

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ  
DERGİSİ



SERİ B. CİLT VIII. SAYI II : 1958

## TOPRAKLARIN KOLLOİD KİMYASI [1]

Yazan :

Stephan J. TOTH

(Department of soils, Rutgers University, New Brunswick, N. J.)

Çeviren :

Dr. Faik GÜLÇUR

(İ. Ü. Orman Fakültesi Toprak İlimi ve Ekoloji Enstitüsünde Doçent)

### TOPRAKLARIN KOLLOİD KİMYASI

Kolloid çaptaki parçacıklar toprakların fiziksel ve fiziko-şimik has-salarının tâyininde ehemmiyetli rol oynarlar. Bu parçacıklar ya muhtelif kuvvetler vasıtasıyla sıkı şekilde bir arada tutulmuş, veya ayrı fazlar halinde mevcut olan organik ve mineral maddelerden ibarettirler. Kol-loid muhtevası artınca toprak gevrekliğini kaybetmeye meyleder, drenaj ve buharlanmaya karşı daha fazla su tutar ve bitki vasıtasıyla hemen kul-lanılmaya âmade gıda maddeleri stoku artar. Kolloidal çaptaki parça-cıkların tesirleri, toprak işleminde sistemlerin değişmesiyle muayyen vüs'atte değişebilir. Bu kısımda bu parçacıkların tabiatı, sahip oldukları, hem tabii hem de insanlar tarafından değiştirilmiş hususiyetleri ve onla-rın bitki büyümesi ve mahsul meydana getirmeleriyle olan münasebet-leri tetkik edilecektir.

---

[1] Bu yazı Firman E. Bear tarafından neşredilmiş olan («Chemistry of the soil», Reinhold publishing corporation, New York 1955) adlı kitabın («Colloid chemistry of soils», s: 85 - 106) başlıklı 3 üncü kısmının kısaltılmış tercümesidir.

## KOLLOİDAL HALİN BAZI HUSUSİYETLERİ

Mütemadi bir fazda dağılmış çok ufak parçacıkların bir disperziyonu kolloidal sistem olarak malûmdur. Disperzleşmiş faz disperziyon ortamı içinde yeknesak şekilde dağılmış olabilir veya olmayabilir. Her hangi bir madde uygun şartlar altında çok ince parçacıklara bölünmüş bir halde ayrılabilir. Bu parçacıklar içerisinde 0,5 mikron ile 0,1 milimikron arasında olanlar kolloidal olarak ayrılmışlardır.

Umumiyetle kollod sistemler kendi agregatlanma durumlarına göre sınıflandırılırlar. Toprak araştırmalarına göre birinci derecede önemli olan sollerdir. Soller bir sıvı içerisinde (harici faz) bir sulp disperziyonu (dahili faz) olarak tarif edilebilirler. Disperziyon vasatı su olduğu olduğu zaman sisteme hidrosol denir. Sollere ilâveten, salâbetlerini bir kafes stürüktürüne borçlu olan katı veya yarı katı sistemler gel'ler olarak tavsif edilmişlerdir ve ehemmiyetlidirler. Gel'in sıvısı, toprakta olduğu gibi su olduğu zaman sisteme hidrogel denir. Ziraatte ehemmiyetli olan kolloid halin birçok hassaları geniş mikyasta boyutlara ve kolloid parçacıkların şekillerine tâbidir. Çok ehemmiyetli olanlardan meselâ absorpsiyon kapasitesi, özgül yüzey alanı (specific surface area), sedimentasyon kademesi yüzey enerji münasebetleri hususi bir ehemmiyet kazanırlar.

Her hangi bir madde ufak parçalara ayrıldığı zaman yüzeyin ve özgül yüzeyin (specific surface) (alan/hacim) müthiş surette büyüdüğü malûmdur. Parçacıklar kolloidal boyutlara kadar ayrılırlarsa yüzey ve özgül yüzey de çok artar. Yüzeyin böyle çok miktarda artması neticesinde ortaya çıkan yüzeylerin enerji özelliklerinden bahseden kolloid kimya ilim dalından ekseriya yüzey kimyası (surface chemistry) diye bahsedilir.

*Adsorpsiyon (adsorbition)* : Bir komponentin hudut tabakasıyla komşu fazların iç kısmı arasında bir konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Adsorbe eden faza adsorbant (adsorbent), adsorbe edilen faza adsorbat (adsorbate) denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon (absorbition) arasındaki fark şudur : Adsorpsiyonda bir fazın atom veya molekülleri ikinci fazın atom veya molekülleri arasına az çok yeknesak olarak nüfuz ederler. Toprak killlerinde iyonların adsorpsiyon mekanizması pozitif adsorpsiyon, negatif adsorpsiyon ve hattâ kemisorpsiyon (chemisorbition) olarak ifade edilebilir. Toprak killeri tarafından yapılan bu üç çeşit adsorpsiyona misal sırasıyla şunlardır : Katyonların adsorpsiyonu (pozitif adsorpsiyon), sülfatın tutulması (negatif adsorpsiyon) ve fosfat iyonunun tesbiti (kemisorpsiyon) dir. Birçok hallerde killer tarafından yapılan katyon adsorpsiyonu mübadele adsorpsiyonu (exchange adsorb-

tion) şeklinde olur. Bu tip adsorpsiyonda elektrolit çözeltide muallâkta bulunan (suspendent) adsorbant çözeltiden muayyen bir iyonu alır, yüzeyindeki bir iyonun yerine ikame eder ve sistem kül halinde elektrikli olarak nötr kalır. Bu mübadele adsorpsiyonu mekanizması toprak kolloidlerinin mübadele kapasitelerini tâyin için kullanılır. Tarif edildiği gibi, mübadele adsorpsiyonu adsorbant'ın tabiatını nazarı itibare almaz.

Kristalin sekonder kil minerallerinin topraktaki ehemmiyetinden dolayı, iyonların kristal kafesi tarafından adsorbe edilme kabiliyetlerini tâyin eden faktörlerin münakaşaları zaruridir. Kristal kafesinin zıt iyonu ile teşekkül eden bileşiğin çözünme kabiliyeti; iyonun hidratlanması; adsorbe edilmiş iyonlarla kristal kafesi iyonlarının nisbî boyutları (iyonların doğrudan doğruya adsorbe edilmiş olmalarına, yahut yüzeydeki bir iyonla kinetik bir mübadele yapıp yapmadığına bakmaksızın); ve adsorbe edilmiş iyonun kuvvet sahası içindeki deformasyonu adsorpsiyona tesir eden faktörlerdir. Phaneth - Fajans kaidesi, bir iyonun kristal kafesinin zıt yüklü iyonları ile güçlkle çözünür veya zayıf olarak iyonize olan bileşimler teşkil ettiği takdirde kuvvetle adsorbe edildiğini göstermektedir. Umumiyetle bu münasebet bitki besin maddesi katyonların kil tarafından adsorpsiyonunda oldukça iyi muhafaza edilir. Katyonlarla birleşmiş su mantosunun -hidratlanma - önemi büyüktür, hidratlanma düşük olduğu zaman adsorpsiyon şiddetli olur.

Adsorpsiyonun sebepleri hakkında çeşitli teoriler ileri sürülmüştür.

*Potansiyel teorisi (potential theory)*: Bu teori adsorpsiyon potansiyeli meydana getiren bazı tip cazibe kuvvetlerinin mevcudiyetini farzeder. Adsorpsiyon potansiyeli mekânda adsorbant civarına yakın mahdut bir mesafede mevcuttur. Adsorpsiyon potansiyeli, bir molekülün bu alandan yüzeyden belirsiz bir noktaya kadar taşınmasına ihtiyaç gösteren ve uygun birimlerle ifade edilen bir iş miktarı olarak tarif edilir. Bu anlayışa göre adsorpsiyon tabakası hiç olmazsa birkaç molekül kalınlığındaır. İyonların kristal kafesleri tarafından adsorpsiyonu açıkta kalan valans (residual valancy) kuvvetlerinin adsorpsiyondan mesul olduğu anlayışını kabul etmeyi icabettirir. Kristal kafesi, kafesteki iyonların açıkta kalan valansları vasıtasıyla iyonları adsorbe etmeye kabiliyetlidir. Kristalin toprak kolloidlerinde açıkta kalan valanslara ait kuvvetlerin toprak tarafından tutulan katyonların büyük bir kısmından sorumlu olduğuna dair kuvvetli sebepler mevcuttur.

*Kimyasal teori (Chemical theory)*: Adsorpsiyonu, adsorbe edenin yüzeyinde, adsorbe eden ile edilen arasında vukua gelen kimyasal bir reaksiyon olarak nazarı itibare alır. Teşekkül eden bileşik adsorbe eden ile edilen arasında kimyasal kombinasyonla elde edilebilen mahsüllerden en az çözünme kabiliyetini haiz olan mahsüldür. Şayet hâsıl olan bileşimin

bir elektrik yükü var ise, o molekül, atom veya iyonlardan adsorbe eden ile en az çözünebilir veya dissosiyeye olabilir bir bileşim hâsıl eden kuvvetle adsorbe edilecektir.

Adsorpsiyon hâdisesinin izahı için son müracaat edilen teori elektrik teorisi (electric teory) dir. Adsorbe edenin mütemadi ve iletken olduğu kabul edilmektedir. Adsorbant'a yaklaşan bir dipol onun tarafından cezbedilecektir. Yalnız bu çekilişte adsorbant'ın yüzeyi dipol ile onun ters çevrilmiş kutuplarını muhtevi ayna hayalinin yarı yolunda bulunan bir matematik düzlem imiş gibi düşünölmelidir. Bu tipe ait düşünmeden adsorpsiyon enerjisinin adsorbant'ın sathından uzaklaştıkça süratle azalacağı, adsorpsiyonun boyutlara, biçime, moleküller arasındaki mesafeye tâbi olacağı istidlâl edilebilir. Ayrıca adsorpsiyon sıcaklığa tâbidir. Adsorpsiyon ile alâkalı kuvvetler en az birkaç molekül kademesinde müessirdirler.

Adsorpsiyonun mekanizması için kabul edilmiş olan bilgi toprak kolloid çalışmalarında önemlidir, zira bazı hususi hallerde adsorpsiyon toprak kil misellerinin meydana getirdiği çeşitli adsorptif kuvvetlerin faaliyetini sonuçu olabilir.

Toprakların kolloidal parçacıkları kapiller elektrik hâdisesi gösterirler. Toprak teşekkülünü ve gelişmesini izaha çalışan toprak kolloid kimyagerleri için muhtemelen en mühim olan şey elektroforezis (electrophoresis) yahut kataforezis (cataphoresis) dir. Bu isimler disperzleşmiş kolloid parçacıkların müessir bir potansiyel etkisi altındaki taşınması için kullanılmıştır. Yüklerin orijini, ve parçacıklara refakat eden yükleri açıklayan teorilerin gelişmesi Helmholtz zamanından beri bir problem-di. Orijinal teorinin Gouy, Stern ve Freundlich tarafından yapılan tadilleri çift tabaka (double-layer) teorisinin bazı kusurlarını bertaraf etmeye mütemayildi. Diffuz çift tabaka teorisi (diffuse double-layer), umumiyetle, iyon konsantrasyonunun ve elektro kinetik potansiyeldeki iyonların hidratlanmalarının tesirlerini göz önünde tuttuğu için oldukça memnuniyet verici idi.

Counter iyonlar (= zıt iyonlar = Gegenionen) olarak nazarı itibare alınabilen çeşitli katyonlarla doyurulmuş toprak miselinin elektro kinetik potansiyelleri arasındaki farklar, parçacıklar suda muallâkta (= suspended) oldukları zaman bu iyonların yüzey birleşmeleri sebebinden dolayı diffuz elektrik çift tabakasının meydana gelmesiyle alâkalıdır. Zeta potansiyelin büyüklüğü, iyonların hidratlanmaları ve ekivalan konsantrasyondaki iyonların boyutlarıyla alâkalıdır.

Kolloid kimyasına ait bu esas olaylar iyon mübadelesinin, muhtelif iklim şartları altında toprak profili içerisinde kolloidal parçacıkların taşınıp pıhtılaştırılmasının ve topraklara gübre halinde ilâve edilmiş olan

bitki besin maddesi iyonların fayda sağlama kabiliyetlerinin tamamıyla anlaşılmasında önemi haizdir.

### TOPRAK KOLLOİDAL FRAKSİYONUNUN TABİATI

Toprak kolloidleri kabaca inorganik ve organik faz olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik kolloidler ya halihazırda ana taşında mevcut orijinal minerallerin bakiyelerinden, yahut da minerallerin ayrışması neticesinde yeni hâsıl olmuş mahsûllerden müteşekkildir. Organik kolloidler ise taze veya ayrışmış bitki yahut hayvan artıklarından meydana gelmişlerdir. Bunlar inorganik fazla birleşmiş yahut ona bağlanmış olabilirler veya olmayabilirler. Her ne kadar kation mübadele kapasitesi inorganik fazın çok üstünde ise de, inorganik fazın araştırılmasına organik fazdan daha çok mesai sarfedilmiştir.

Toprak kolloid fraksiyonuna ait ilk kavramlar, genel olarak, yalnız kolloidlere has anlayışların topraklara tatbikine müteallik teşebbüslerin neticeleri idi. Bu esaslardan toprak kolloidleri, boyutları müstesna, primer minerallerden ayrılmazlar ve terkipçe onların aynıdırlar. Bununla beraber, bu teori toprak kolloidal fraksiyonlarının daha yüksek olan faaliyetini uygun şekilde izah edemedi. Bu temayülleri izah için toprak kolloidal parçacıkları başlıca, yüksek nisbette faal olan, zeolitik mineralerden ibaret olduğu farzedildi.

Bu alandaki klâsik çalışmalara Schoesing, Van Bemmeln, Blanck, Odne, Oall, Russel, Byers ve diğer bir çoklarının araştırmaları dahildir. Muhtemel olarak bunların en önemlisi, muhtelif konsantrasyondaki asitlerin ve sodyum hidroksidin tesirlerine maruz bırakılmış olan toprak kolloidal fraksiyonlarının davranışlarını araştıran Van Bemmeln'in çalışması idi. Bu araştırmacı tarafından kullanılmış olan «silikat A» ve silikat B» tabirleri kolloidal fraksiyonun tabiatına dair şimdiki bilgimizin ışığı altında önemini kaybetmiştir. Fakat o çalışmalar, amorf geller ile kristalin parçacıklar arasında bir farkın bulunduğunu gösteren ilk çalışmalar oldukları için önemlidirler. Alumin, demir, su ve cüz'î miktardaki alkali ve toprak alkali kationlarla silisin yaptığı bileşimlerden ibaret olan «gayrimuayyen kimyasal terkipteki absorpsiyon bileşimleri» kavramının gelişmesi toprak killerinin kolloidal araştırmalarıyla ilgili sonraki çalışmaların esasları gibi nazarı itibare alınabilirler. Genel olarak, toprak kolloidal fraksiyonunun tabiatı hakkındaki ilk araştırmacıların görüşleri üç kategori halinde hülâsa edilebilir: 1 — Toprak kolloidal fraksiyonu değişik terkipte hidratlanmış alüminyum silikatlarıdır, 2 — Toprak kolloidal fraksiyonu tabiat itibariyle heterogendir ve hidratlanmış alüminyum silikat, serbest silis asidi, hidratlanmış Fe ve Al oksitler ve

serbest kuvars parçacıklarını ihtiva eder, 3 — Ayrışmamış minerallerin kolloidal parçacıklarıdır ve toprak kolloitleri gayrimuayyen absorpsiyon kompleksleridir.

Toprak kolloidal bileşiklerinin ayırt edilmesiyle ilgili fizik metodların gelişmesinden evvel, kolloidlere ait metodlar ile toprak kolloidlerinin kil fraksiyonlarının çeşitli gruplara ayrılması için teşebbüsler yapıldı ve onlar hidrofobik (hydrophobic) kolloidlere başarı ile tatbik edildi. Denenmiş olan muvaffakiyetli usullere fraksiyonel çöktürme, dondurma ve çözme (thawing) dahildir.

X - Işınları difraksiyonu metodları da dahil olmak üzere killerin strüktürlerinin ayırt edilmesinde kullanılan fizik metodların gelişmesi «Kil minerali kavramı» denilen anlayışın formüle edilmesine yol açtı. Bu teoriye göre toprak killeri birinci derecede kolloidal boyutlarda kristalin mineral parçacıklarından müteşekkildir ve onların içinde nisbeten ufak olan mineraller gruplarından bir veya müteaddit âza mevcuttur. Toprak kili minerallerinin ehemmiyetli özellikleri birinci derecede bu minerallere ve büyük mikyasta ihmal edilmiş bulunan amorf gellerin rollerine bağlıdır.

Son 20 senede bu kavram hem toprak, hem de kil mineralleri araştırmacıları tarafından intansif şekilde geliştirildi ve bu saha ile ilgili literatürün hacmi çok arttı. Toprak sahasında çalışanlar da dahil olmak üzere bu kavrama yardım edenlerin en mühimleri Hendricks, Kelly, Bray, Jenny, Gieseckin, Jakson ve birçok diğer araştırmacılarıdır.

Toprakların kil fraksiyonlarında mevcut kristalin minerallerin ayırt edilmesi, X - ışınları difraksiyonu, dehidrasyon, differansiyel, termal, optik, elektron mikroskobik ve kimyasal metodlar kullanılarak elde edilmiş olan mesnetler istikametinde ilerlendi. Mütat olarak bu metodlardan hiçbirisi mevcut kil minerallerinin mutlak teşhisini veya muhtelif yüzdelerinin sıhhatli tâyinini yapmaya elverişli değildir, fakat iki veya daha fazla tekniğin birleştirilmesi mütat olarak galip durumda olan kil tipinin tâyinini mümkün kılar ve toprağın kolloidal fraksiyonunda mevcut kil veya killerin makul bir tahminini verir [1]:

### KİL MİNERALLERİNİN KOLLOİDAL HASSALARI

Kil minerallerinin ince bölünmüş parçaları, ışığın dağıtılması, ozmotik tesirler ve elektrikî yükler gibi kolloidal duruma has karakteristikler gösterirler. Bu itibarla toprak kimyasının birçok safhalarında

[1] Kil minerallerinin strüktürlerine ait malûmat için mütercimim («Toprağın başlıca ki mineralleri, teşekkül şartları ve atomik yapıları», İ. Ü. Orman Fakültesi Dergisi, cilt 7, seri B, sayı 2, 1957) adlı eserine müracaat edilebilir.

önemli olan kil minerallerinin kolloidal özelliklerini göz önünde bulundurmak lüzumludur. Toprak kolloidal kil fraksiyonlarının hemen tamamıyla kristalin veya kristalin bir nüve etrafında gayrimuayyen terkipte bir teressübattan ibaret telâkki edilip edilmemesi mühim değildir. Kristalin fraksiyonun, kationların adsorpsiyonu, tesbiti ve serbest bırakılması gibi bazı önemli özellikler bakımından, çökeleklerin rollerini gölgelediğine inanmak için kuvvetli sebepler mevcuttur.

Toprak kimyagerleri noktai nazarlarından kil minerallerinin en önemli özellikleri kation adsorpsiyonu ve mübadelesidir; zira, muhtemelen bitki besin maddesi iyonlar için toprağın depo kapasitesini tâyin eden bu hassadır. Toprakların bu hassa bakımından geniş farklar gösterdiği malûmdur, fakat işaret edilmiş bulunan değişikliğin memnuniyet verici bir izahı toprakta raslanan kil minerallerinin kation mübadele kapasitelerinin tecrübî tâyinleri yapıncaya kadar eksikti. Toprak kil fraksiyonlarında mûtat olarak bulunan kil minerallerine ait kation mübadele kapasitesi kıymetleri cetvel 1 de verilmiştir.

Cetvel 1, Bazı kil minerallerinin kation mübadele kapasitesi

Mineraller	Kation mübadele kapasitesi (me/100 gr.)
Kaolinit	3 — 15
Halloysit (2 — 4H <sub>2</sub> O)	5 — 50
Montmorillonit	80 — 150
İllit	10 — 40
Klorit	10 — 40
Vermikülit	100 — 150

Toprak araştırmaları pratiğinde malûm olduğu üzere, cetvel 1 de verilmiş olan kıymetler 7 pH da tâyin edilmişlerdir. Kil minerallerinin kation mübadele kapasitelerini tâyin eden parçacık boyutları, iyonların kristal kafesinde izomorfik yer değiştirmeleri gibi faktörler verilmiş olan kıymetlerin tek bir rakam halinde değil de iki rakam halinde bildirilmesinden sorumludurlar.

Kristalin kil minerallerinin büyük ehemmiyeti ve izole edilmiş toprak kil fraksiyonunun kation mübadele kapasitesinin tâyininde amorf izo-elektrik çökeleklerinin ufak rolü cetvel 2 de verilmiştir. Bu malûmat her ne kadar saha itibariyle mahdut ise de, muayene edilmiş olan toprak kolloidlerinin kristalin kil minerallerinde mübadele kuvvetinin en büyük kısmının toplandığını göstermeye mütemayildir.



Gerçi toprak kolloidlerinin mübadele kapasitesi, bilhassa toprak kil minerallerininki, amorf materyalin kolloidlerden ayrılmasından pek müteessir olmaz, tesadüf edilen en zikre değer değişmeye aniyonların tutulmasında raslanır. Bu bilhassa araştırmalarda kimyasal absorpsiyonla (chemisorbtion) tutulan aniyonlar kullanıldığı vakit mühimdir. İki toprak kolloidi tarafından  $PO_4$  iyonlarının tutuluşu cetvel 3 de gösterilmiştir.

Cetvel 2, Amorf materyalin toprak kolloidlerinden ayrılmasının kation mübadele kapasitesi üzerine tesirleri  
(Her 100 gr. da Miliekivalan olarak)

Toprak serileri	Galip kil minerali tipi	Kation mübadele kapasitesi	
		İzole edilmiş kolloidde	Temizlenmiş artıka
Cecil	—	10,7	10,6
Colts Neck	İllit	28,8	20,5
Norton	İllit	22,5	20,2
Sassafras	İllit	20,6	20,8

Cetvel 3, İki toprak kolloidinde fosfat iyonlarının tutuluşu  
(Muamele edilmemiş her 10 gr. kolloidde miliekivalan olarak)

Toprak serileri	Muamele	Adsorbe edilen $PO_4$
Colts Neck	Muamele edilmemiş	3,9
	Artık	1,3
Norton	Muamele edilmemiş	2,3
	Artık	0,9

Dünyanın birçok yerlerinde bitki yetişmesinde uygun muhit teessüsü kireçli maddeler veya gübrelerin yahut her ikisinin birden ilâvesini talep etmektedir. Bu maddelerin ilâvesi mübadele adsorpsiyonu hâdisesine tesir ettiği için toprak kil minerallerinin muayyen kolloidal hassalarını değiştirir. Muhtelif kationlar, boyutları, yükleri, ve hidratlanmaları farklı olduğu için toprak kolloidleri tarafından muhtelif şekilde adsorbe edilirler. Kationların toprak kil mineralleri tarafından adsorpsiyonu, alâkalı mineralin tipine ve mübadeleden sorumlu kuvvetlere bağlıdır. Adsorpsiyon sebeplerinin tetkiki, kaolinit ve halloysit minerallerinde silis-alumin ünitelerinin köşeleri etrafındaki kırılmış bağların

dışarıya maruz hidroksil gruplarındaki hidrojenin yer değiştirmesi kadar mübadelede methaldar olduğunu; illit ve klorit'te kırılmış bağların en büyük önemi haiz olduğunu, fakat kristal kafeslerindeki yer değiştirmelerin de rolü bulunduğunu; montmorillonit, vermikülit ve muhtemelen karışık tabakalı kil minerallesinde (mixed-layer) kırılmış bağların sadece ufak bir ehemmiyeti olduğunu, halbuki kristal kafeslerindeki yer değiştirmelerin en büyük hisseye sahip bulduklarını gösterir.

### ADSORBSİYON VE KATİYONLARIN MÜBADELESİ

Kil minerallerinin kolloid parçacıkları ve toprak materyali umumiyetle menfi elektrikle yüklüdürler (zeta potansiyel). Mübadele ya fazla aniyonların adsopsiyonu şeklinde yahut kristal kafeslerindeki atomik yüklerin muvazenesiz olmasından meydana gelebilir. Negatif yükünü muvazenet haline getirmek için parçacık zıt iyonları (katiyonları) adsorbe etmeye temayül eder. Zıt iyonlar (counter ions) bitki besin elementlerinin esas kaynağı hizmetini görürler. Zıt iyonların adsorpsiyonu birçok faktörlerin tesiri altındadır. En mühim olanları katiyonların tipi, iyon konsantrasyonu, katiyonla birleşmiş aniyonun tabiatı ve kolloidal parçacığın tabiatıdır.

Katyon tipinin tesiri, mütat olarak kilde katiyon yer değiştirilmesi yönünden araştırılmıştır. Kullanılmış olan sistemler, kil yüzeylerindeki iyon topluluklarına (populations) ve yer değiştirmede kullanılan çözeltilerdeki iyonlara göre benzer iyonlu (homoionic) olanlardan çok iyonlu (multi-ionic) olanlara kadar değişir. İyonların valansı ne kadar yüksek olursa yer değiştirme kabiliyetleri o kadar yüksek olur ve onları, başka iyonların ikamesi suretiyle kil yüzeyinden çıkarmak o kadar güçleşir. Hidrojen iyonu iki valanslı veya üç valanslı bir iyon gibi davranmağa mütemayildir. Bundan başka aynı valanslı iyonlarda yer değiştirme gücü iyonun boyutlarıyla artmaya meyillidir. Valansların tesiri yeni değildir, zira bu tesir, kolloid kimyada çok iyi bilinen Schulze-Hardy kaidesinin sadece bir tadilidir. Aynı şekilde, iyonların hidrat kabuğunun katiyon yer değiştirme kabiliyetine tesiri birçok araştırmacıların da dikkatini çekmiştir. Aynı valanslı iyonlardan en az hidratlananın en çok yer değiştirme gücü mevcuttur ve bu iyon kilin yüzeyinde ise mübadele yolu ile oradan en güçlkle çıkarılır. Katiyonların yer değiştirme kabliyetlerine ait literatürde birçok sıralar mevcuttur. Tipik bir sıra  $Li > Na > K$  dır. Bu sıra kilin tabiatına tâbi olarak değişmeye mütemayildir. «İdeal bir toprakta» iyon topluluğunun % 65 Ca, % 10 Mg, % 5 K ve % 20 H dan müteşekkil olduğunu işaret etmek enteresandır.

Katyonların mübadelesinde iyon konsantrasyonunun tesiri kitlelerin

tesiri kanunu ile evvelce malûmdur, zira mübadele adsorpsiyonunun tabiat itibariyle stoihiyometrik (stoichiometric) olduğu düşünülmektedir. Mübadele çözeltisinde bir iyonun konsantrasyonu arttığı takdirde konsantrasyonu artan kationun mübadele kabiliyetinin de artacağı ümit edilebilir. Bu, Kelly ve diğerlerinin araştırmalarıyla tesbit edilmiştir. Kationun tabiatı ve valansı gibi diğer faktörlerin de iyon konsantrasyonu kadar önemli roller oynadığı da tesbit edilmiştir.

Kationla birleşmiş olan aniyonun tabiatı da önemli tesirler icra eder. Kristal kafesi tarafından yapılan adsorpsiyonla ilgili Paneth - Fajans - Hahn kaidesine göre, kil tarafından şiddetle adsorbe edilen bir aniyon kullanıldığı takdirde, kation adsorpsiyonu artacaktır. Bunun topraklarda vâki olduğu tesbit edilmiş ve killer malûm bir kationun muhtelif nötr tuzlarıyla yıkandığı vakit elde edilen kation mübadele kapasitesi kıymetlerinin değişmelerine işaret edilmiştir.

Kil mineralinin tabiatı ve onun kation adsorpsiyonu ve yer değiştirme kabiliyetine tesiri birçok araştırmaların mevzuu olmuştur. Bütün bu çalışmaların esas neticesi, bütün killerde veya minerallerde sabit kalmaya mütemayil veya karakteristik olan bir kation yer değiştirme sırasının mevcut olmayışıdır.

Toprak ve mineraller tarafından muayyen bitki besin maddesi kationların tesbiti ve tesbiti tâyin eden faktörler münakaşa edilmeden kation mübadelesi ve adsorpsiyon hakkındaki bir tartışma eksik kalacaktır. Kationların tesbiti, kationların kabili mübadele şekillerinin gayrikabili mübadele şekle çevrilmesi şeklinde tarif edilebilir. Topraklardaki potasyum tesbiti başlıca illit minerallerinin faaliyetiyle alâkalıdır, montmorillonitin illitten daha az potasyum tesbitine dair bazı bedahat mevcuttur. Amonyum bağlanması dahi tesbit edilmiştir ve onun bağlanma mekanizması da potasyumunkine benzemektedir. Mağnezyum tesbitinin klorit tipi minerallerin doğmasına sebep olduğu işaret edilmektedir.

Kationların toprak killerinin flokülleşmesine ve elektro kinetik davranışlarına tesiri birçok araştırmacılar tarafından derin surette tetkik edilmiştir. Kil minerallerinin elektro kinetik davranışları kristalin levhaların yassı yüzeyleri veya pulları üzerindeki iyonların dissosiyasyonundan ve yarılmaya yüzeyleri köşelerindeki bağların kopmasından meydana gelen doygunsuzluk halinden müteessir olmaktadır. Bu anlayış Mattson tarafından düşünülen ile tezat halindedir. Mattson zeta potansiyelindeki değişmeleri killerin terkiplerindeki farklara bağlar. Zeta potansiyeli üzerine iyonların tesiri aşikâr olarak iyonların yükleri ve hidratlanma boyutlarıyla ilgilidir. Bu husus cetvel 4 de gösterilmiştir. Tecrübe bir Puntam kilinde yapılmış ve tecrübeye aynı sayıda (her 100 gram için 60 miliekivalan) adsorbe edilmiş iyon kullanılmıştır. Neticeler

aynı boyutlardaki iyonlar için zeta potansiyeli kıymetlerinin katyonlarla birleşen yükün artmasıyla azaldığını göstermektedir. Bu benzer iyonlu (homoionic) killerin KCl ile flokülleşmesi, zeta potansiyelinin artmasıyla daha çok elektrolite ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bir katyonun zeta potansiyeli üzerine vâki etkilerini tâyin eden faktörler iyonla birleşmiş yük, iyonların hidratlanması ve konsantrasyonudur.

Cetvel 4, Katyonun tabiatı ve zeta potansiyeli arasındaki münasebet

Katyon	Zeta potansiyel (mv)
Li	58,8
Na	57,6
K	56,4
NH <sub>4</sub>	56,0
Rb	54,9
Cs	51,2
H	48,4
Mg	53,9
Ca	52,6
Sr	51,8
Ba	50,8

### ANİYONLARIN ADSORBSİYONU VE MÜBADELESİ

Aniyonların toprak killeri tarafından adsorpsiyonuna ait ilk çalışmalar  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$  oranı ile aniyon adsorpsiyonu büyüklüğü arasında bir münasebet göstermiştir. Bu oran küçüldükçe aniyon adsorpsiyonu büyür. Bu münasebeti gösteren tipik malûmat cetvel 5 de verilmiştir.

Aniyonların toprak killeri tarafından yapılan adsorpsiyonu ile ilgili mekanizmalar sarıh değildir.  $\text{PO}_4$  aniyonu hakkında diğer aniyonların hepsinden fazla malûmat mevcuttur. Toprak killerinin aniyon adsorpsiyonu ile ilgili kuvvetlerinin demir ve alüminyumun mevcudiyetiyle alakalı olduğuna dair emareler mevcuttur, zira muhtelif metodlarla bu iki elementin bertaraf edilmesi veya tamamıyla tahrip edilmesi aniyon mübadele kapasitesini belli olur derecede azaltmaktadır. Sâf kil mineralleri tarafından yapılan aniyon adsorpsiyonu için düşünülen mekanizmalara, mineral yüzeylerinde, bilhassa pulların köşeleri etrafında, OH ların yer değiştirmesi ve esas müstevi yüzeyleri boyunca mevcut olan aniyon mübadele mahalleri (anion exchange sites) yolu ile adsorpsiyon dahildir. Kimyasal yolla adsorbe edilmiş (chemisorbtion) olan aniyonların istis-

nasiyle, adsorbe edilmiş aniyonların yer değiştirmeleri muhtelif pH larda kolayca yapılabilir. Bu reaksiyon mevcut Fe ve Al bileşiklerinin gayri-faal hale getirilmesi teorisini destekler. Flörür iyonlarının kaolinit üzerinde adsorbe edilmiş olan  $PO_4$  ile yer değiştirdiğinin kat'î delilleri de mevcuttur.

Cetvel 5, Muhtelif  $SiO_2/R_2O_3$  oranlarında toprak kolloidleri tarafından  $PO_4$ ,  $SO_4$  ve Cl iyonlarının adsorpsiyonu

Kolloid	$SiO_2/R_2O_3$	$PO_4$	$SO_4$	Cl
Fallon	3,82	0,52	—	—
Marshall	2,82	0,93	0,04	—
Sassafras	1,89	1,15	0,15	0,03
Aragon	0,55	1,60	0,27	0,04

Topraklar ve kil mineralleri tarafından yapılan fosfat tesbitine dair araştırmalar, fosfatın doğrudan doğruya kil mineralleri tarafından tutulabildiğini, serbest Fe, Al oksitlerle birleşerek bağlanabildiğini, Fe, Al veya Ca ile çözünmez tuzlar teşkil ederek tesbit edildiğini göstermiştir. Bununla beraber kil mineralleri tarafından tesbit oldukça azdır, her gram kil için takriben 0,03 - 0,07 milimol  $PO_4$  arasında değişir. Tesbit edilmiş  $PO_4$  iyonları topraktaki killerden, divalan arsenat, silikat, sitrat, okzelat, hidroksil ve flörür iyonlarıyla yer değiştirebilir yahut serbest hale geçirilebilir. Sitrat ve okzelat iyonlarının demir bileşiklerini çözdüğü, hidroksil iyonlarının kili ayrıştırdığı, yalnız arsenat ve silikat iyonlarının tipik mübadele reaksiyonları yaptıklarına inanılmaktadır.

### KİL MINERALLERİNDE VE TOPRAKLARDA KATİYONİK FAALİYET

Topraklarda bitki köklerinin içerisinde bulunduğu iyonik ortam geniş mikyasta toprak kolloidlerinden dissosiyeye olmuş iyonlarla taayyün eder. İyonların dissosiyasyonu mübadele kompleksinin katiyon statüsü-ne ve kil mineralinin tabiatına bağlıdır. İyonik faaliyeti tesbit için mineral gışalar (mineral membranes) geliştirilmeden evvel katiyon statüsünü tâyin için yegâne usul bitkilerin gelişmesinden evvel ve sonra bitki ne-siçlerini analize tâbi tutmaktı. Meselâ K gibi monovalan katiyonların bitkiler tarafından yüksek nisbette adsorbe edilmişlerini onların mübadele kompleksindeki nisbeten düşük doygunluk dereceleriyle münasebete getirmek son derece müşküldü. Marshall ve diğerleri tarafından geliştirilmiş olan mineral gışaların kullanılması, katiyon faaliyetinin ve bu faaliyetin bitkiler tarafından yapılan katiyon adsorpsiyonu ile münase-

betinin anlaşılmasında bir derece müessir oldu.

Bu araştırmalarda kullanılmış olan tekniklerin tavsifleri münasip şekilde başka yerde münakaşa edilmiştir. Yalnız muhtelif iyonların faaliyetleriyle ilgili uygun malûmat, çeşitli mineral gışalar kullanılarak, burada verilecektir. Homo iyonik kil süspansiyonlarında ve ekivalan kation muhtevalarında kil minerali tiplerine göre alkali metallerin faaliyeti aşağıdaki sıraya göre azalır: Kaolinit > montmorillonit > illit. Benzer şartlar altında toprak alkali metalleriyle iyon aktivitesinin azalması: Kaolinit > illit > motmorillonit tertibindedir. Bu olay yalnız kil mineralleri ekivalan noktada oldukları zaman elde edilir. Herhangi hususi bir kil minerali ile ekivalan noktada  $NH_4$ , K ve Na iyonlarının aktivite-leri arasındaki fark, kaolinit ve montmorillonit için  $Na > K > NH_4$ , illit için  $K > NH_4 > Na$  olarak müşahede edilmiştir. Hususi kationla (specific cation) doygunluk derecesi % 70 den büyük ise araştırılmış olan kil tiplerinde Ca nın iyonizasyonu Mg ninkinden büyüktür. % 70 den aşağı doygunluk derecesinde, Ca kaolinit ve montmorilonitten Mg den daha yüksek derecede iyonize olur, halbuki illitte bu iki toprak alkalisinin iyonizasyonu takriben müsavidir.

İki iyon ihtiva eden killerde kationların iyonizasyonu nazarı itibare alındığı zaman, montmorillonit'te kalsiyumun hidrojen yerine geçmesiyle potasyumun iyonlaşmasının hissedilir derecede arttığı tesbit edilmiştir. Diğer taraftan, K nın H ile yer değiştirmesi, bilhassa Ca doygunluğunun düşük olduğu derecelerde, Ca aktivitesini azaltır. İllit'te H yerine K geçerse Ca aktivitesi artar. Kaolinit için bulunanlar montmorillonit için bulunanlara benzemektedirler. İyon aktivitesini tâyin için ortaya atılan diğer teklifler, iyonların dağılışında Donnan'ın muvazenet teorisinin tatbikatını ihtiva ederler.

İyonların bitkilere faydalı olmasına kolloid tabiatın (kil minerali) tesiri Mehlich ve onunla birlikte çalışanlar tarafından dikkatle nazarı itibare alınmıştır. Umumiyetle, 1 : 1 tipi kil minerallerini muhtevi topraklarda Ca dan faydalanmanın 2 : 1 tipi kil minerallerini ihtiva eden topraklardan daha yüksek olduğu müşahede edilmiştir. Bu araştırmalardan çıkan netice 2 : 1 tipi kil mineral kafesini havi toprakların 1 : 1 tipi kristal kafesini havi olanlara nazaran Ca ile daha az derecede doyurulmuş olmalarıdır. Çeşitli kristal kafesi tipindeki mineralleri muhtevi topraklarda K nın temini meselesi tamamiyle sarih değildir.

### ORGANİK KOLLOİDAL MATERYAL VE PROTEİNLERİN ADSORBSİYONU

Toprakların kimyasal, fiziksel ve biyolojik hassaları toprak organik maddesinden müteessirdir. Bundan dolayıdır ki toprağın organik ve

inorganik kolloidal fraksiyonları arasındaki münasebet ehemmiyetlidir. Toprak organik maddesi, topraklarda, inorganik kolloidlerle birleşmesi neticesinde ortaya çıkan birçok özelliklere sahiptir. Organik madde kil topraklarında hareketsizdir, oksidasyona mukavemetlidir ve kimyasal ayırıcılarla (chemical extractants) güçlüklerle bertaraf edilir. Zira proteinler, gübreler ve bitki artıkları şeklinde toprağa verilmiş olan organik bileşiklerin en önemli gruplarını teşkil ederler ve araştırmaların çoğu bu grup materyallerle ilgilidir.

Demelon ve yardımcıları, humus ve kilin muayyen bileşikler teşkil ettiklerini ve meydana gelen bu bileşiklerin tabiatlarının birbirine müessir olan bileşiklerin konsantrasyonlarına ve ortamda hâkim olan pH ya tâbi olduklarını gösterdiler. Organik ve inorganik kolloidal sistemlerin karıştırılmasıyla ortaya çıkan kolloidal özelliklerdeki farklar ve viskoziteye, kation mübadele kapasitesine, izoelektrik ve nihai pH ya şâmil değişiklikler Mayer, Mattson, Waksman tarafından teferruatıyla araştırıldı. Organomineral (Organomineral) gel komplekslerinin toprakta mevcut olduğu Tyulin'in çalışmalarıyla ortaya çıktı. Organik madde ve killer arasındaki reaksiyonların mekanizması polar adsorpsiyon ve anfoterik izoelektrik bileşimlere atfedildi.

Kil minerallerinin çeşitli organik bileşiklerle araştırılması oldukça şümullüdür. Giesecking meselâ piperiden, metilen mavisi, piridin, anilin, brusin, naftal amin ve jelâtindeki amonyum iyonlarının yerine geniş miktarda Ca ve H iyonlarının ikamesinin montorillonit - beydelit - nontronit tipi kil minerallerinde daha büyük (001) mesafesi (spacing) meydana getirdiğini ve (001) düzlemlerinden difraksiyone olmuş ışınların şiddetinin ilâve edilen kompleks iyon miktarında yükseleceğini göstermiştir. Bu bir kısım kationların değişik mesafelerde adsorbe edilmiş olduklarını gösterir. Bununla beraber, elde edilmiş olan mesafeler daima ilâve edilmiş olan kationun serbest haldeki boyutlarına tâbi değildir. Montmorillonit tarafından proteinlerin adsorpsiyonu muayyen detaylarıyla tetkik edilmiştir. Suspansiyonun pH değerleri düştükçe kation mübadele kapasitesinin azaldığı bulunmuştur. Proteinlerin anfoterik temayüllerinden bu husus esasen beklenmektedir. Asit ilâvesi amino gruplarının iyonizasyonunu artırır, karboksil gruplarınınkini azaltır. Protein bir kation gibi davranır. Nitro asidi ile muamele ederek amino gruplarının bertaraf edilmesi kation mübadele kapasitesine tesir etmeyen materyalleri hâsil eder. Kil mineralleri tarafından proteinlerin tutulması ile alâkalı kuvvetler hem Van Waal, hem de Coulombic tarafından tavsif edilmişlerdir.

Organik maddelerin, bilhassa protein ve protein müştakkı maddelerin, toprakların inorganik kısımlarıyla birleşmeleri, topraklardaki or-

ganik madde yedeklerinin muhafazasında bir faktör olabileceğine dair bedahat mevcuttur. Bu bilhassa 2 : 1 kil tipi mineralleri ihtiva eden topraklarda doğrudur. Bu temayül 1 : 1 tipi kil mineralleri ihtiva eden topraklarda, çok miktarda lignin veya diğer mukavim tipleri muhtevi organik madde ilâvelerinin yüksek proteinli bitki artıklarından daha şayanı arzu olduğu neticesini çıkarmaya bizi sevkeder.

### TOPRAK ORGANİK MADDESİNİN KOLLOİDAL HASSALARI

Topraklarda organik fazın ehemmiyeti, bu fazın bertaraf edilmesiyle (bu faz esas toprak kitlesinin sadece % 2 - 5 ini teşkil etse bile) mübadele kapasitesinin % 20 - 50 ye varan bir nisbette azalmasında görülür. Organik faz humus olarak bildirilir ve toprağa ilâve edilmiş olan bitki ve hayvan artıklarının ayrışmasından meydana gelmiş olan geniş bileşik gruplarından teşekkül etmiştir. Deliller humusun kimyasal terkinin geniş mikyasta organik artıkların tipinde ve ayrışmanın vukua geldiği çevreye tâbi olduğunu göstermektedir. Toprağın bu fazı 75 seneden fazla bir zamandan beri devamlı şekilde araştırılmış ise de, terkinine ve kolloidal davranışlarına ait çok az kat'i malûmat birikmiştir. Ligninin esas bileşim olduğu, poliüronidler ile mikrobiyel menşeli azotlu komplekslerin, kompleksin esas kısmını teşkil ettiği, zamanımızda genel olarak kabul edilmektedir.

Toprağın kolloidal özelliklerine humusun tesirini araştırmak için üç umumi metod oldukça geniş şekilde kullanılmıştır : Uygun usullerle organik fazın ayrılmasından sonra kolloidal davranıştaki değişimin tâyini; kimyasal ekstraksiyonlarla organik fazın ayrılması ve bunu müteakip humusun tetkiki; ve sentetik humus tiplerinin hazırlanması.

Topraktan tecrit edilmiş organik kolloidlerin kation mübadele kapasiteleri her 100 gram için 250 - 450 miliekivalan arasında değişmektedir. Bu hasa mevcut karbon yüzdesinin hattî bir tabii gibi görünmektedir. Toprağa ilâve edilmiş olan organik artıkların kation mübadele kapasitesi ayrışmayla artmaya temayül eder.

Humus Na, K ve NH<sub>4</sub> hidroksit çözeltilerinde tamamiyle disperzleşme kabiliyetindedir. Disperzleşme derecesi en ince ultral filtreden geçecek kadar incedir ve daima Tyndall ışık tesirlerini gösterir. Humus suspansiyonlarının flökülleşmesi kısmen araştırılmıştır. Bu husus için turbdan ekstrakte edilen humik asit kullanılmış ve muhtelif kationların flökülleştirme tesirleri, gittikçe azalarak, aşağıdaki sırayı takip etmiştir: La > H > Ca > Sr > Mg > K > Na = Li. Bu liyotrofik (lyotropic) seri inorganik kil kolloidleriyle elde edilen serinin aynıdır.



Çeşitli katyonlarla doyurulmuş humusun özgül iletkenliği (specific conductivity) ve taşınma hızları (migration velocity) Bayer tarafından araştırılmıştır. Bazı sonuçlar cetvel 6 da görülmektedir. Özgül iletkenlik sırası  $K > Na > Li > Ca > Ba > H$  dir. Lignohumat (lignohumat) sistemi için benzer sıra McGeorge tarafından not edilmiştir. Genel olarak humusun taşınma kademeleri (migration rates) H kili sistemi için bulunanların takriben yarısı kadardır.

Muhtelif katyonların etkisi altında kalmış kolloidal humus sistemlerinin viskozite ölçüleri müteakip sırada görülmektedir:  $Ba > Ca > H > Na > Li > K$ .

Divalan katyon humatlarda, katyon konsantrasyonları simetri değerinden (symetry value) yüksek olduğu hallerde, flokülasyondan dolayı viskozite muhtemelen artar ve bu geniş mikyasta massedilmiş suyun tutulmasına sebep olur. Monovalan katyonlar simetri değerlerinden yüksek konsantrasyonlarda, iyonlaşmanın baskı altında tutulması ve bunun neticesinde katyonlarla birleşmiş su zarfının azalmasından, viskoziteyi azaltmaya meyleder.

Humik kolloidler serbest bırakılan katyonlar, bu materyallerin topraklarda mevcut inorganik toprak kolloidlerinden büyük nisbette farketmediğini gösterir.

Cetvel 6, Kolloidal humus sistemlerinin özgül iletkenlikleri ve taşınma hızları

Humus sistemi	Özgül nakiliyet ( $10^{-4}$ mhos)	Her birim voltaj ilerle- mesinde (gradient) taşınma hızı ( $10^{-5}$ /cm/Sec/volt)
H	2,35	10,4
Li	8,14	14,2
Na	10,74	14,2
K	17,33	13,3
Ca	3,19	6,6
Ba	3,14	4,4