

红壤对铝、锰离子的吸附特征

铝、锰离子的非电性吸附

雷璞 潘映华

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 对铝、锰离子的非电性吸附进行了 Freundlich 方程处理, 结果表明: 砖红壤中的吸附较红壤明显, 低浓度时, 锰离子的非电性吸附较铝离子为弱, 高浓度时则反之; 对于土壤的离子交换吸附, 似不可能获得稳定的平衡常数 k ; K 表征离子的吸附强度, 以膨润土中者最大, $1/n$ 是吸附量与溶液浓度的相关率, K 和 $1/n$ 成反相关。砖红壤中的 G° 最大, 铝、钾离子交换的 G° 大于铝、钙离子交换者。非电性吸附量及与其有关的 k 、 K 、 $1/n$ 和 G° 既受固相表面性质的影响, 也制约于离子的本性。

关键词 非电性吸附, Freundlich 方程, 平衡常数, 标准自由能, 红壤

中图分类号 S153.3

前文报导了铝、锰离子非等当量交换的有关研究结果并指出, 非电性吸附是铝、锰离子参与交换反应所表现出的一种特有现象, 与一般一、二价离子如钾、钙之间交换吸附的化学行为有异^[1]。因此, 揭示这方面所涵盖的化学内容不仅是认识离子交换的另一侧面所必需, 而且可拓宽红壤对离子吸附的研究领域, 从而有助于进一步阐明红壤的物理化学性质^[2-6]。

1 土壤及其处理和测定方法

将江西进贤第四纪红色粘土(下称红壤)、广东徐闻砖红壤和膨润土磨细, 用 $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 、 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ MnCl}_2$ 、 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 和 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ 按前文处理步骤制成铝质、锰质、钙质和钾质红壤、砖红壤和膨润土^[1]。

称取土样各 4 g, 膨润土 2 g, 用 1:25 土水比分别按对称值加入与饱和离子相异的电解质溶液, 在 25℃ 下平衡一夜, 次日在同温下振荡 2 h, 过滤, 吸取滤液进行测定, 用前文中的方法分别测定铝、锰、钙和钾^[1]。

2 结果和讨论

2.1 铝、锰离子的非电性吸附

在铝、锰离子与钾质固相交换平衡中, 出现代出的离子量较代入的离子量为少, 两者相差的非电性吸附与离子的本性和固相的种类有关。由图 1 看出, 浓度低时, 锰离子的非电性吸附较铝离子为弱, 高浓度时则较强; 膨润土的非电性吸附量仍大于砖红壤和红壤^[1], 而

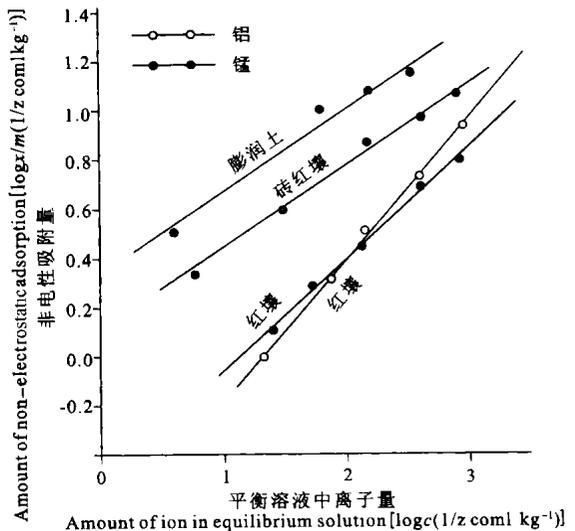


图 1 钾质固相对铝离子的非电性吸附

Fig. 1 Non-electrostatic adsorption between aluminum and K solid phase

砖红壤又较红壤明显得多, 可能与其丰富的氧化铁含量有关^[2], 以致固相上饱和离子的吸附强度对非电性吸附量的影响超过固相容量所起的作用^[1,4,7]。

2.2 平衡常数

半个世纪以前, 不少研究者在推导离子交换公式时, 引用了质量作用定律和动力学的概念, 用来计算平衡常数 k ^[3], 由于土壤与离子相互作用的复杂性, 得出的 k 值虽偏离理想状况甚远, 但作为一个体系的特征值仍有一定的实用意义, 可称其为表现平衡常数。本文以通用的 Gapon 公式进行计算^[3]。由表 1 看出, k 值可因固相、离子及其加入量的不同而异, 铝、钾离子交换的 k 值较铝、钙交换者为小, 并随浓度的不同而有变动。此处铝、钾和铝、钙交换的 k 值以在膨润土中者为最大, 均值分别为 0.187 和 0.531; 砖红壤者最小, 为 0.028 和 0.113; 红壤者介中, 为 0.058 和 0.205。因此认为, 在土壤胶体与离子的化学平衡中, 似不可能获得稳定的平衡常数。还注意到, k 值的大小与三种固相的阳离子交换量的差别吻合, 看来, 土壤的交换量是影响 k 值的一个重要因素, 而土壤的交换量大, 其对离子的结合能也大, 因而 k 值似可作为判断土壤离子的亲和力的一个相对指标^[2]。

表 1 铝、钙、钾离子交换吸附的平衡常数^D

Table 1 Equilibrium constants of exchange adsorption between aluminum and calcium or potassium

固相 Solid phase	电解质 Electrolyte	浓度 Concentration (mol L ⁻¹)	代入量 Adsorbed (1/z cmol kg ⁻¹)	代出量 Displaced (1/z cmol kg ⁻¹)	平衡常数平均值 Average of equilibrium constants
铝质砖红壤	氯化钙	0.004~0.064	0.63~5.65	0.15~0.54	0.113
	氯化钾	0.004~0.064	0.66~4.64	0.13~0.64	0.028
铝质红壤	氯化钙	0.004~0.064	0.77~6.14	0.28~1.53	0.205
	氯化钾	0.004~0.064	1.02~6.51	0.26~1.46	0.058
铝质膨润土	氯化钙	0.018~0.272	13.5~61.2	7.30~30.7	0.531
	氯化钾	0.018~0.272	10.5~44.5	6.90~28.4	0.187

1) z 为离子价数; 平衡溶液浓度除个别者外, 其离子强度均小于 0.005, 计算时可不进行浓度矫正; 砖红壤和红壤平衡常数均值的浓度分别为 0.004、0.008、0.016、0.032 和 0.064 mol L⁻¹; 膨润土平衡常数均值的浓度分别为 0.018、0.034、0.068、0.136 和 0.272 mol L⁻¹

2.3 K 和 $1/n$ (Freundlich 方程的应用)

用 Freundlich 方程对数形式 ($\text{Log } \frac{x}{m} = \text{Log } K + \frac{1}{n} \text{Log } C$) 处理非电性吸附量与平衡浓度的关系, 在一定浓度范围内用最小二乘法计算 K 和 $1/n$ 。由表 2 看出, 表征离子吸附强度的 K 值随固相、饱和离子和溶液中离子种类而变, 例如钾质和钙质膨润土对铝离子吸附的 K 值分别为 4.56 和 2.18, 红壤为 1.01 和 0.99, 钾质砖红壤为 1.03, 而钾质和钙质膨润土对锰离子吸附的 K 值则分别为 1.30 和 0.73, 红壤为 0.53 和 0.49, 钾质砖红壤为 0.56, 其中以膨润土体系的 K 值最大。固相对铝离子吸附的 K 值大于其对锰离子吸附者, 这既表现其对铝离子的偏好吸附, 也与铝离子的巨大吸附能有关^[1,3]。另有试验结果表明, 铝质膨润土、红壤和砖红壤对钾离子吸附的 K 值分别为 1.18、0.27 和 0.24, 说明固相对钾离子吸附的强度相对较弱, 即钾离子难以取代铝离子占有的交换位, 尤以红壤和砖红壤为甚。膨润土体系的 K 值大于红壤和砖红壤体系者, 也与其平衡常数 k 高于这两种土壤相一致, 从这点看, 它们似可相互参照来表征固相对离子亲和的强度。 $1/n$ 是 Freundlich 方程对数式 (直线) 的斜率, 反映固相上吸附性离子被代换的难易, 它也是吸附量与溶液浓度的相关率, 表示固相吸附离子的数量与溶液浓度变动的相关程度, 钾质、钙质固相体系对吸附铝离子的 $1/n$ 值较为接近, 平均为 0.32, 其中以膨润土者偏小, 而其对锰离子吸附的 $1/n$ 值则相差较大, 平均为 0.51, 膨润土者也偏低。 $1/n$ 越大, 表明固相对离子的吸附能越

弱,因此,它与 K 成反相关,且其大小随固相的不同而变^[8]。

表 2 铝、锰离子非电性吸附的 Freundlich 方程 K 和 $1/n$ 值¹⁾

Table 2 K and $1/n$ in Freundlich equation for non-electrostatic adsorption of aluminum and manganese ions

固相 Solid phase	电解质 Electrolyte	K	$1/n$
钾质砖红壤	氯化铝	1.03	0.35
	氯化锰	0.56	0.60
钾质红壤	氯化铝	1.01	0.37
	氯化锰	0.53	0.67
钾质膨润土	氯化铝	4.56	0.27
	氯化锰	1.30	0.38
钙质红壤	氯化铝	0.99	0.31
	氯化锰	0.49	0.54
钙质膨润土	氯化铝	2.18	0.29
	氯化锰	0.73	0.36

1) z 为离子价数

2.4 标准自由能

根据土壤化学原理,离子交换反应可视为一种特殊的化学平衡,由于土壤对不同离子吸附的能量差异,因而在两种离子之间进行交换反应时应发生能量的变化。在这方面,一般是计算体系处于恒温恒压和标准状况下,即反应的活度均为 1 时的标准自由能。如下式所示:

$$G^{\circ} = -RT \ln k$$

式中 G° 为标准自由能, k 为平衡常数,这样,将体系的平衡常数代入上式即可得出结果^[3]。由表 3 看出,在三种铝质固相体系中,钾离子参与交换的标准自由能均较钙离子参与者为高,例如砖红壤体系中铝、钾离子交换的标准自由能平均为 8840 J mol^{-1} ,而铝离子与钙离子交换的标准自由能则为 5110 J mol^{-1} 。这是因为二价钙离子与铝离子交换的能量相差较小,而一价钾离子与铝离子相差较大,因而交换时所引起的标准自由能的变化大于前者^[3,4]。比较三种固相,钙、钾离子与铝离子交换的标准自由能以在砖红壤中者最大,平均为 6980 J mol^{-1} 。标准自由能的变化还受离子浓度的影响,其影响程度又因固相不同而异。例如钾离子在铝质固相中的标准自由能随离子浓度的增大而增,但增幅有异,砖红壤、红壤和膨润土中分别为 630 、 630 和 1000 J mol^{-1} ,而钙离子与红壤或砖红壤平衡时的标准自由能则随浓度增大而有所减,减幅分别为 1040 和 840 J mol^{-1} 。

3 结论

膨润土的非电性吸附量最为明显,砖红壤又甚于红壤,在一定条件下,饱和离子的吸附强度对非电性吸附的影响可能超过固相容量的贡献。

k 随离子种类、加入量和固相的不同而变,对于复杂的土壤体系,似不可能获得稳定的平衡常数。

K 和 $1/n$ 因固相、饱和离子和与之平衡的离子种类而异。

铝与钾离子交换的标准自由能大于其与钙离子交换者,三种固相中以砖红壤中的标准自由能最大。

非电性吸附量、 k 、 K 、 $1/n$ 和 G 的变化均受制于固相,因而对固相的表面性质及其与离子相互作用的机理应予关注。

致谢 本工作于多年前完成,于天仁院士曾予指教,论文撰写中得到博士研究生杨杰文的帮助,一并表示感谢。

表 3 不同铝质固相体系中钙、钾离子交换吸附的标准自由能变化¹⁾

Table 3 Changes in standard free energy of exchange-adsorption of calcium and potassium in different Al solid phases

固相 Solid phase	电解质 Electrolyte	浓度 Concentration (mol L ⁻¹)	平衡常数 Equilibrium constant	标准自由能 Standard free energy (J mol ⁻¹)	平均值 Average
铝质砖红壤	氯化钙	0.004	0.105	5 610	5 110
		0.008	0.146	4 770	
		0.016	0.137	4 940	
	氯化钾	0.003	0.032 7	8 500	8 840
		0.005	0.027 7	8 840	
		0.010	0.025 1	9 130	
铝质红壤	氯化钙	0.004	0.145	4 770	4 090
		0.008	0.218	3 770	
		0.016	0.223	3 730	
	氯化钾	0.003	0.067	6 700	7 020
		0.005	0.052	7 330	
		0.010			
铝质膨润土	氯化钙	0.018	0.610	1 210	1 370
		0.034	0.579	1 340	
		0.068	0.494	1 550	
	氯化钾	0.010	0.292	3 060	3 710
		0.020	0.197	4 020	
		0.040	0.196	4 060	

1) z 为离子价数

参考文献

- 1 丁昌璞, 潘映华. 红壤对铝、锰离子的吸附特征. 铝、锰离子的非等当量吸附. 土壤学报, 2002, 39(4): 560~ 567
- 2 于天仁, 张效年. 红壤的物理化学性质. 见: 李庆远主编. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1993. 74~ 90, 91~ 101
- 3 丁昌璞. 土壤中的离子吸附和负吸附. 见: 于天仁等编著. 土壤的电化学性质及其研究法(修订本). 北京: 科学出版社, 1976. 222~ 257
- 4 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 39~ 66, 67~ 87, 226~ 251, 294~ 331
- 5 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 325~ 363
- 6 邵宗臣, 何群, 王维君. 红壤中铝的形态. 土壤学报, 1998, 35(1): 38~ 48
- 7 James R O, Healy T W. Adsorption of hydrolyzable metal ions on the oxide-water interface. J. Colloid Interf. Sci., 1972, 40: 42~ 52
- 8 陈家坊, 蒋佩弦. 几种水稻土对铵离子的吸附特性. 土壤学报, 1963, 11(2): 171~ 184

EXCHANGE-ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ALUMINUM AND MANGANOUS IONS BY RED SOILS

. NON-ELECTROSTATIC ADSORPTION OF ALUMINUM AND MANGANOUS IONS

Ding Chang-pu Pan Ying-hua

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Summary

Exchange adsorption of aluminum and manganous ions by red soils continued being studied. It was shown that the nonelectrical adsorption of aluminum and manganous ions was related to either adsorption capacity of solid phase or adsorption intensity of ion; For the ion exchange reaction in soils, it seemed impossible to obtain equilibrium constant k ; K and $1/n$ were also not fixed values; The change in standard free energy G° of exchange-adsorption between aluminum and potassium was greater than that between it and calcium, it was also the greatest in laterite system. Changes in k , K , $1/n$ and G° were affected both by the property of solid phase surface and by the nature of ion itself.

Key words Nonelectrical adsorption, Freundish equation, Equilibrium constant, Standard free energy, Red soil