

HUMINSAVAK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA, I

Írta: SÍPOS SÁNDOR, SÍPOSNÉ KEDVES ÉVA és DÉKÁNY IMRE

Az utóbbi évek kutatási eredményei bebizonyították, hogy a szenekből kinyerhető huminsavak sok irányban felhasználhatók. A különböző eredetű huminsavak egymástól sok szempontból eltérnek, fizikai és kémiai tulajdonságaik arról tanúskodnak, hogy nagymolekulájú anyagok, nagyszámú különböző molekulásúlyú részecskék keverékéből állnak.

A nagymolekulájú természetes anyagok vizsgálata szempontjából nemcsak a molekulásúly és az elemi összetétel ismeretének van jelentősége, hanem szükséges ezen túlmenően fizikai-kémiai eljárásokkal a részecskék nagyságát és formáját is meghatározni.

W. FLAIG és H. BEUTELSPACHER [1] vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy a huminsavak alkálikus oldatban olyan polimereknek tekinthetők, amelyek különböző monomerekből állnak. Savanyú oldataikban pedig olyan folyamatokat tételeztek fel, amelyek aggregáció révén micella képződéshez vezetnek.

W. SCHEELE [2] kísérleteiben arról számol be, hogy huminsavak bázikus közegben molekulakolloidként viselkednek, míg savas közegben micellákká egyesülnek. E folyamat reverzibilis és azt a feltevést igyekszik igazolni, hogy a micellakolloidok savas közegben hidrogénhid képzéssel keletkeznek. Bebizonyosodott továbbá az is, hogy a diszpergálás erős alkálikus közegben tovább egészen az egyedi részecskékig folytatódik.

A molekula forma meghatározására egyszerű módszer a viszkozitás mérése. A kolloidok jellemzésére H. STAUDINGER [3] a viszkozitás számot ($[Z\eta]$) javasolta, amelyet a fajlagos viszkozitás és a g/l-ben adott koncentráció hányadosából képezünk. STAUDINGER és iskolájának vizsgálatai szerint a gömbkolloidok szuszpenzióinak viszkozitása szonoz feltételek mellett 20—250-szer kisebb, mint a lineáris kolloidoké. A gömbformájú részek viszkozitáásszáma 0,0025 és 0,02 között mozog, míg a fonal formájúaké 0,05-től kb. 5-ig.

FLAIG és munkatársai [1] mérések alapján megállapították, hogy a huminsav részecskék gömbformájúak. Különböző minták átlagos viszkozitáásszám értékei gyengén alkalikus közegben 0,0025-nek adódtak. Savas közegben ezek az értékek 0,01 és 0,02 között váltakoztak, azaz a részecskék-aggregációja következtében bizonyos fokig eltértek a gömbalaktól.

S. ODEN és munkatársai [4], valamint W. OSTWALD és A. STEINER [5] vizsgálatai szerint egy kb. 3,5%-os huminsav 0,2 körüli viszkozitáásszám értékű. Ezen kutatások alapján a huminsav részecskéknek hosszúkás alakúnak kellene lenniök, azonban nevezett kutatók méréseiket igen alacsony pH-jú, erősen aggregált állapotú szuszpenziókkal végezték, ill. a huminsavakat a mérés előtt szárítási műveleteknek vetették alá, amely az ismert változásokat hozta maga után.

H. STAUDINGER [6] szerint a huminsavak olyan liofil kolloidok, ahol a részecskék nem képezhetnek tömör gömböt, hanem hézagos képződményt hoznak létre, amelyekben a belül levő építőkövek ugyancsak hidratáltak. Ezt a feltevést látszik igazolni az elektronmikroszkópos vizsgálat is, a huminsavak pH 6-os értékénél nagyon laza szerkezetet mutatnak.

A. BUGENBERG DE JONG [7] koacervációs vizsgálatai is azt bizonyítják, hogy savas közegben több kolloidrészecske egy közös vízburok alatt egyesül. Erősen bázisos közegben viszont a viszkozitáértékek alapján vízburok nem létezhetnek és így ebben a tartományban nem stabilizálódhatnak.

Előző dolgozatainkban [8, 9] meghatározott savanyú csoportok fenol és karboxil csoport formájában azt okozzák, hogy a huminsavak bázikus oldatban nem csapódnak ki és ebben a pH tartományban többértékű savakkal egyenlítődnek ki.

Ha a fent említett adatokkal megegyezést tételezünk fel, a huminsav részecskék nem tömör gömböket, hanem gömbalakú szivacsokat alkotnak.

Az irodalmi adatok azt bizonyítják, hogy nincs megbízható módszer a különféle huminsav preparátumok molekulásúlyának meghatározására. A különböző szerzők által különféle módszerekkel kapott molekulásúlyok értékei igen eltérőek. Ez részben magyarázható, a huminsavak sokirányú bomlási lehetőségével és azzal, hogy a különböző pH-jú huminsav és humát oldatok molekulásúly mérete nem fér bele valamennyi módszer mérési határai közé.

Problémát jelent a huminsavak alkalmas oldószerének megválasztása is. W. FUCHS [10] nitrá-lással nitrohuminsavakat állított elő, amelyek acetonnal oldhatók, a forráspontemelkedés alapján mért molekulásúlya az anyagnak 1260 volt. M. SAMEC [11] és C. L. ARNOLD [12] a huminsavak alkáli sóinak ozmometrikus mérési adataiból 1350 körüli molekulásúlyt határoztak meg. A fenti szerzők által leírt igen alacsony molekulásúly értékek azonban nincsenek összhangban a humin-savak egyéb tulajdonságaival.

Polimerek molekulásúlyának meghatározására az irodalmi adatok szerint 1945-től kezdve használtak ultracentrifugát. Az ultracentrifugás molekulásúly meghatározás számos előnnyel rendelkezik a többi módszerrel szemben. Abszolút módszer, amely igen széles molekulásúly tartomány-ban alkalmazható. Megállapítható az anyag mono-, ill. polimolekulás volta. Meghatározható a poli-molekulás anyag molekulásúly eloszlása, valamint a polimer és az oldószer közötti kölcsönhatás mértékéül szolgáló mennyiségek, mint a második viriálegyüttható és a feloldott molekula térbeli kiterjedése.

A huminsavakkal kapcsolatos első szedimentációs vizsgálatokat E. WELTE [13] végezte el. Azonban a rendszer polidiszperz tulajdonságai miatt egyértelmű megállapításokat nem tudott tenni. Másrészt vizsgálatait rendkívüli mértékben zavarta és szedimentációs megfigyeléseit kétségessé tette a rendszer erősen színes volta.

A mérések csak PHILPOT—SVENSSON által szerkesztett és továbbfejlesztett optikai rendszer segítségével váltak értékelhetővé és áttekinthetővé.

A kriozkópikus módszerrel történő molekulásúly meghatározás H. STAUDINGER [14] vizsgálatai szerint csak 5000-es felső molekulásúly-határig alkalmazható. Megfigyelései szerint több-kevesebb gömbmolekula pl. keményítő és származékai e módszer segítségével sokkal alacsonyabb \bar{M} értéket eredményezett.

W. KERN [15] mutatott hasonló különbséget az ozmometrikus és az ultracentrifugával, illetve kriozkóposan mért molekulásúly értékek között. Meghatározta az anyag molekulásúlyát ultra-centrifugával, ozmometrikusan és kriozkópikusan. Az első két módszerrel 32 000-t, kriozkópi-kusan pedig ugyanazon anyagnál csak 820-at mért.

Az irodalomból eddig ismert és egymásnak ellentmondó molekulásúly-értékek azt bizonyítják, hogy a huminsavak molekulásúlyának meghatározása rendkívül összetett feladat: A huminsav eredete mellett számos olyan befolyásoló tényezőt kell figyelembe venni, mint pl. a pH, oldószerhatás, hőmérséklet, koncentráció stb. Ezek a tényezők, továbbá az előállításhoz alkalmazott eljárások döntően befolyásol-hatják a molekula alakját, nagyságát és eloszlását.

Dolgozatunkban célul tűztük ki az ecsédi xilitből kivont huminsav minta ultra-centrifugás vizsgálatát, különös tekintettel átlagmolekulásúlyának és alaki saját-ságainak meghatározására, különböző módszerekkel és különböző pH értékek mel-lett. Először különböző pH értékekre beállított minták szedimentációs és diffúziós állandóit határoztuk meg, majd ezekből az ismert SVEDBERG összefüggés alapján átlagmolekulásúlyukat. Meghatároztuk továbbá másik két módszerrel (ARCHIBALD és szedimentációs egyensúlyi módszerekkel) a minták átlagmolekulásúlyát. A mole-kula alakjának jellemzésére a szedimentációs kísérletek során kapott eredmények-ből kiszámítottuk az f és f_0 sűrűlási tényezőket, melyeknek aránya a viszkozitás mérésnél megbízhatóbb felvilágosítást nyújthat a morfológiai faktor megítélésénél.

A kiválasztott ecsédi minta optimális körülmények között 42,7% huminsavat tartalmaz [16] a vizsgálatokhoz alkalmas minőségben. Az irodalom megemlíti olyan

barnaszemeket is [17], amelyek 90% vagy még több lúgoldható huminsav tartalommal rendelkeznek. Az általunk vizsgált szénminták között is volt igen magas kb. 76%-os huminsavtartalmú minta, azonban a meghatározás során problémát jelent a rendszer polidiszperzitása, és ez a magas huminsavtartalmú minta rendkívül polidiszperz tulajdonságokat mutatott.

Ultracentrifugás vizsgálatainkhoz felhasznált ecsédi xilitből kivont huminsav polidiszperzitása sokkal kisebb mértékűnek adódott. Ezt a tényt a frakcionálatlan huminsav minta ultracentrifugás felvételeiből kvalitatíve értékelve állapítottuk meg. A szedimentációs sebességi meghatározásoknál kezdetben kialakult kép ugyanis jellemző a vizsgált anyag molekulásúly-eloszlására. Ezekből kvalitatív következtetés állapítható meg az anyag molekulásúly-eloszlását illetően, pontosabb egyértelmű összefüggéseket azonban ezekből a felvételekből megállapítani nem lehet. Csak a rendszer frakcionálása teszi lehetővé a molekulásúly-eloszlás kvantitatív meghatározásának elvégzését.

A xilitből a huminsav kinyerését és anlizisét előző dolgozatainkban leírtak szerint hajtottuk végre [9, 16, 18, 19].

A vizsgált huminsav adatai:

huminsavtartalom:	82,7 %
nedvességtartalom:	6,1 %
hamutartalom:	8,5 %
szerves szennyeződés:	3,5 %

Az anyag szerves és nem szerves, további mosás útján eltávolítható szennyezése csak minimális mértékű volt.

Az ultracentrifugás meghatározásokhoz az oldatmintákat úgy készítettük, hogy a tisztított huminsav extraktot 0,2 n NaOH-ban oldottuk, 48 óráig állni hagytuk, majd 0,5 n HCl-lel a kívánt pH értékre beállítottuk. Az így kapott oldatok 0,1 és 1 g/100 ml koncentráció között váltakoztak.

Molekulásúly meghatározása ultracentrifuga segítségével

Az ultracentrifugás molekulásúly meghatározást az a változás teszi lehetővé, amely a centrifugális erőtér hatására az eredetileg homogén koncentrációeloszlású oldatban következik be. Ez a változás az ultracentrifuga cellájában csak fizikai úton követhető, amelyre legalkalmasabb a törésmutató mérése, amely párhuzamosan a sűrűséggel lineárisan változik az oldott anyag koncentrációjával. A törésmutató, illetve törésmutató-gradiens mérése lehetőséget ad a cellában levő oldat koncentrációjának, illetve koncentráció-gradiensének meghatározására a forgástengelytől mért távolság függvényében. A koncentráció-gradiens maximumának az időben történő eltolódása megegyezik a szedimentációs sebességgel, vagyis a maximum helyén levő oldott molekuláknak a centrifugális erőtér hatására bekövetkező vándorlási sebességével.

Ismeretes a SVEDBERG által megadott alábbi összefüggés:

$$M = \frac{RTS}{D(1 - v\rho)}$$

ahol M = molekulásúly, R = egyetemes gázállandó, T = hőmérséklet, S = szedimentációs állandó, D = az oldott anyag diffúziós állandója, v = a fajlagos parciális térfogat (1 g oldott anyag valódi térfogata az oldatban), ρ = az oldószer sűrűsége.

Az összefüggésben szereplő mennyiségek a diffúziós és a szedimentációs állandók kivételével viszonylag egyszerű módszerekkel jól meghatározhatók. Meghatározva az anyag fajsúlyát különböző c koncentrációjú sorozatoknál, majd a kapott eredményeket koordináta rendszerben ábrázolva egy egyenest nyerünk, melynek iránytangense közvetlenül adja meg az $1 - v\rho$ kifejezést.

A szedimentációs sebességet szokás egységnyi szöggyorsulású erőterre vonatkoztatni. Az

$$S = \frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x}$$

kifejezést nevezzük szedimentációs állandónak, amely idő dimenziójú.

Az S legcélszerűbben a $\ln x$ -t ábrázolás gradienseiből számítható.

A diffúziósállandó meghatározása is a koncentrációgradiens különböző t időpontokban való mérésén alapszik és ugyanolyan észlelési eljárásokat használunk, mint az ülepedés esetében. A koncentrációgradiens-görbék a diffúzió kezdetétől számított növekvő t időtartammal egyre laposabbá válnak.

A diffúziósállandó kiszámítása a

$$D_i = \frac{x_i^2}{2t} \quad \text{ill.} \quad D_t = \frac{A^2}{4\pi t h^2}$$

képletek segítségével, azaz az inflexiós pont kiszámításának, ill. a terület-módszer alkalmazásának segítségével történhet, ahol

x_i = az inflexiós pont helyzetére jellemző paraméter,

A = a gradiens görbe alatti terület,

h = a gradiens görbe maximuma,

t = idő (sec-ban).

Igen kis koncentrációk mérésénél a diffúziósállandó ilyen módon való kiszámítása nem ad megbízható eredményt. Ebben az esetben külön készülékkel kell azt meghatározni.

Egyensúly esetén felírható

$$D \frac{dc}{dx} = S\omega^2 xc$$

ahol dc/dx a koncentráció gradiens, ω = szögsebesség, x = a forgás tengelyétől mért távolság, c = koncentráció.

Archibald a diffúziós állandó és a szedimentációs állandó mérésének kiküszöbölésére a következő átalakításokat végezte el:

$$\frac{S}{D} = \frac{dc}{dx} \frac{1}{\omega^2 xc}$$

Kifejezve Svedberg alapösszefüggéséből az $\frac{S}{D}$ hányadost:

$$\frac{S}{D} = \frac{M(1 - v\rho)}{RT}$$

ezekből

$$M = \frac{RT}{(1 - v\rho)\omega^2} \frac{dc}{dx} \cdot xc$$

A fenti összefüggésben szereplő T és ω -nak megfelelő fordulatszám az ultracentrifuga műszerfalán leolvasható, ill. táblázatból kikereshető.

ARCHIBALD módszere egy szedimentációs egyensúly és egy szedimentációs sebességmérésből tevődik össze. (A szedimentációs egyensúly a gravitációs, ill. centrifugális erő és a diffúzió között beálló dinamikus egyensúly, melynek feltétele, hogy a diffúziós és a szedimentációs anyagáram összege zérus legyen). Az egyensúlyi módszernél annyi ideig kell centrifugálni, amíg a koncentráció-gradiens az időben már nem változik.

A c koncentráció meghatározására az alábbi egyenlet írható fel:

$$c_x = c_m + \int_{x_m}^x \frac{dc}{dx} dx$$

c_m a koncentráció a meniszkusz helyén:

$$c_m = c_0 + \frac{1}{x^2 - x_m^2} \left[\int_{x_m}^x x_m^2 \frac{dc}{dx} dx - x^2 \int_{x_m}^x \frac{dc}{dx} dx \right] = c_0 - \Delta c_m$$

c_0 = az eredeti koncentráció, Δc_m az egyensúlyi mérésnél kapott koncentráció. A $c_0 - \Delta c_m$ adja meg a koncentrációt a meniszkusz helyén (c_m). Az integrálás helyett célszerű szummázást vagy planimétrálást végezni.

Mivel a molekulásúly meghatározására alkalmas egyenletben a dc/dx és a c hányadosa szerepel, tetszőleges koncentráció értékekkel dolgozhatunk (pl. a nagyított felvételeken leolvasott magasság cm-ben, ill. a hozzá tartozó területek cm^2 -ben).

A c_0 meghatározására felületrétegzési kísérlet végzünk.

A mérés menete

Meghatározásainkhoz G—120 típusú MOM gyártmányú ultracentrifugát használtunk *Schlieren* optika alkalmazása mellett. Méréseinket 0,1—1% huminsav-olatokkal végeztük 20 °C-on.

A kiindulási koncentráció (c_0) meghatározásához dugós cellát használtunk tízezres fordulatszám alkalmazása mellett. Hat perces időközökben készítettünk felvételeket, amelyek a koncentráció-gradiens változását rögzítették. A felvételeket kinagyítottuk, meghatároztuk a görbe alatti területeket cm^2 -ben és elvégeztük az eredeti, bemérési koncentrációnak megfelelő átszámításokat. Az első felvételnél kialakult görbe jellemző a molekulásúly eloszlására.

A Δc_m meghatározásához szükséges egyensúlyi forgatást 2 szektorú poliamid betétes normál cellában végeztük 50000 fordulatszámra. A felvételeket 15 perces intervallumokban készítettük és az előzőek alapján számítottuk ki a Δc_m koncentrációt. A két koncentráció különbsége adja a forgástengelytől x távolságban levő meniszkusznál meghatározható koncentrációt, c_m -et.

A meniszkusz értékeit *Zeiss* típusú komparátor mikroszkóppal értékeltük ki a nagyított lemezekről 0,0001 mm pontossággal. A koncentráció-gradiens értékét a meniszkuszoknál levő egyensúlyi görbe magasságából határoztuk meg. Ezek az

értékek azonban állandóan csökkenő tendenciát mutatnak, így a $\frac{dc}{dx} \cdot \frac{1}{xc_m}$ hányados

δ -val jelöljük és ábrázoljuk az idő függvényében. Majd $t=0$ -ra történő extrapolálással kapott δ_0 -t helyettesítjük a molekulásúly meghatározására alkalmas képletbe

$$M = \frac{RT}{(1 - v\rho)\omega^2} \delta_0$$

Szedimentációs egyensúlyi módszer

Kis centrifugális erőterben a diffúzió hatása határozottan észrevehető és egy egyensúlyi állapot érhető el. A cella minden egyes pontjában azt a sebességet, amellyel a molekulák centrifugálódnak, ellensúlyozza az a sebesség, amellyel a molekulák felfelé diffundálnak. Ha az oldat koncentrációja c , a forgás középpontjától x távolságban egyensúly esetén

$$c \frac{dx}{dt} = D \frac{dc}{dx} = c \cdot \frac{M(1-vg)\omega^2 x}{f_m}$$

A szükséges helyettesítések és műveletek elvégzése után kapjuk:

$$\bar{M} = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{\omega^2 (1 - v\rho) (x_2^2 - x_1^2)}$$

ahol c_2 és c_1 az M mólsúlyú oldódó anyag egyensúlyi koncentrációja a forgástengelytől x_1 és x_2 távolságban.

Az anyag molekulásúlya így megkapható a cella 2 pontján mért relatív koncentrációból. Ez a módszer a monodiszperz rendszerek meghatározásának abszolút módszere lehet, ha a rendszer polidiszperz, akkor \bar{M} értéke x növekvő értékével nő.

Az irodalom a viszkozimetriás módszer mellett több olyan lehetőséget ismer, amely alkalmas a molekula alakjának eldöntésére. Ezek a módszerek mint pl. a fényszóródásos módszer, meglehetősen jó felvilágosítást adhatnak a molekula alakját illetően, de ugyanakkor külön meglehetősen költséges berendezést és mérés-sorozatot igényelnek.

A centrifugális módszer lehetőséget nyújt az abszolút molekulásúly meghatározása mellett arra is, hogy a molekula alakjára is következtessünk.

Ha feltételezhető, hogy a molekula gömb alakú, akkor egyedül a súrlódási együtthatóból megkapható a molekula mérete, mivel az „ f ” és az r rádiusz közti összefüggés Stokes törvényéből ismert. Az f_0 súrlódási együttható értéke:

$$f_0 = 6\pi N\eta r,$$

ahol:

N = az Avogadro f. szám

η = az oldószer viszkozitása.

Mínthogy

$$f_0 = \frac{RT}{D}, \text{ és}$$

$$r = \left(\frac{3MV}{4\pi N} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ahol V a specifikus térfogat, f_0 tehát kiszámítható a molekulasúlyból és jól felhasználható egy a molekula alakjára jellemző tényező meghatározására.

Képezzük a következő hányadost, amelyet formafaktornak neveznek, az

$$\frac{f}{f_0} = \frac{\text{a molekula mért sűrűlési ellenállása}}{\text{azonos térfogatú gömb alakú molekula sűrűlési ellenállása.}}$$

Gyakorlatilag f kiszámítható a mért diffúziós állandóból, vagy az ülepedési sebességből a Svedberg egyenlet alapján.

Ha $\frac{f}{f_0}$ 1—1,5 tartományba esik, akkor a molekula gömb alakú, vagy gömb-szerű. Minél jobban eltér ettől az értéktől, annál aszimmetrikusabb a molekula.

R. SIMHA [20] által közölt összefüggés alapján a formafaktorból mindig kiszámítható egy tengelyarány, amelynek aránya egy elipszoid főtengelyének arányával egyenlő.

$$\frac{f}{f_0} = 0,5 \left(\frac{a}{b} \right)^{0,45}$$

Ez az $\frac{a}{b}$ tengelyarány azonban nincs feltétlenül kapcsolatban a molekula valódi konfigurációjával, ugyanis a molekula szolvatációja itt döntő szerepet játszhat a molekula elhelyezkedését illetően. SIMHA összefüggései által kapott értékek azonban csak félkvantitatív mennyiségnek tekinthetők, levezetése ugyanis még nem egészen bizonyított.

A különböző pH értékeknél beállított huminsav preparátumok vizsgálati eredményeit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

pH	5	5,5	6	6,5
$S \times 10^{-13}$	2,16	1,95	1,62	1,35
$D \times 10^{-6}$	3,14	3,75	4,35	5,72
M (Archibald)	6250	4860	3120	2300
M (Szed. egyens.)	7650	5610	3340	2150
M (Szed. seb.)	6170	4800	3350	2400
r (Å)	60	45	39	27
f/f_0	1,25	1,17	1,1	1,05

A táblázatban a szedimentációs és diffúziós állandó, valamint 3 különböző módszerrel meghatározott átlagmolekulasúly a részecskeméret és a sűrűlési tényezők arányának értékei láthatóak.

Ezek az értékek igen jól összhangban vannak egymással. Amint ez a táblázatból világosan kitűnik, a szedimentációs állandó a pH értékének növekedésével csökken. Ugyanezt a lefutást mutatják az átlagmolekulasúly és a részecskeméret értékei is. Ezzel szemben a diffúziós állandó a várakozásnak megfelelően arányosan növekszik

a pH értékének növekedése során. Ezek az eredmények igen jó összhangban vannak az elméleti megfontolásokkal, melyek szerint alacsonyabb pH értékeknél a molekula aggregáltabb, növekvő pH értékeknél egyre inkább peptizálódik a molekula, csökken a részecskesúly és részecskesugár.

A molekula alakjára jellemző formafaktor az f/f_0 , arány is az előzőket támasztja alá, ugyanis alacsonyabb pH értéknél, ahol a molekulák viszonylag nagyobb aggregátumokat képeznek, valószínűbb egy aszimmetrikus molekulaforma. Ez pH 5-nél 1,25, ami azt jelenti, hogy a vizsgált minták közül ez a forma tér el legjobban a gömb alaktól. Ez az arány magasabb pH értékeknél egyre inkább csökken és a 6,5 pH értéknél már majdnem teljesen gömb alakú a molekula.

Ha figyelembe vesszük СИМНА által bevezetett formulát, akkor az 1,25-ös formafaktor értéknek 5-ös, az 1,05-ös értékeknek 2-es tengelyarány felelne meg. Itt a molekula aggregátumok már megszűnőben vannak, a részecske sugár is kb. a felére csökken.

Az átlagmolekulasúly meghatározási módszerek közül kissé kiugró értéket, de teljes párhuzamos lefutást mutatnak a szedimentációs sebesség mérése alapján kapott átlagmolekulasúly értékek. Ezek a kissé kiugró értékek abból adódnak, hogy a meghatározás során szükséges a diffúziós állandónak grafikus extrapolálását is elvégezni, ez azonban csak bizonyos alacsonyabb koncentráció intervallumokba ad optimális értéket, magas koncentráció értékeknél nagyobb hibalehetőségek adódhatnak.

Az elvégzett vizsgálatok és eredmények alapján egyértelműen megállapítható, hogy a pH változása döntő jelentőséggel bír a huminsavak szerkezete szempontjából. Alacsonyabb pH értékeknél molekula aggregátumok szerepelnek az oldatban, nagyobb pH értékeknél a peptizáció következtében ezek az aggregátumok felbomlanak. Ezt a feltevést egyértelműen bizonyítják a szedimentációs és diffúziós állandók, valamint az átlagmolekulasúly a részecskesugár és a formafaktor értékei.

Természetesen igen fontos lenne annak tisztázása, hogy pH 5 alatti, ill. pH 6,5 fölötti tartományokban az aggregáció, ill. dezaggregáció milyen mértékű. Ennek megállapítására a szedimentációs módszerek alkalmazhatóságát tovább kellene bővíteni, ugyanis alacsonyabb pH értékeknél már olyan nagyméretű aggregátumok vannak jelen az oldatban, hogy a rendszer igen gyorsan szedimentál és a szedimentáció sebessége a jelenleg alkalmazott körülmények között nehezen mérhető. Magasabb pH értékeknél viszont a kolloid diszperz rendszer homogénné, amikroszkópos jellegűvé kezd válni, ahol a részecskék molekuláris eloszlása nem teszi lehetővé a szedimentációs sebesség kimérését. Igen hosszú ideig tartó, igen magas fordulatszámú szedimentációs meghatározás adna itt csak felvilágosítást az ülepedési sajátságokat, a szerkezetet illetően.

További feladat a meghatározás módszerének kiterjesztése a jelenlegi pH intervallumnál alacsonyabb, ill. magasabb pH tartományokra is.

Célszerű lenne továbbá a molekulasúly meghatározása mellett a molekulasúly eloszlását vizsgálni. Erre azonban csak akkor volna lehetőség, ha sikerülne elfogadható módon megoldani a meglehetősen polidiszperz huminsav minták frakcionálását. A molekulasúly eloszlás' ismeretében lényegesen pontosabb képet tudnánk kapni a huminsavak szerkezetét illetően.

Célunk továbbá különböző szénülésfokú minták huminsav extraktjait megvizsgálni az előző szempontok figyelembevételével annak tisztázására, hogy a szénülés során milyen átalakulási folyamatok mentek végbe a szerkezetben.

Ezeknek a méréseknek tisztázása, a molekulasúlyeloszlás meghatározása további feladatunk, amelyről dolgozatunk folytatásában kívánunk beszámolni.

IRODALOM

- [1] FLAIG, W., BEUTELSPACHER, H.: Z. F. Pflanzenern., Düngung, Bodenkunde 52, 1, 1951.
- [2] SCHEELE, W.: Kolloidchem Beihefte 46, 97, 1935.
- [3] STAUDINGER, H., HUSEMANN, E.: Ber. Dcsth. Chem. Gesellsch. 68, 1961, 1925.
- [4] ODEN, S.: Kolloidchem Beihefte 11, 197, 1919.
- [5] OSTWALD, W., STEINER, A.: Kolloidchem, Beihefte 21, 97, 1925.
- [6] STAUDINGER, H., HUSEMANN, E.: Liebigs Ann. Chem. 530, 1937.
- [7] BLADERGROEN, W.: Physikalische Chemie in Medizin u. Biologie. Verlag Wepf u. Co., Basel 1949.
- [8] SIPOSNÉ KEDVES É., SIPOS, S.: A Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Köz. 71. 1967.
- [9] SIPOSNÉ KEDVES É., SIPOS, S.: A Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Köz. 137. 1968.
- [10] FUCHS, W.: Brennstoff-Chemie 9. 178. 1928.
- [11] SAMEC, M.: Kolloid Z. 51. 96. 1930.
- [12] ARNOLD, C. L., LOWY, A., THIESSEN, R.: U. S. Dep. Interview. Bur. Mines. Dept. Invest. 3258. 1934.
- [13] WELTE, E.: Pflanzenernährg. Düng., Bodenkunde 101. 1952.
- [14] STAUDINGER, H.: Organische Kolloidchemie, Verlag Wieweg 1950.
- [15] KERN, W., GLASSEN, S., GEHM, R.: Die makromolekulare Chemie 7. 46. 1951.
- [16] SIPOSNÉ KEDVES É., SIPOS, S., SZÉLL, T.: A Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Köz. 159. 1966.
- [17] TEŐRÖK, L.: Magyar Kémikusok Lapja 413. 1947.
- [18] SIPOS, S.: A Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Köz. 231. 1964.
- [19] SIPOS, S., SIPOSNÉ KEDVES É., SZÉLL, T.: A Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Köz. 177. 1965.
- [20] SIMHA, R.: J. Chem. Phys. 13. 188. 1945.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, I

Ш. Шипош, Шипошне Е. Кедвеш, И. Декань

Авторы исследовали молекулярный вес и формальные особенности препаратов гуминовой кислоты, полученных из эчедских ксилитов, поставленных на разные оценки pH, при помощи седиментационных методов. Они определили седиментационные и диффузионные постоянные препаратов с ультрацентрифугальным измерением, определили их средний молекулярный вес. Вычислили также по результатам, полученным при исследовании, лучи частиц и фактор форм.

По результатам можно определить, что при более низких параметрах pH гуминовые кислоты находятся в агрегационном состоянии, а приближаясь к более высоким параметрам pH система всё больше диспергируется. Это доказывается с одной стороны параметрами среднего молекулярного веса, а с другой стороны морфологическими факторами, которые при более низких параметрах pH всё больше отдаляются от шарикообразной формы.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE STRUKTUR DER HUMINSÄUREN, I

Von

Sándor Sipos,—Frau Eva Sipos und Imre Dékány

Es wurden das Molekulgewicht und die morphologischen Eigenschaften einiger auf verschiedene pH-Werte eingestellten, aus Ecséder Xylit extrahierter Huminsäurepräparate mit Hilfe von Sedimentationsmethoden untersucht. Mittels Ultrazentrifugen-Messungen wurden die Sedimentations- und Diffusionskonstanten der Präparate bestimmt bzw. mit drei verschiedenen Methoden das durchschnittliche Molekulgewicht ermittelt und ferner aus den erhaltenen Resultaten der Teilchenradius und der Formfaktor berechnet.

Die Ergebnisse lassen feststellen, dass bei niedrigen pH-Werten die Huminsäuren sich in aggregiertem Zustand befinden und in Richtung der höheren pH-Werte das System immer stärker dispergiert. Diese Feststellungen werden eindeutig unterstützt einerseits von den durchschnittlichen Molekulgewichtswerten und andererseits von den morphologischen Faktoren, die bei niedrigeren pH-Werten immer deutlicher von der Kugelform abweichen.