésnél 0,2 atmoszféra nyomású oxigéngázt áramoltattunk át a rendszeren, a másodikat N_2 gázzal kezeltük, a harmadik kezelést kontrollként szerepelt. E három kezelést oxigén, nitrogén, illetve normál kezelésként tüntettük fel. Az adatok kevés, illetve semmi változást nem mutattak a vízben oldható mangántartalomban 4–7 pH között, de ennek értéke nagymértékben lecsökkent 7–8 pH között, majd 9 pH értéknél hirtelen a rendszerhez adott összes mangánmennyiség 2%-ára esett le, normál kezelésnél. A különböző kezelések között vagy csak kevés különbség tapasztalható, vagy különbség nem mutatkozik. Meg kell említenünk, hogy az oxigén nem volt kizárva a nitrogéngázzal kezelt rendszerből sem, mivel a szuszpenzió csak jóval a ^{54}Mn jelzés és a pH beállítása után kezdtük a N_2 gázt áramoltatni. Más szóval a nitrogén kezelés ezekben a szuszpenziókban csak csökkentette az oxigéntartalmat. A kicserélhető mangántartalomnak a szuszpenziók pH-ja által meghatározott mennyiségét bentonit rendszerben a 2. táblázat adatai mutatják. A pH-nak a kicserélhető mangán mennyiségére sem volt kifejezett hatása 4–6 pH-értékek között. A kicserélhető mangántartalomban 6–8 pH-értékek között mutakozó kismértékű növekedés a bentonit adszorpciós kapacitásának a pH emelkedésével történő növekedésének tulajdonítható. 8–9 pH-értékek között a kicserélhető mangán mennyisége nagymértékben csökkent minden kezelésnél, feltehetően a 2 vegyértékű mangánnak lúgos közegben történő oxidációja következtében. Az oxidáció mértéke az oxigéngázzal történő kezelés során volt a legnagyobb. Összehasonlítva az 5 pH-értéknél mért kicserélhető mangántartalommal, ennek %-os értéke abban az esetben, amikor a kísérlet kezdeti pH-ja 9 volt, 77%-kal csökkent az oxigén kezelésnél, 63,3%-kal a normál, és csak 23%-kal a nitrogén kezelésnél. Mind a víz oldható,

1. táblázat

A vízben oldható mangán (⁵⁴Mn) koncentrációja különböző pH értékeknél

(1) pH a kísérlet		(2) Kezelések					
		Normál		Oxigén		Nitrogén	
		(3) Aktivitás					
kezdetén	végén	imp/perc	a kezdeti akti- vitás %-ában	imp/perc	a kezdeti akti- vitás %-ában	imp/perc	a kezdeti aktivitás %-ában
4,0	5,0	38 400	72,4	39 400	74,1	39 700	75,0
5,0	5,5	38 100	71,9	39 500	74,4	39 300	74,0
6,0	6,25	37 800	71,3	39 000	73,4	38 900	73,4
7,0	6,5	36 000	68,0	36 300	68,5	37 200	70,2
8,0	6,8	25 500	47,1	25 000	47,0	26 000	49,0
9,0	7,4	1 100	2,0	900	1,7	2 000	3,7

2. táblázat

A kicserélhető, aktív és megkötött mangán %-ban kifejezett mennyisége különböző pH értékeknél

(1) pH a kísérlet		(2) Kicserélhető Mn	(3) Aktív Mn	(4) Megkötött Mn
kezdetén	végén	a rendszerhez adott kezdeti mangán mennyiség %-ában		

a) Normál kezelés

4,0	5,00	25,6	98,0	2,0
5,0	5,50	26,4	98,3	1,7
6,0	6,25	26,4	97,7	2,3
7,0	6,50	27,3	95,3	4,7
8,0	6,80	28,7	75,8	24,2
9,0	7,40	9,4	11,4	88,6

b) Oxigén kezelés

4,0	5,00	22,6	96,7	3,3
5,0	5,50	22,6	97,0	3,0
6,0	6,25	22,6	96,0	4,0
7,0	6,50	23,8	92,3	7,7
8,0	6,80	24,5	71,5	28,5
9,0	7,40	5,7	7,4	92,6

c) Nitrogén kezelés

4,0	5,00	23,6	98,6	1,4
5,0	5,50	23,6	97,6	2,4
6,0	6,25	23,6	97,0	3,0
7,0	6,50	25,5	95,7	4,3
8,0	6,80	29,0	78,0	22,0
9,0	7,40	18,3	22,0	78,0

mind a kicserélhető mangántartalomban mutatkozó változás közel ugyanazt a képet mutatja kivéve azt, hogy a vízben oldható mennyiség jelentős mértékben csökkent 7-9 kezdeti pH értékeknél, a kicserélhető mangán mennyisége

viszont kis mértékben emelkedett. Később majd rámutatunk arra, hogy a vízben oldható mangántartalomnak ebben a tartományban mutatkozó csökkenése megfelel a 3 vegyértékű mangánionok mennyisége azonos nagyságrendű növekedésének. A 2. táblázaton az aktív (oldható + kicserélhető) mangán mennyiségét tüntettük fel a rendszerhez adott összes mangántartalom %-ában. Az adatok szerint, 4–7 pH értékek között, a rendszerhez adott mangánnak több mint 95%-a kicserélhető és vízben oldható formában marad a normál, valamint nitrogéngázzal történő kezelés esetén. Az oxigénes kezelésnél mért értékek kissé alacsonyabbak, a mangánnak ezen alacsony pH értékeken végbe menő oxidációjára utalnak. Az oxidáció mértéke kicsi és nem válik jelentőssé kivéve a lúgos körülményeket, ahol az aktív mangántartalomnak megfelelő aktivitás 8 pH-nál 71,5 és 9 kezdeti pH-nál 7,4%-ra lecsökken.

Elméleti számítások szerint az oxidációnak már 2 pH értéknél is megvan a lehetősége az alábbi reakció szerint [5]:



$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{(a_{\text{H}^+}^4) (a_{\text{MnO}_2}^2)}{(a_{\text{H}_2\text{O}}^2) (a_{\text{Mn}^{2+}}^2) (a_{\text{O}_2})} \quad \dots\dots (2)$$

$$\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{(a_{\text{H}^+}^4) (a_{\text{MnO}_2}^2)}{(a_{\text{H}_2\text{O}}^2) (a_{\text{Mn}^{2+}}^2) (a_{\text{O}_2})} \quad \dots\dots (3)$$

ahol

K = a reakció egyensúly állandója

R = a gázállandó

T = abszolút hőmérséklet

G° = a reakció standard szabad energiája

A K egyensúly állandót a standard elektród potenciál értékéből számítottuk, és értékét $3,55 \cdot 10^{-4}$ -nek találtuk az alábbi egyenlet alapján [5]:

$$RT \ln K = nF\gamma E^\circ \quad \dots\dots (4)$$

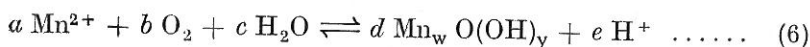
Ha a szilárd MnO_2 -t és a tiszta vizet, ezen vegyületek standard állapotának vesszük, és feltételezzük, hogy az oldat eléggé híg, egyensúlyban a következő összefüggés érvényes:

$$\frac{(a_{\text{H}^+}^4)}{(10^{-2})^2(0,2)} = 3,55 \cdot 10^{-4} \quad \dots\dots (5)$$

$$(a_{\text{H}^+}^4) = 7,1 \cdot 10^{-9}, \quad (a_{\text{H}^+}) = 10^{-2}$$

Az oxigén parciális nyomását 0,2 atmoszférának, a vizsgált mangán-koncentrációt kb. 10^{-2} mol/liternek vettük.

HEMSTOCK és LOW [5] a mangán megkötődését vizsgálták bentoniton. Mangánnal telített bentonitot kezeltek 70°C -on különböző pH értékeknél. Eredményeik szerint a szuszpenzió pH-ja csökkent a kezelés után és a megkötött mangán mennyisége arányos volt a pH csökkenésével. Véleményük szerint a mangánnak az alábbi egyenlet szerinti oxidációja megy végbe légköri oxigén hatására:



Egyenes arányosságot találtak a kalciumkloriddal kivonható Mn^{2+} mennyisége és a kísérlet végén mért pH érték (pH_f) között, az alábbi egyenletnek megfelelően:

$$K = \frac{(a_{H^+})^e (a_{Mn_w(OH)_y})^d}{(a_{Mn^{2+}})^a (a_{O_2})^b (a_{H_2O})^c} \dots\dots (7)$$

Ha a kicsapódott $Mn_w O(OH)_y$ vegyület és a víz aktivitása azonosnak vehető a standard állapotban mutatkozó aktivitásaikkal, az egyenlet a következőképpen alakul:

$$K = \frac{(a_{H^+})^e}{(a_{Mn^{2+}})^a (a_{O_2})^b} \dots\dots (8)$$

$$\log K = e \log a_{H^+} - a \log a_{Mn^{2+}} - b \log a_{O_2} \dots\dots (9)$$

$$\frac{1}{a} \log K = \frac{e}{a} \log a_{H^+} - \log a_{Mn^{2+}} - \frac{b}{a} \log a_{O_2} \dots\dots (10)$$

$$\log a_{Mn^{2+}} = \frac{e}{a} \log a_{H^+} - \frac{1}{a} \log K - \frac{b}{a} \log a_{O_2} \dots\dots (11)$$

Ha $\frac{1}{a} \log K - \frac{b}{a} \log a_{O_2}$ -t konstansnak vesszük és B -vel jelöljük, az egyenlet formája a következőképpen alakul:

$$\log a_{Mn^{2+}} = \frac{e}{a} \log a_{H^+} - B \dots\dots (12)$$

$$\text{mivel } pH_f = - \log a_{H^+} \dots\dots (13)$$

$$\log a_{Mn^{2+}} = B - \frac{e}{a} pH_f \dots\dots (14)$$

Az utolsó egyenlet egyenes arányosságot fejez ki $\log a_{Mn^{2+}}$ és pH_f között, ahol az összefüggést ábrázoló egyenes iránytangense e/a , az ordinátából lementett rész pedig egyenlő a „ B ” állandóval, mely a hőmérséklettől, az oxigén parciális nyomásától, valamint a reakció egyensúlyi állandójától függ.

Jelen munkánk során kapott adatok egyeznek HEMSTOCK és Low [5] adataival, ami a pH hatását a mangán megkötődésére és a mangán megkötődés hatását a pH csökkenésére illeti, ott, ahol ez arányos volt a mangán megkötődésével. A mangán oxidáció mértéke azonban sokkal nagyobb, ha a bentonit szuszpenziót 70 °C-on kezeljük. Például a mangánmennyiség 97%-a kötődött meg 6,55 egyensúlyi pH-n 70 °C-on, míg 6,5 pH értéknél szobahőmérsékleten csak 4,7% kötődött meg. Ezek szerint a hőmérsékletnek hatása van a mangán oxidációs folyamataira és az adatok azt bizonyítják, hogy a légköri nyomású oxigén hatására kémiai oxidáció megy végbe.

Munkánk során kapott adatok alapján nem állítható fel a HEMSTOCK és Low [5] által leírt egyenes arányosság. Ez arra utal, hogy a fent említett 4. sz. egyenlet szerinti, légköri nyomású oxigén mellett lejátszódó oxidáció nem az egyedüli folyamat, mely a mangán megkötődést befolyásolja.

3. táblázat

A megkötött Mn (háromvegyértékű, 0,2% hidrokinonnal kivonható és inert Mn oxid,) %-os mennyisége különböző pH értékeknél

(1) pH értékek a kísérlet		(2) Háromvegy- értékű Mn	(3) 0,2% hidrokinon oldattal ki- vonható Mn	(4) Inert Mn oxid	(5) Megkötött Mn
kezdetén	végén	a rendszerhez adott összes mangán mennyiség %-ban			
a) Normál kezelés					
4,0	5,00	1,2	0	0,8	2,0
5,0	5,50	1,2	0	0,5	1,7
6,0	6,25	1,2	0	1,1	1,3
7,0	6,50	2,1	0,2	2,4	4,7
8,0	6,80	15,1	0,4	8,7	24,2
9,0	7,40	23,1	14,2	51,3	88,6
b) Oxigén kezelés					
4,0	5,00	1,2	0	2,1	3,3
5,0	5,50	1,1	0	1,9	3,0
6,0	6,25	1,1	0	2,9	4,0
7,0	6,50	1,5	0,4	5,8	7,7
8,0	6,80	14,5	0,8	13,2	28,5
9,0	7,40	17,0	21,3	54,3	92,6
c) Nitrogén kezelés					
4,0	5,00	1,2	0	0,2	1,4
5,0	5,50	1,2	0	1,2	2,4
6,0	6,25	1,1	0	1,9	3,0
7,0	6,50	2,0	0	2,3	4,3
8,0	6,80	14,1	0,2	7,7	22,0
9,0	7,40	25,5	1,3	51,2	78,0

Az aktív mangánmennyiségnek 6,8 pH_f-nél mért 75%-os értékének a 7,4 pH_f-nél mért 11,4%-ra történő nagymértékű csökkenése nem magyarázható csupán a légköri oxigén hatására létrejövő oxidációval.

A 3. táblázat adatai szerint, amikor mangánt adunk bentonit-hoz, ennek egyik része 0,1 molos nátriumpyrofoszfáttal kivonható 3 értékű mangánná oxidálódik. A mangán ezen formáját tartalmazó vegyületek mennyisége majdnem azonos maradt 4–6 pH értékek között minden kezelésnél, kismértékben nőtt 6–7 pH értékek között, de nagymértékben nőtt 8-as pH értéknél vagy efölött. Elérte a rendszerhez adott összes mangán mennyiségének 23,1%-át a normál, 17%-át az oxigéngázzal és 25,5%-át a nitrogéngázzal történő kezelésnél.

Érdekes az, hogy noha a Mn³⁺ ion megjelenése oxidáció eredménye, a keletkezett 3 vegyértékű mangánt tartalmazó vegyületek mennyisége az oxigéngázzal történő kezelésnél volt a legkisebb, és a nitrogéngázzal történő kezelésnél volt a legnagyobb. A normál kezelésnél közepes mennyiség mutatkozott. Ez megerősítheti az előbbi feltételezést, mely szerint a mangán először 3 vegyértékűvé oxidálódik, ez utóbbi forma azonban a MnO₂-val összehasonlítva relatíve instabil, oxidációs körülmények között. A 3. táblázat adatai szerint a 3 vegyértékű forma megjelenése csak 8-as kezdeti pH értéknél válik észrevehetővé.

WEIR és MILLER [10] ⁵⁴Mn izotóp indikációval végzett mérései alapján megállapítható volt, hogy a 3 vegyértékű mangán egyensúlyban van az oldatban levő mangán mennyiségével. Úgy látszik, hogy a 3 vegyértékű mangán a talajban az egyensúlyi mangánmennyiség jelentős részét képviseli lúgos körülmények között, és potenciálisan felvehető mennyiségnek tekinthető.

Feltételezve, hogy az egyensúlyi mangánmennyiséget bentonit rendszerben főleg az oldható, kicserélhető, és a 3 vegyértékű forma alkotja, a 3 vegyértékű forma mennyiségét mindhárom kezelésben vizsgálva az egyensúlyi mangánmennyiség %-ában fejeztük ki és a 4. táblázaton közöltük. Ezen adatokból kitűnik, hogy a mangán 3 vegyértékű formája alkotja az egyensúlyi mangánmennyiség nagyobb részét lúgos közegben.

4. táblázat

Három vegyértékű mangánvegyületek mennyisége az egyensúlyi mangánmennyiség %-ában különböző pH értékeknél

(1) pH a kísérlet		(2) Kezelések		
kezdetén	végén	Normál	Oxigén	Nitrogén
6,0	6,25	1,2	1,1	1,1
7,0	6,50	2,1	1,7	7,0
8,0	6,80	16,6	16,9	15,3
9,0	7,40	66,9	70,8	53,5

Az 5. táblázat adatai a különböző mangánformák mennyiségében beálló változást mutatják 7—9 pH értékek között. Az adatokból világosan kitűnik, hogy a vízben oldható vegyületek mennyiségének csökkenése és a 3 vegyértékű mangánt tartalmazó vegyületek mennyiségének növekedése minden kezelésnél azonos nagyságrendű. A vízben oldható mangánvegyületek 7—

5. táblázat

A különböző mangánformák relatív mennyiségben mutatkozó eltérések 7—9 pH értékek között

(1) Vizsgált pH tartomány a kísérlet		(2) Kezelés	(3) Mn formák mennyisége a rendszerhez adott összes Mn mennyiség %-ában				
kezdetén	végén		(4) vízoldható	(5) kicserélhető	(6) három- vegyértékű	(7) 0,2%-os hidrokinon oldattal kivonható	(8) nem kivonható
7—8	6,5—6,8	Normál	—20,9	+ 1,4	+13,0	+ 0,2	+ 6,3
		Oxigén	—21,5	+ 0,7	+13,0	+ 0,4	+ 7,4
		Nitrogén	—21,2	+ 3,5	+12,1	+ 0,2	+ 5,4
8—9	6,8—7,4	Normál	—45,1	—17,3	+ 8,0	+13,8	+42,6
		Oxigén	—45,3	—18,8	+ 2,5	+20,5	+14,1
		Nitrogén	—45,3	—10,7	+11,4	+ 1,1	+43,5

8 pH értékek között főképp 3 vegyértékű formát tartalmazó vegyületekké oxidálódnak és ebben a 3 kezelést összehasonlítva vagy egyáltalán nem mutatkozott különbség, vagy csak kis különbség látható.

Érdekes az is, hogy a kicserélhető mangán mennyisége csak kismértékben növekedett, ezért az említett pH-tartományban nem oxidálódott.

8–9 pH értékek között a vízben oldható mangánvegyületek mennyiségének csökkenése jóval nagyobb mértékű és azonos nagyságrendű volt mindhárom kezelésnél. A kicserélhető mangántartalom szintén csökkent, de ez a csökkenés jóval kisebb volt a nitrogén kezelésnél, a másik két kezelésnél kapott adatokkal összehasonlítva. Ez a nagymértékű csökkenés azonban csak kismértékben jelentette 3 vegyértékű mangánvegyületek keletkezését, a nagyobb rész feltehetően 0,2%-os hidrokinon oldattal nem kivonható formává alakult.

A 0,2%-os hidrokinon oldattal nem kivonható mangánmennyiségben beálló változás mértéke közel azonos volt az összes kezelésnél és közel egyenlő volt a vízben oldható mennyiség csökkenésének mértékével. Feltételezhető a $Mn(OH)_2$ kicsapódása, majd MnO_2 -vé való oxidációja, ahogy ez az 5. táblázat első és utolsó oszlopának adataiból kitűnik.

Az adatok alapján az is megállapítható, hogy mind a háromvegyértékű mangánvegyületek, mind a 0,2%-os hidrokinon oldattal kivonható mangánmennyiség növekedése közelítően megfelel a kicserélhető mangán mennyiségének csökkenésével.

A 3. táblázaton láthatók a 0,2%-os hidrokinon oldattal kivonható mangánvegyületek, főképp MnO_2 -re vonatkozó adatok, 0,1 molos nátriumpyrofoszfát oldattal való kivonás után, a rendszerhez adott mangánmennyiség %-ában. Az adatok szerint az ezen formák képződésére vezető oxidáció nem figyelhető meg egészen addig, míg a kísérlet kezdeti pH-ja nem érte el a 9-es értéket. Legmagasabb volt az oxidáció mértéke az oxigén kezelésnél, (a rendszerhez adott mangánmennyiség 21,3%-a) a normál kezelés mellett 14,2%, a nitrogénes kezelésnél 1,3%-os értékeket kaptunk. Megállapítható, hogy mind a pH, mind a légkör oxigéntartalma döntően befolyásolja a MnO_2 -vé történő oxidáció folyamatát. Az előbbieket alapján megállapítható, hogy a háromvegyértékű mangánformává történő oxidáció csak 7-es kezdeti pH értéknél válik mérhetővé, erősen fokozódik a 8-as pH értéknél, 9-es pH-nál pedig a háromvegyértékű mangánvegyületek mennyisége már nagyobb, mint a 0,2%-os hidrokinon oldattal kivonható mangántartalom a normál és a nitrogéngázzal történő kezelésnél, de kisebb az oxigénes kezelésnél. Ugyancsak a fenti adatok szerint csak kis különbségek mutatkoztak különböző kezeléseknél a mangánnak 0,2%-os hidrokinon oldattal nem kivonható formává történő oxidációjában, akár oxigén, akár nitrogéngázt áramoltattunk át a rendszeren.

Az oxigénes kezelésnél mutatkozó értékek kissé magasabbak voltak. A fenti formává történő oxidáció kismértékű volt 7-es kezdeti pH értéknél minden kezelésnél (pl. normál kezelésnél a 7,7%-ot sem érte el), 8-as kezdeti pH értéknél ugyanakkor erősen megnőtt az oxidáció mértéke (a rendszerhez adott mangánmennyiség 50%-a fölé) minden kezelésnél.

Ez inkább a mangánnak $Mn(OH)_2$ alakjában történő kicsapódására, mint oxidációra utal ilyen magas pH értékeknél. Azok a számítások, melyek a $Mn(OH)_2$ $4 \cdot 10^{-14}$ mol/l-es oldékonysági szorzat értékét veszik figyelembe, azt mutatják, hogy ilyen kicsapódás 8,3-as pH értéknél kezdődik a kísérletben használt 10^{-2} mol/l-es mangánkoncentráció mellett, az alábbi egyenlet szerint:

$$\begin{aligned}
 (\text{pH} = 8,3) \quad & (\text{Mn})(\text{OH})^2 = 4 \cdot 10^{-14} \\
 & (10^{-2})(\text{OH})^2 = 4 \cdot 10^{-14} \\
 & (\text{OH}^-) = 2 \cdot 10^{-6} \\
 (\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{(\text{OH}^-)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-6}} & = 0,5 \times 10^{-8} \\
 & = 10^{-8,3}
 \end{aligned}$$

Olyan mangánkoncentrációk mellett azonban, melyek szántóföldi körülmények között várhatóak, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ nem képződhet, ha csak a talaj pH-ja el nem éri a 9-es értéket, vagy annál feljebb nem emelkedik.

A 3. táblázaton láthatók a megkötött mangánnak a rendszerhez adott összes mangánmennyiség %-ában kifejezett értékei, különböző pH értékeknél, különböző kezelések mellett. Az adatokból kitűnik, hogy a pH érték az a fő tényező, mely bentoniton a mangán megkötődését döntő mértékben befolyásolja. A megkötődés mértéke csak kevésbé nőtt a normál kezelésnél (a 4 pH értéknél mutatkozó 1,28%-ról, a 7 pH-nál mért 5,7%-ra). Fokozódott 7–8 pH értékek között, elérte a rendszerhez adott összes mangánmennyiség 23,2%-át, a főképpen a háromértékű formává történő oxidáció következtében. Nagymértékű volt 8–9-es pH értékek között a magasabb vegyértékű formákká történő oxidáció és feltehetően a $\text{Mn}(\text{OH})_2$ kicsapódása következtében.

Összefoglalás

A mangán oxidációját és átalakulását tanulmányoztuk bentonit szuszpenziókban, nitrogén, illetve oxigéngáznak a rendszeren történő átáramoltatása mellett, különböző pH értékeknél ^{54}Mn izotóp jelzés segítségével.

Kismértékű változás mutatkozott az aktív (oldható + kicserélhető) mangán mennyiségében 4–7 pH értékek között, ami azt bizonyítja, hogy a mangánnak a légköri nyomású oxigén hatására bekövetkező kémiai oxidációja csak semleges körüli pH értékek felett megy végbe határozott mértékben. A vízben oldható mangánvegyületek oxidációja 7–8 pH értékek között erősen fokozódott, és főképpen 3 vegyértékű mangánt tartalmazó vegyületek képződéséhez vezetett, míg a kicserélhető mangán mennyisége kevésbé növekedett, ezért a fent említett pH tartományban kevésbé volt kitéve oxidáció hatásának.

8-as pH érték felett a vízben oldható, kicserélhető és háromvegyértékű mangánvegyületek nagymértékben oxidálódtak, 0,2%-os hidrokinnal nem kivonható formává, főképp MnO_2 -vé. A légköri nyomású oxigén hatására bekövetkező kémiai oxidáció nem az egyetlen folyamat, mely a fenti pH tartományban és a vizsgált mangánkoncentráció mellett szerepet játszik.

Feltehetően végbemegy a $\text{Mn}(\text{OH})_2$ kicsapódása, majd MnO_2 -vé való oxidációja.

A mangánnak különböző pH értékeknél történő frakcionálása alapján megállapítható, hogy lúgos pH tartományban különösen 7–8 pH értékek között, a háromvegyértékű forma alkotja az egyensúlyi mangánmennyiség tekintélyes részét és hogy az háromvegyértékű mangánformává történő oxidáció feltehetően a MnO_2 -vé történő oxidáció első lépése.

Irodalom

- [1] BOLAS, B. D. & PORTSMOUTH, C. B.: Effect of carbon dioxide on Mn availability. *Nature*. **162**. 737. 1948.
- [2] CHRISTENSEN, P. O., TOTH, S. J. & BEAR, F. E.: The status of soil manganese as influenced by moisture, organic matter and pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **15**. 279—282. 1950.
- [3] FUJIMOTO, C. K. & SHERMAN, G. D.: Behaviour of Mn in the soil and the Mn cycle. *Soil. Sci.* **66**. 131—145. 1948.
- [4] HEINTZE, S. G.: Manganese deficiency in peas and other crops in relation to the availability of soil manganese. *J. Agric. Sci.* **36**. 227—238. 1946.
- [5] HEMSTOCK, G. A. & LOW, P. F.: Mechanisms responsible for retention of Mn in the colloidal fraction of soil. *Soil Sci.* **76**. 331—343. 1953.
- [6] LEEPER, G. W.: The forms and reactions of manganese in the soil. *Soil Sci.* **63**. 79—94. 1947.
- [7] LEEPER, G. W. & SWABY, R. J.: The oxidation of manganese compounds by micro-organisms in the soil. *Soil Sci.* **49**. 163—169. 1940.
- [8] METWALLY, A. I., EL-DAMATY, A. & HAMDY, A. A.: Manganese equilibria in alluvial and calcareous soils. *Agrokémia és Talajtan.* **22**. 331—344. 1973.
- [9] SHERMAN, B. V. D. & BROMFIELD, S. M.: Biological oxidation of manganese sulphate in soils. *Nature*. **163**. 575. 1949.
- [10] WEIR, C. C. & MILLER, M. H.: The manganese cycle in soil. I. Isotopic exchange reaction of ⁵⁴Mn in an alkaline soil. *Can. J. Soil. Sci.* **42**. 105—114. 1962.

Érkezett: 1972. július 7.

Mechanisms of Manganese Retention in Bentonite System

A. I. METWALLY, A. H. EL-DAMATY and A. A. HAMDY

Soils Department, Faculty of Agriculture, Ain Shams University, Cairo (Egypt)

Summary

Manganese oxidation and transformations were studied in bentonite system receiving bubbling nitrogen and oxygen gases at different pH values, using radioactive manganese (⁵⁴Mn).

There was a little change in the active manganese (i. e. soluble + exchangeable) content between pH 4—7 giving the evidence that chemical oxidation of manganese by atmospheric oxygen is a distinct mechanism of manganese retention in soils only at pH values higher than 7. Oxidation of the water soluble manganese in the pH range 7—8 greatly enhanced and was transformed mainly to trivalent form while the exchangeable manganese increased slightly and therefore was not liable to oxidation in the pH range mentioned.

At pH values higher than 8,0 water soluble, exchangeable and trivalent manganese forms were largely oxidized to forms nonextractable by 0,2% hydroquinone, mainly MnO₂. Chemical oxidation by atmospheric oxygen was not the only mechanism operating at such pH and Mn concentration used.

Precipitation as Mn(OH)₂ with its subsequent oxidation to MnO₂ probably took place.

Fractions of Mn at different pH values showed that the trivalent form constitutes a considerable portion of the equilibrium manganese at alkaline pH, especially at pH values between 7 and 8, and that oxidation to the trivalent Mn is probably a step preceding oxidation to MnO₂.

Table 1. Concentration of water soluble manganese (⁵⁴Mn) at different pH values. (1) pH values: initial and final. (2) Treatments: normal, oxygen, nitrogen. (3) Activity: c. p. m. and % of activity added.

Table 2. Percentage of exchangeable, active and retained manganese at different pH values. (1) pH values: initial and final. (2) Exchangeable Mn, % of added. (3)

Active Mn, % of added. (4) Retained Mn, % of added. a) Normal treatment. b) Oxygen treatment. c) Nitrogen treatment.

Table 3. Percentage of retained manganese (Trivalent; 0,2% hydroquinone extractable and inert Mn oxides) at different pH values. (1) pH values: initial and final. (2) Trivalent Mn, % of added. (3) 0,2% hydroquinone extractable Mn, % of added. (4) Inert Mn oxides, % of added. (5) Retained Mn, % of added. a) Normal treatment. b) Oxygen treatment. c) Nitrogen treatment.

Table 4. The trivalent form of Mn as the percentage of the equilibrium manganese at different pH values. (1) pH values: initial and final. (2) Treatments: normal, oxygen, nitrogen.

Table 5. Changes in the relative contents of different manganese forms between pH 7 and pH 9. (1) pH range: initial and final. (2) Treatments. (3) Manganese forms as % of added Mn. (4) Water soluble Mn. (5) Exchangeable Mn. (6) Trivalent Mn. (7) 0,2% hydroquinone extractable Mn. (8) Non extractable Mn.

Mécanisme de la rétention du manganèse dans des systèmes de bentonite

A. I. METWALLY, A. H. EL-DAMATY *és* A. A. HAMDY

Université Ain Shams, Faculté d'Agronomie, Chaire de la Science du Sol, Le Caire (RAU)

Résumé

A l'aide du manganèse radioactif (^{54}Mn) on a étudié aux différentes valeurs pH, l'oxydation et la transformation du manganèse dans des systèmes de bentonite traitée avec des courants de gas de N et O.

Entre les valeurs pH de 4 à 7, il n'y était que de changements insignifiants dans la quantité de manganèse actif (soluble + échangeable) prouvant que l'oxydation chimique du manganèse par l'oxygène atmosphérique n'a lieu dans le sol qu'en cas des valeurs pH supérieures à 7. Dans le domaine de pH entre 7 et 8, l'oxydation des composés de manganèse solubles dans l'eau devenait plus forte, menant surtout à la formation des formes trivalentes; en même temps, il y était une augmentation plus faible dans la quantité de manganèse échangeable, ainsi moins affectée par l'oxydation dans le domaine de pH ci-mentionné.

Aux valeurs pH supérieures à 8, les composés de Mn échangeables, solubles dans l'eau et trivalentes, devenaient plus fortement oxydées en formes non extractibles par 0,2 p. c. hydroquinone, surtout en MnO_2 .

L'oxydation chimique par l'oxygène atmosphérique n'est pas le seul procès qui joue un rôle en cas de ce domaine de pH et des concentrations de Mn ci-mentionnées. On peut aussi supposer la précipitation du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et son oxydation suivante en MnO_2 .

Après la fractionation du Mn aux différents pH on a établi que dans le domaine alcalin, surtout entre pH 7 et 8, une partie considérable du manganèse d'équilibre se trouve sous forme des composés trivalentes, et que l'oxydation en manganèse trivalent peut être le premier pas de l'oxydation en MnO_2 .

Tableau 1. Concentration du manganèse soluble dans l'eau (^{54}Mn) en cas de différents pH. (1) Valeurs pH au commencement et à la fin de l'expérience. (2) Traitements: normal, avec de l'oxygène, avec de l'azote. (3) Activité: c. p. m. et p. c. de l'activité initiale.

Tableau 2. Pourcentage du Mn échangeable, actif et retenu en cas de différents pH. (1) Valeurs pH au commencement et à la fin de l'expérience. Manganèse (2) échangeable, (3) actif et (4) retenu en pourcentage de la quantité initiale du Mn ajouté au système. a) Traitement normal, b) avec de l'oxygène, c) avec de l'azote.

Tableau 3. Pourcentage du manganèse retenu (trivalent, extractible avec de 0,2 p. c. hydroquinone et des oxydes de Mn inertes). (1) Valeurs pH au commencement et à la fin de l'expérience. (2) Mn trivalent. (3) Mn extractible avec de 0,2 p. c. hydroquinone. (4) Oxyde de Mn inerte. (5) Mn retenu, en pourcentage de la quantité totale ajoutée au système. a) Traitement normal, b) avec de l'oxygène, c) avec de l'azote.

Tableau 4. Quantité des composés de Mn trivalentes en pourcentage du manganèse d'équilibre, en cas de différents pH. (1) Valeurs pH au commencement et à la fin de l'expérience. (2) Traitements: normal, avec de l'oxygène, avec de l'azote.

Tableau 5. Différences dans les quantités relatives des formes de manganèse entre pH 7 et 9. (1) Valeurs pH: au commencement et à la fin de l'expérience. (2) Traitements. (3) Quantités des formes de Mn en pourcentage du Mn total ajouté au système. (4) Mn soluble dans l'eau. (5) Mn échangeable. (6) Mn trivalent. (7) Mn extractible avec de 0,2 p. c. hydroquinone. (8) Mn non extractible.

Изучение механизма связывания марганца бентонитом

А. И. МЕТВАЛЛИ, А. Х. ЭЛ-ДАМАТИ и А. А. ХАМДИ

Университет Аин-Шамс, Сельскохозяйственный факультет, кафедра почвоведения, Каир (О. А. Р.)

Резюме

Авторы изучали окисление и преобразование марганца в суспензии бентонита при постоянном прохождении через систему азота или кислорода, в различных интервалах pH, с помощью меченого изотопа Mn-54.

Отметили незначительное изменение в содержании активного (растворимый + обменный) марганца в интервалах pH 4—7, подтверждающее, что химическое окисление марганца под влиянием кислорода воздуха в более значительной мере проходит при pH выше 7. Окисление воднорастворимых соединений марганца при pH между 7—8 увеличивается и ведет, в основном, к образованию соединений, содержащих трехвалентный марганец, в то время как содержание обменного марганца увеличивается незначительно. Из этого можно заключить, что в упомянутых интервалах pH он подвержен окислению в меньшей степени.

При величине pH выше 8 в значительной степени окислялись соединения воднорастворимого, обменного и трехвалентного марганца, переходя в формы нерастворимые в 0,2%-ом гидрохиноне — в основном в формы MnO₂. Химическое окисление под влиянием кислорода воздуха не единственный процесс, играющий значительную роль в указанных интервалах pH и изученных концентрациях марганца.

Можно предполагать, что происходит выпадение в осадок Mn(OH)₂, затем окисление в MnO₂.

На основе фракционирования марганца при различных значениях pH можно установить, что в щелочной среде, особенно между значениями pH 7—8, основную часть марганца, находящегося в равновесии, составляют трехвалентные формы и окисление, приводящее к образованию трехвалентных соединений марганца, является первым этапом, приводящим к образованию MnO₂.

Табл. 1. Концентрация воднорастворимого марганца (Mn-54) при различных значениях pH. (1) Величина pH в начале и в конце опыта. (2) Варианты: нормальный, кислород, азот. (3) Активность: имп/мин и в %-ах от начальной активности.

Табл. 2. Процентное содержание обменного, активного и связанного марганца при различных величинах pH. (1) Величина pH в начале и в конце опыта. (2) Обменный марганец в % от исходного количества марганца внесенного в систему. (3) Активный марганец в % от исходного количества марганца внесенного в систему. (4) Адсорбированный марганец в процентах от начального количества марганца внесенного в систему. а) Нормальная обработка. б) Вариант с кислородом. с) Вариант с азотом.

Табл. 3. Процентное содержание адсорбированного марганца (трехвалентный, растворимый в 0,2% гидрохиноне и инертный оксид марганца) при различных значениях pH. (1) Величины pH в начале и конце опыта. (2) Трехвалентный марганец, (3) Марганец растворимый в 0,2 %-ом гидрохиноне, (4) Инертный оксид марганца, (5) Адсорбированный марганец, в процентах от общего количества марганца, внесенного в систему. а) Нормальная обработка. б) Вариант с кислородом. с) Вариант с азотом.

Табл. 4. Содержание соединений трехвалентного марганца в процентах от количества равновесного марганца, при различных значениях pH. (1) Величина pH в начале и в конце опыта. (2) Варианты: нормальный, кислород, азот.

Табл. 5. Расхождения относительного содержания различных форм марганца при pH между значениями 7 и 9. (1) Изученные пределы величин pH в начале и в конце опыта. (2) Варианты. (3) Различные формы марганца в процентах от общего количества марганца, внесенного в систему. (4) Воднорастворимый. (5) Обменный. (6) Трехвалентный. (7) Растворимый в 0,2% растворе гидрохинона. (8) Нерастворимый.