

## HUMINSAVAK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA II.

Írta: SIPOS SÁNDOR és SIPOSNÉ KEDVES ÉVA

A huminsavak szerkezetére, valamint különböző fémekkel való kölcsönhatására vonatkozóan számos irodalmi adat áll rendelkezésre [1—6]. Barnaszenekből extrahált huminsavak fémekkel való komplexképzésének vizsgálatára spektrofotometrikus módszereket alkalmazva F. D. OVCSARENKO és munkatársai [7] meghatározták néhány fém, huminsavval alkotott komplexének stabilitási állandóját. Potenciometrikus titrálással és spektrofotometrikus módszerrel meghatározták a huminsavak disszociációs állandóit [8].

Megállapítást nyert, hogy a huminanyagokat kísérő, valamint azokkal reagálatható fémek két csoportba sorolhatók. Az első csoportba tartoznak azok, amelyek ionkötéssel kapcsolódhatnak a huminsavakhoz: kalcium, nátrium, kálium, magnézium, lítium, ezek vizes közegben viszonylag könnyebben disszociálhatnak. A felsorolt fémeken belül ismét két csoport különböztethető meg: az erősebben hidratképző lítium, nátrium és magnézium, valamint a gyengébben hidratképző kalcium és kálium. A második csoportba tartoznak a kelátkomplex-képzők, a vas (III), alumínium (III), valamint réz (II), mangán (II), cink (II) ionok stb., amelyek huminsavakkal negatív töltésű fémhumát rendszert alkotnak [9].

Vizsgálataink célja az volt, hogy a különböző fémionoknak huminsavakra gyakorolt hatását az elektrolit koncentrációjának függvényében mérve, meghatározzuk a huminsavak és fémhumátok molekulásúlyát ultracentrifugás módszerrel. Különböző eredetű és szénülésfokú huminsavak vizsgálatát végeztük el egy adott pH értékenél. Mivel azt tapasztaltuk, hogy a kation mellett szereplő anion befolyásolja az aggregációt, ezért méréseinket azonos anion jelenlétében hajtottuk végre. Az elektrolitok adagolását a fémhumátok teljes kicsapódásáig végeztük.

Vizsgálatainkat különböző szénülésfokú szenekből kivont huminsavakkal végeztük a megfelelő extrakciós és tisztítási, illetve frakcionálási eljárások után.

Mintáink az alábbiakban megadott lelőhelyekről származnak:

1. *Ecséd*. Felszíni fejtésből származó szép fásszerkezetű minta, a telep pleisztocén képződmény.
2. *Oroszlány*. III. aknából származó felsőszeleti minta. Fényes szén, eocén képződmény.
3. *Tatabánya*. VI. akna Ny-i bányamező +68 szint, alsó eocén barnakőszén.

A huminsavak extrahálására az előző munkánkban [10] megadott módszereket használtuk fel.

Az anyag tisztítására a kicsapott huminsavat állandó keverés közben 0,5%-os NaOH oldattal peptizáltuk — pH=8-ra beállítva — majd 2 n HCl oldattal újra kicsaptuk. Ezt a műveletet még háromszor megismételtük, a csapadékot minden esetben centrifugálással választottuk el az oldattól. Az így kapott terméket nagy felületű tálcákon 60 °C-on szárítottuk, majd 0,1 n HCl-val mostuk, ismét centrifugáltuk és

szárítottuk. A nyers huminsavak igen nagy és erősen ingadozó hamutartalma miatt kvantitatív méréseket ezeken nem tudtunk végezni. Ahhoz, hogy gyakorlatilag tiszta, fémnyommentes huminsavakhoz jussunk, elsősorban a vas, alumínium, kalcium, magnézium, ill. a réz szennyeződésekét kell eltávolítani.

A fémnyomok eltávolításának legegyszerűbb módja a 60 °C-on történő szárítás és a többször megismételt erős mosás. Egyes irodalmi források szerint [11] a mosások számának növelésével a hamutartalom 1% alá csökkenthető. Tapasztalataink szerint azonban — a vizsgált minták esetében — többszöri mosással sem vihető a hamutartalom 5—6% alá, sőt 6 n HCl-val történő kezelés sem csökkenti le jelentősen a hamutartalmat. Gyakran alkalmazott módszer a frakcionált oldás és újra lecsapás módszere [12—14]. M. SCHNITZER [15] szerint megismételt elektro dialízissal kb. 1,5%-os hamutartalmú huminsavat lehet nyerni. Anion és kationcserélő gyanta alkalmazásával [16] a hamutartalom szintén 1—2%-ra szállítható le, ha előzőleg háromszori mosást alkalmazunk. A legjobb eredményeket EDTA és ezt követően anion, majd kationcserélő gyanta alkalmazásával lehet elérni [17]. Ezt a módszert annyiban módosítottuk, hogy az EDTA-t pH=5—6 értékre beállított vizes, nyers barna huminsav oldatához adtuk. Az oldat erős összerázása után először *Amberlite IRA-400*-as anioncserélő, majd *Amberlite IR-120*-as kationcserélő gyanta oszlopon kezeltettük. Az így nyert huminsav oldatot vízfürdőn betöményítettük és liofilizáltattuk. Azoknál a mintáknál, amelyeknél a hamutartalom adott határ alatt maradt az előzőekben ismertetett tisztítási folyamatok egy része mellőzhetővé vált, természetesen az eredmények értékelésénél az ebből eredő hibaforrásokat figyelembe kellett venni. Szerkezeti vizsgálatoknál azonban elengedhetetlenül szükséges igen nagy tisztaságú huminsav mintát használni.

A vizsgált barnaszemekből kivont huminsavak meglehetősen polidiszperzek, már pH=8-nál tapasztaltunk bizonyos mennyiségű csapadék leválását, ami egy nagymolekulasúlyú huminsav frakciónak felelhet meg. Az anyag fő tömege azonban csak pH=5 tartomány alatt vált le kisebb frakciókban egészen pH=1-ig. Ultracentrifugás vizsgálatokhoz legalább 8—10 frakciót kellett lecsapni ahhoz, hogy egy-egy frakció a meghatározáshoz alkalmas, gyakorlatilag monodiszperz legyen.

Különbég mutatkozik a minták liofilizálását illetően is, míg a tőzegtől nyert huminsav minták praktikusán liofil karakterűek, addig a barnaszénhuminsavak bizonyos mértékig lipofil-tulajdonságokat mutattak.

Meg kívánjuk jegyezni, hogy az aggregációs vizsgálatokhoz a mintákat dializálási művelettel sómentesíteni kell, ugyanis a peptizálás és a kicsapás során meglehetősen sok NaCl kerül az oldatba. W. FLAIG [17] vizsgálatai szerint pl. egy 4800-as molekulasúlyú huminsav frakcióhoz 4,5-s pH értéknél 0,2 M-os NaCl-ot adva ez kb. 15-szörösére növeli annak molekulasúlyát. Vizsgálataink során mi is hasonló tapaszaltunk, a vizsgálatokat azonban ilyen irányban nem terjesztettük ki.

Az egyes minták molekulasúlyát MOM gyártmányú G-120 típusú analitikai ultracentrifugával határoztuk meg, szedimentációs egyensúlyi módszerrel. A módszert részletesen előző [18] közleményünkben írtuk le.

Az ultracentrifugás vizsgálatokhoz szükséges huminsav mintákat, lúgos oldatban tudtuk megfelelően peptizálni. A peptizáció során az oldat pH-t 0,1 n NaOH oldat adagolásával pH=10-re állítottuk be, és 0,1 n HCl-l pH=5-re savanyítottuk. A különböző huminsavak alpmolekulasúlyát ezután ennél a pH értéknél határoztuk meg. Kísérleteink során a vizsgált huminsavak és humátok koncentrációját maximálisan 0,15 g/10 ml töménységre állítottuk be, mivel magasabb koncentráció-tartományban az oldat sötétbarna színe miatt már nem tudtuk az ultracentrifugás felvételeket megfelelő pontossággal értékelni.

A különböző fémhumátok molekulásúlyát az elektrolit koncentráció függvényében határoztuk meg. A fentiekben leírt módon előkészített oldatokhoz a különböző elektrolitokat addig adagoltuk, amíg az oldatokból a fémhumátok kicsapódtak. A tapasztalatok azonban azt mutatták, hogy az elektrolitok hatására bekövetkező aggregáció az elektrolit adagolása után csak egy bizonyos idő elteltével észlelhető, ezért az így elkészített humát oldatokat 48 óráig állni hagytuk, majd mértünk. Az egyes fémhumátok molekulásúlyát olyan elektrolit koncentráció tartományban határoztuk meg, ahol még nem következett be az aggregáció, az oldat minden esetben kolloid állapotú volt. Nagyobb mennyiségű elektrolit hatására a részecskék azonnal kiülednek az aggregáció miatt a centrifugális erőterben és ez lehetetlenné tenné a meghatározást. Az elektrolit koncentráció tartomány megállapítását zavarossági tetralással végeztük el.

A minták huminsav tartalmára jellemző analitikai adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Lelehely	Elemi analízis		Metoxi tartalom %	Huminsavtartalom %
	C %	H %		
Ecséd	55,52	6,30	7,35	40,25
Oroszlány	68,85	4,98	2,21	32,24
Tatabánya	71,26	3,54	0,68	17,70

Az 1. táblázatból leolvashatjuk, hogy a vizsgált minták metoxi és huminsav tartalma igen változó, amely függ a szén lelehelyétől és korától. Ennek megfelelően változik a minták szén és hidrogén tartalma is.

Vizsgálataink során az előzőekben leírt mintákból kivont és tisztított huminsavból készítettünk fémhumát oldatokat, Fe(II), Fe(III), Cu(II), Cr(III), Ca(II) és Mg(II) ionokkal, amelyeknél az anion minden esetben klorid volt.

A mérési eredményeket a 2—4. táblázat és az 1—3. ábra tartalmazza.

2. táblázat

Ecsédi huminsav					
$\bar{M}_w = 7650$			pH = 5		
Elektrolit	Koncentráció m mol/l	$\bar{M}_w$ (fémhumát)	Elektrolit	Koncentráció m mol/l	$\bar{M}_w$ (fémhumát)
FeCl <sub>2</sub>	1,25	12 590	CrCl <sub>3</sub>	1,00	10 320
	1,50	12 900		2,00	13 210
	1,85	13 320		3,00	15 700
	3,00	13 510		3,50	17 050
FeCl <sub>3</sub>	0,12	9 980	CaCl <sub>2</sub>	1,00	12 490
	0,25	15 650		1,50	14 850
	0,50	21 490		2,00	15 110
	0,60	24 520		2,25	15 320
CuCl <sub>2</sub>	0,50	10 650	MgCl <sub>2</sub>	7,00	7 600
	0,75	15 050		15,00	7 580
	1,00	25 320		19,00	6 010
	1,05	25 960		21,15	5 990

3. táblázat

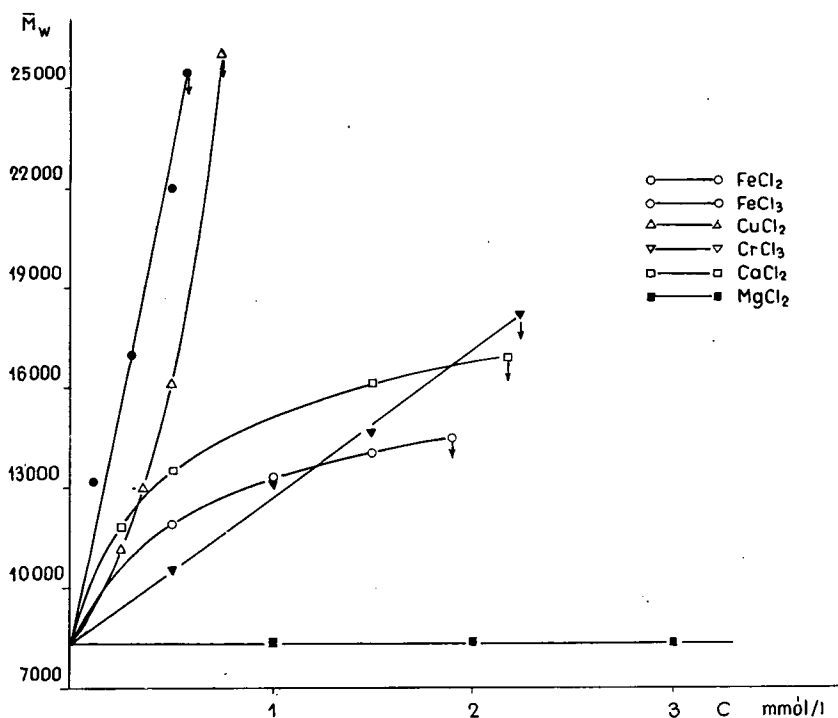
Oroszlányi huminsav $\bar{M}_w = 6750$ pH = 5					
Elektrolit	Koncentráció m mol/l	$\bar{M}_w$ (fémhumát)	Elektrolit	Koncentráció m mol/l	$\bar{M}_w$ (fémhumát)
FeCl <sub>2</sub>	1,50	9 740	CrCl <sub>3</sub>	1,00	10 030
	2,00	11 730		2,00	11 740
	3,00	12 410		3,00	14 820
	3,12	12 710		3,48	16 070
FeCl <sub>3</sub>	0,25	12 530	CaCl <sub>2</sub>	0,25	10 070
	0,50	16 210		1,00	12 850
	0,75	19 520		1,50	13 640
	0,90	24 050		2,68	14 710
CuCl <sub>2</sub>	0,25	8 270	MgCl <sub>2</sub>	12,00	6 460
	0,50	11 040		15,00	6 090
	1,00	19 530		17,00	5 490
	1,18	24 760		19,75	4 910

4. táblázat

Tatabányai huminsav $\bar{M}_w = 7320$ pH = 5					
Elektrolit	Koncentráció m mol/l	$\bar{M}_w$ (fémhumát)	Elektrolit	Koncentráció m mol/l	$\bar{M}_w$ (fémhumát)
FeCl <sub>2</sub>	0,50	11 910	CrCl <sub>3</sub>	0,50	10 540
	1,00	13 340		1,00	13 010
	1,50	14 050		1,50	14 680
	1,80	14 920		2,25	18 120
FeCl <sub>2</sub>	0,12	13 240	CaCl <sub>2</sub>	0,25	11 820
	0,25	17 010		0,50	13 490
	0,50	22 090		1,50	16 140
	0,64	25 450		2,24	16 970
CuCl <sub>2</sub>	0,25	11 180	MgCl <sub>2</sub>	8,00	6 970
	0,37	13 040		10,00	6 560
	0,50	16 120		12,00	6 090
	0,74	26 110		18,45	5 870

A különböző elektrolitoknak az ecséi huminsavra gyakorolt hatását vizsgálva a 2. táblázat adatai és a 1. ábra alapján megállapítható, hogy a legerősebb aggregációs hatást a Cu(II) ionok fejtik ki, amelyek a 7650-es alpmolekulásúlyú huminsavat 25960-as molekulásúlyú rézhumáttá aggregálják. Hasonló hatást tapasztaltunk Fe(III) ionok esetében is, ahol az aggregációs görbe lefutása az előzővel majdnem párhuzamosan meredek, a molekulásúly növekedése azonban valamivel kisebb. Ezt a hatást azonban kisebb elektrolit koncentrációnál érhetjük el. Sorrendben a következő legnagyobb aggregációs hatást a Cr(III) ionok esetében tapasztaltunk, amely ionok 17050-es molekulásúlyú krómhumátot csaptak ki a huminsav oldatából, azonban a Fe(III) ionokhoz viszonyítva több mint ötszörös elektrolit koncentráció hatására. Igen eltérő a króm-humát keletkezésekor felvett görbe lefutása is, amely megközelítően lineáris, míg az előző két ionnál exponenciális lefutású. Az Fe(II) ionok hatá-

sára a molekulásúly 13510-es értékig növekszik, azonban a görbe lefutása lényegesen eltér az Fe(III) ionok által okozott hatástól. A Fe(II) ionok kezdetben ugrásszerű változást hoznak létre, a továbbiakban azonban többszörös elektrolit mennyiségé-



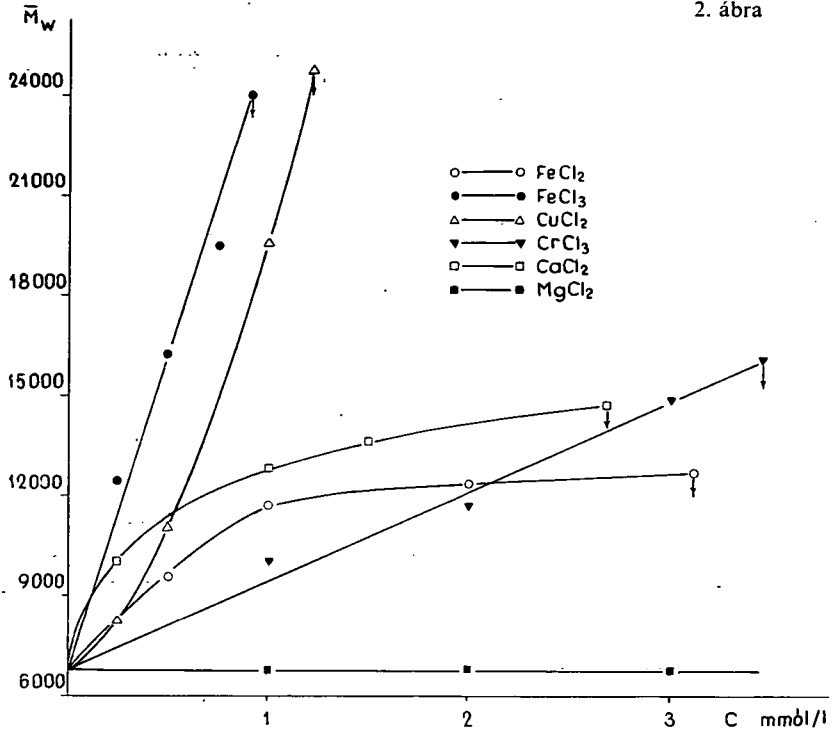
1. ábra

gének hatására sem növekszik lényegesen a molekulásúly. CaCl<sub>2</sub> elektrolit hatására 2,25 m mol/l koncentrációnál 15320-as molekulásúlyt mértünk. Mg(II) ionok hatását vizsgálva megállapítható, hogy a molekulásúly gyakorlatilag változatlan, sőt nagyságrenddel nagyobb elektrolit koncentráció esetén enyhe dezaggregáció következik be. Meg kívánjuk jegezni, hogy az ábrákon a még mérhető legmagasabb koncentráció értékeket kis függőleges nyíllal jelöltük, amelyeknél magasabb koncentrációk esetén a fémhumátok az oldatból kicsapódtak, tehát tovább nem mérhetőek.

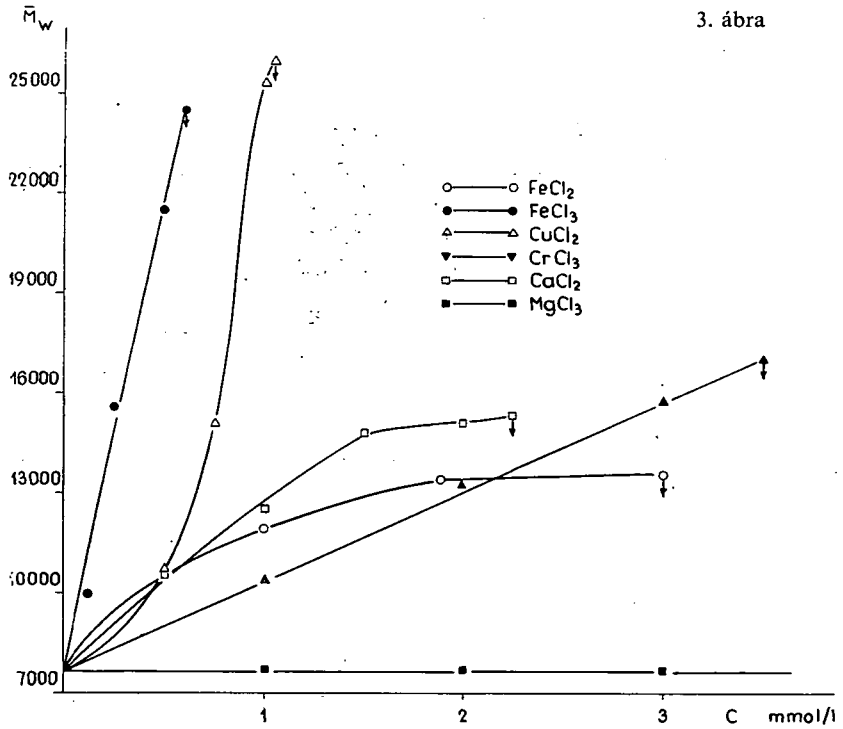
A 3. táblázat adatai és a 2. ábra alapján látható, hogy a legnagyobb aggregáló hatást az oroszlanói szénből kivont huminsav mintánál is a Cu(II) és Fe(III) ionok fejtik ki. Az Fe(III) ionok azonban kisebb elektrolit koncentráció esetén hasonló mértékű molekulásúlynövekedést okoznak, mint a Cu(II) ionok alig nagyobb elektrolit mennyiség esetén. A többi elektrolit hatására bekövetkezett változások görbéinek lefutása hasonló jellegű, mint azt az ecsédi humátok esetében tapasztaltuk. Az aggregáció az előző mintával összehasonlítva itt az alpmolekulásúlyt figyelembe véve, hasonló mértékű. A Mg(II) ionok hatására mérsékelt molekulásúly csökkenést tapasztaltunk, amint az a 3. táblázat adatai alapján látható.

A korban legidősebb tatabányai szénből extrahált huminsav esetén az egyes fémionok hatása hasonló az előző két mintához viszonyítva, azonban amint azt a 3. ábrán láthatjuk és a 4. táblázatból leolvashatjuk, ezek a hasonló lefutású aggregá-

2. ábra



3. ábra



ciós változások arányosan kisebb elektrolit koncentráció hatására következnek be. A Mg(II) ionok ennél a mintánál is peptizáló hatást fejtettek ki.

Az eredményekből egyértelműen megállapítható, hogy a különböző ionok más-ként hatnak a huminsavakra. Az általunk vizsgált ionok közül a Cu(II) és a Fe(III) ionoknál tapasztaltuk a legerősebb aggregáló hatást a Cr(III), Ca(II), Fe(II) ionok aggregációs hatása mérsékeltebb. A Mg(II) ionok ezzel szemben nem fejtettek ki aggregáló hatást, sőt a szerkezettől függően különböző mértékű dezaggregáció következett be. Vizsgálataink eredményeink igen jó összhangban vannak F. D. OVCSARENKO és munkatársai [7] azon megállapításaival, melyek szerint a huminsavak egyes fémekkel komplexeket alkotnak és ezen fémhumát komplexek stabilitása határozza meg ezek sajátosságait és viselkedését. Az általuk meghatározott komplexek stabilitási sorrendje az általunk tapasztalt aggregációs hatásokkal összhangban van.

Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy nincs lényeges különbség a különböző szénülésfokú szenes anyagokból kivont huminsav minták aggregációját illetően. Az egyes ionok mind a három vizsgált minta esetében megközelítően hasonló hatást váltottak ki. A különböző korú minták alapmolekulasúlya a minta korával nem növekszik arányosan. Mindezekből arra következtethetünk, hogy a kor mellett a szerkezet szerepe döntő fontosságú a rendszer kolloidkémiai sajátosságainak megítélésében.

A továbbiakban célszerű lenne a vizsgálatokat olyan irányban is kiterjeszteni, hogy a kationok mellett az anionok milyen befolyással vannak a fémhumátok aggregációjára. Pontosabb képet kapnánk a szerkezetet illetően abban az esetben is, ha sikerülne megvalósítani tiszta frakciók előállítását. Ezt a frakcionálást gél-sűrűségi módszerrel kívánjuk megvalósítani.

#### IRODALOM

- [1] DRAGUNOV, SZ. SZ., ROZDESZTVENSZKIJ, A. P.: Himija i himiceszkaja tehnologija. Vüp 3. 16. Moszkva. 1967.
- [2] FLAIG, W.: Chemical composition and physical properties of humus substances. Studies about Humus. Praha 81. 1967.
- [3] ROY, M. M.: Electrometric titration of humic acid prepared from coal. Kolloid Z. 153. 174. 1957.
- [4] KLEIST, H.: Acta Biol. Med. Germ. 11. 156. 1963.
- [5] KUHAARENKO, G. A.: Himija tverdogo Topliva. No. 4. 1968.
- [6] LARINA, N. K., KASZATOCZSKIN, V. I.: Ionnye obmen i sztroepie guminovüh kiszlot. Poszvo-vedenie. 9. 28. 1957.
- [7] OVCSARENKO, F. D., GORDIENKO, SZ. A., GLUSCSENKO, T. F.: Agrokémia és Talajtan. Tom. 20. 3. 1971.
- [8] OVCSARENKO, F. D., GORDIENKO, SZ. A., GLUSCSENKO, T. F.: Agrokémia és Talajtan. Tom. 20. 23. 1971.
- [9] CLEIST, H.: Acta Biol. Med. Germ. 11, 156, 1963.
- [10] SIPOSNÉ KEDVES É., SIPOS, S.: A Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 1968.
- [11] CHARPIN, P.: Thèse Ing. Doct. Paris 1961.
- [12] KUMADA, K., KAWAMURA, Y.: Soil Sci. Plant Nutr. 14, 198, 1968.
- [13] GAWRANSKI, I., GLINSKI, J.: Pol. J. Sci. Z. 3. 1969.
- [14] EVANS, L. T., RUSSEL, E. W.: J. Soil Sci. 10, 119, 1959.
- [15] SCHNITZER, M., DESJARDINS, M.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26, 362, 1962.
- [16] HORI, S., OKUDA, A.: Soil Sci. Plant Nutr. 7. 1961.
- [17] FLAIG, W. A. J.: International Atomic Energy Agency Vienna, 1968.
- [18] SIPOS, S., SIPOSNÉ KEDVES É., DÉKÁNY, I.: A Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl. 1970.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ II.

### *Ш. Шипош и Шипошнэ Е. Кедвеш*

Авторы рассматривая влияние разных металлоионов на углевые гуминовые кислоты в функции концентрации электролита, определили молекулярный вес гуминовых кислот и металлогуматов ультрацентрифугальным способом.

Авторы провели исследование гуминовых кислот разного происхождения и разной стораемости при определённой ценности рН ( $pH = 5$ ). Так как они заметили, что выступающий рядом с катионом анион влияет на агрегацию, поэтому провели свои измерения при присутствии тех же анионов. Дозировку электролитов они провели до полного осаждения металлогуматов. Аналитические данные, относящиеся к характеру содержания гуминовой кислоты отдельных образцов, показывает таблица № 1., результаты измерения показывают таблицы № 2—4 рисунки № 1—3.

Определилось, что в исследовании образцов самое сильное агрегационное влияние оказали  $Cu(II)$ . Подобное влияние показывается у ионов  $Fe(III)$  где линия агрегационного кривого с прежней почти параллельно крутая. Подобные кривые линии, т. е. линейное агрегационное влияние показывались у ионов  $Cr(III)$ ,  $Ca(II)$ ,  $Fe(II)$ , где уровень агрегационного влияния по сравнению с двумя прежними ионами более умеренный, в данном порядке уменьшается. Напротив этого ионы  $Mg(II)$  не производят агрегационное влияние, даже в зависимости от структуры, происходила дезагрегация.

В ходе исследований мы наблюдали, что нет существенных различий в агрегации образцов гуминовых кислот взятых из органических веществ разной стораемости. Отдельные ионы при исследовании всех трёх образцов показывали приблизительно похожие влияния. Основной молекулярный вес образцов разных этапов не возрастает равномерно с возрастание образца.

## UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR VON HUMINSÄUREN II.

### *S. Sipos und Frau Eva Sipos*

Unter Messung der von verschiedenen Metallionen auf die Kohle-Huminsäuren entfaltenen Wirkung in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration wurde das Molekulargewicht der Huminsäuren und Metallhumate mittels Ultrazentrifugalverfahren bestimmt.

Bei der Untersuchung von Huminsäuren verschiedener Herkunft und verschiedenen Verkohlungsgrades bei einem gegebenen pH-Wert ( $pH = 5$ ) hatte sich gezeigt, dass das neben dem Kation fungierende Anion die Aggregation beeinflusst, deshalb wurden die weiteren Messungen in Gegenwart identischer Anionen durchgeführt. Elektrolyte wurden ganz bis zur Ausfällung der Metallhumate zugegeben. Die für den Huminsäuregehalt der einzelnen Proben charakteristischen analytischen Daten veranschaulicht Tabelle 1; die Messergebnisse gehen aus den Tabellen 2—4 und den Abbildungen 1—3 hervor.

Den stärksten Aggregationseffekt im Falle der untersuchten Proben üben die  $Cu(II)$ -Ionen aus. Eine ähnliche Wirkung zeigt sich bei den  $Fe(III)$ -Ionen, wo die Aggregationskurve fast parallel steil mit der ersteren verläuft. Ähnlichen Kurvenverlauf bzw. lineare Aggregationseffekt zeigten die  $Cr(III)$ ,  $Ca(II)$  und  $Fe(II)$ -Ionen. Im Falle der  $Fe(II)$ -Ionen war der Aggregationseffekt ein mässiger als bei den beiden vorigen Ionen, er lässt in der angeführten Reihenfolge nach. Die  $Mg(II)$ -Ionen dagegen bewirken keine Aggregation, sondern es kommt sogar — in Abhängigkeit von der Struktur — zur Desaggregation.

Die Versuche zeigten, dass bezüglich der Aggregation der aus organischen Stoffen verschiedenen Verkohlungsgrades extrahierten Huminsäureproben kein wesentlicher Unterschied besteht. Die einzelnen Ionen lösten im Falle aller drei untersuchten Proben eine annähernd gleiche Wirkung aus. Das Grundmolekulargewicht der verschieden alten Proben nimmt nicht proportional dem Alter der Proben zu.