

## HUMINSAVAK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA V.

SIPOS SÁNDOR—SIPOSNÉ KEDVES ÉVA—NAGY ÁGNES

Huminanyagok szerkezetének fizikai-kémiai valamint kolloidkémiai sajátosságainak vizsgálatával kapcsolatban az elmúlt évtizedben számos publikáció jelent meg. Több szerző foglalkozott molekulatömegük meghatározásával is. Így ismeretes azok molekulatömegének ultracentrifugás, gélkromatográfiás és egyéb klasszikus módszerekkel történő vizsgálati metodikája.

Miután előző vizsgálataink alapján a huminanyagokat makromolekulás rendszereknek is tekinthetjük, így azokat ozmometriás vizsgálatoknak vetettük alá. Ezeknek a huminsavaknak szám szerinti átlagos molekulatömegét membrán ozmometriás, míg tömeg szerinti átlagos molekulatömegét fényszórásmérésen alapuló módszer segítségével határoztuk meg [1]. Ezekre a módszerekre a huminsavas irodalomban csak igen kevés utalás található. HANSEN és SCHNITZER [2] dolgoztak ki módszert kis molekulatömegű fulvósavak és huminsavak meghatározására gőznyomás ozmometria segítségével. Ezzel a módszerrel azonban a nagyobb molekulatömegű frakciók már nem mérhetők. További problémát jelent a módszernél az, hogy a vizes oldatban levő ionok disszociációja a mérést körülményessé teszi. Erre vonatkozóan közöl SCHNITZER és KHAN [3] korrekciós számítást. Ezzel a módszerrel sajnos mi jól reprodukálható eredményeket nem kaptunk. Ilyen negatív tapasztalatokról számol be disszertációjában BERGMANN [4] is. Később Knauer típusú membrán ozmóméter segítségével sikerült meghatározoznunk először nagy molekulatömegű tőzeg-huminsav mintákat [5], majd speciális, igen finom porozitású membrán segítségével még kisebb és közepes molekulatömegű huminsav frakciók molekulatömegét is kis heterodiszperzitású minták esetében. Ezeket a mintákat gélfractionálással állítottuk elő.

Jelen dolgozatunkban azokról az ozmometriás vizsgálatokról kívánunk beszámolni, amely vizsgálatok során a huminsav molekulatömegének meghatározása mellett megvizsgáltuk azokat a körülményeket is, amikor a huminsavoldat adalék-ként valamely egyértékű jól disszociáló elektrolit — pl. NaCl — ionjait is tartalmazza. Ezek az ionok szinte elkerülhetetlen kísérői a huminsavoldatoknak, ugyanis a huminsavak előállításánál alkalmazott NaOH és HCl reakcióiból mindig marad a rendszerben bizonyos mennyiségű NaCl. Ezekről az ionokról dialízissel ill. gélfractionálásos sóalanítással meg tudjuk ugyan tisztítani a huminsavoldatot, azonban tapasztalataink szerint a teljes sóalanítás nem mindig célravezető. A túldializált szol-rendszerben ugyanis az elektrolit teljes hiánya — megváltoztatva a szubmikroszkopos méretű huminavrészecskék stabilitási viszonyait — a rendszer aggregációjához vezethet.

Más molekulatömeg-meghatározási vizsgálatainkat ezek a „kísérő” ionok nem zavarták, ugyanis nagyságrendileg eltérőek a vizsgálandó huminsav-molekuláktól. Pl. ultracentrifugás molekulatömeg-meghatározásoknál az ezres ill. tízezes nagy-

ságrendű huminsav-molekulák szedimentációja 50 ill. 60 000-es fordulatszámom igen rövid idő alatt végbemegy és optikailag ez a folyamat igen jól regisztrálható, mialatt a tízes molekulatömeg nagyságrendű NaCl szedimentációjával gyakorlatilag nem is számolhatunk. Gélfrakcionálás során pedig a nagyobb huminsav-molekulák sokkal gyorsabban eluálódnak a géloszlopról mint a „kísérő” elektrolit ionjai, amelyek bediffundálnak a gélbe és onnan csak jóval később eluálhatók.

Az ozmometriás vizsgálatokat azonban ezek a „szennyező” ionok nagymértékben zavarják, miután megváltoztatják a Donnan potenciál nagyságát, amely az ionok mozgását nagymértékben befolyásolja. Ezért méréseinket olyan rendszerben hajtottuk végre, amelyben a membrán egyik oldalára az adott koncentrációjú NaCl-oldatot vittük be; a másik oldalára pedig olyan huminsavoldatot, amelyben a sókoncentrációt az előbbivel azonos értékre állítottuk be.

Az ozmometriás méréseket KNAUER típusú membrán-ozmométer segítségével végeztük el, Sartorius típusú SM 11 536 és SM 11 539 jelű regenerált cellulóz membrán-szűrő alkalmazása mellett. Az egyes mintákból oldatsorozatokat készítettünk 0,25—1 g/100 cm<sup>3</sup> koncentráció tartományban, majd mértük azok ozmotikus nyomását 298 K°-on. A redukált ozmózisnyomás ( $\pi/c$ ) értékeit a koncentráció függvényében ábrázolva grafikus extrapolálással számítottuk ki a molekulatömeg értékeit, amely a molekulatömeg szám szerinti átlagát ( $\bar{M}_n$ ) adja. Meghatároztuk továbbá a görbék meredekségéből a szolvatációra jellemző második viriálegyüttható (B) értékeit is. Vizsgálatainknak a továbbiakban az volt a célja, hogy egy adott talaj-huminsav minta esetében hogyan változik a molekulatömeg a rendszer pH-jának és elektrolit-koncentrációjának (NaCl) függvényében. Elővizsgálatainkból ugyanis arra következtethettünk, hogy a molekulatömeg nagymértékben függ a közeg tulajdonságaitól. Jelen esetben az elektrolit és a pH-változás okozta hatás együttes fellépésével kell számolni, ami a molekulatömeget lényegesen megváltoztathatja.

Mivel mind a  $\pi-c$ , mind a  $\pi/c-c$  diagram egyenest szolgáltat, ezért az eredmények pontossága érdekében a mért adatokat a legkisebb négyzetek módszerével értékeltük ki. Az egyes pH-értékeken mért és ezzel a módszerrel számított korrigált, redukált ozmózisnyomásokat — Pa-egységekben — az I—III. táblázat tartalmazza. A IV. táblázat pedig a számított molekulatömeg és a második viriálegyüttható értékeit tünteti fel.

Az 1., 2. és a 3. ábrán a mérés eredményeit közvetlenül reprezentáló görbék láthatók ( $\pi/c-c$  diagramok). Amint ez az első három ábrából kitűnik, a pH csökkenésével a mérések ill. az egyenesek száma rendre csökken a beállított elektrolit-koncentráció lehetséges értékei miatt. Leggazdagabb, az eredményeket leginkább

#### I. táblázat

#### REDUKÁLT OZMÓZISNYOMÁSOK ÉRTÉKEI KÜLÖNBÖZŐ ELEKTROLITKONCENTRÁCIÓKNÁL 11-ES p<sub>H</sub>-ÉRTÉKEN 298 K°-ON

Huminsav-koncentráció (g/100 cm <sup>3</sup> )	Elektrolitkoncentráció (mol dm <sup>-3</sup> )							
	0,000	0,001	0,005	0,010	0,030	0,100	0,150	0,200
	Redukált ozmózisnyomások (Pa/g/cm <sup>3</sup> · <sup>-1</sup> )							
0,25	4,08	3,71	6,03	5,57	4,05	3,26	2,49	2,10
0,50	5,85	4,82	6,07	6,03	4,37	3,58	2,53	1,79
0,75	7,38	5,93	6,12	6,50	4,69	3,89	2,56	1,49
1,00	9,04	7,04	6,17	6,96	5,01	4,20	2,59	1,19

II. táblázat

REDUKÁLT OZMÓZISNYOMÁSOK ÉRTÉKEI KÜLÖNBÖZŐ  
ELEKTROLITKONCENTRÁCIÓKNÁL 7,0-ES  $pH$ -ÉRTÉKEN 298 K°-ON

Huminsav- koncentráció (g/100 cm <sup>3</sup> )	Elektrolitkoncentráció (mol dm <sup>-3</sup> )			
	0,03	0,10	0,15	0,20
	Redukált ozmózisnyomás (Pa/g/cm <sup>3</sup> /- <sup>1</sup> )			
0,25	3,66	2,51	1,88	1,31
0,50	4,15	3,01	1,91	0,95
0,75	4,66	3,57	1,93	0,59
1,00	5,16	4,12	1,96	0,29

III. táblázat

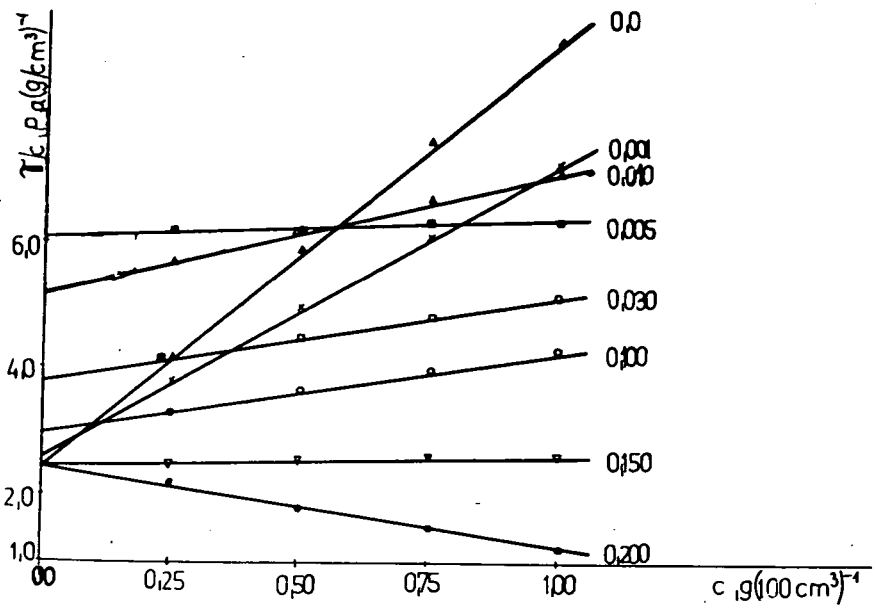
REDUKÁLT OZMÓZISNYOMÁSOK ÉRTÉKEI KÜLÖNBÖZŐ  
ELEKTROLITKONCENTRÁCIÓKNÁL 5,5-ÖS  $pH$ -ÉRTÉKEN 298 K°-ON

Huminsav- koncentráció (g/1000 cm <sup>3</sup> )	Elektrolitkoncentráció (mol dm <sup>-3</sup> )	
	0,03	0,10
	Redukált ozmózisnyomás (Pa/g/cm <sup>3</sup> /- <sup>1</sup> )	
0,25	3,12	2,07
0,50	3,28	2,40
0,75	3,45	2,74
1,00	3,62	3,07

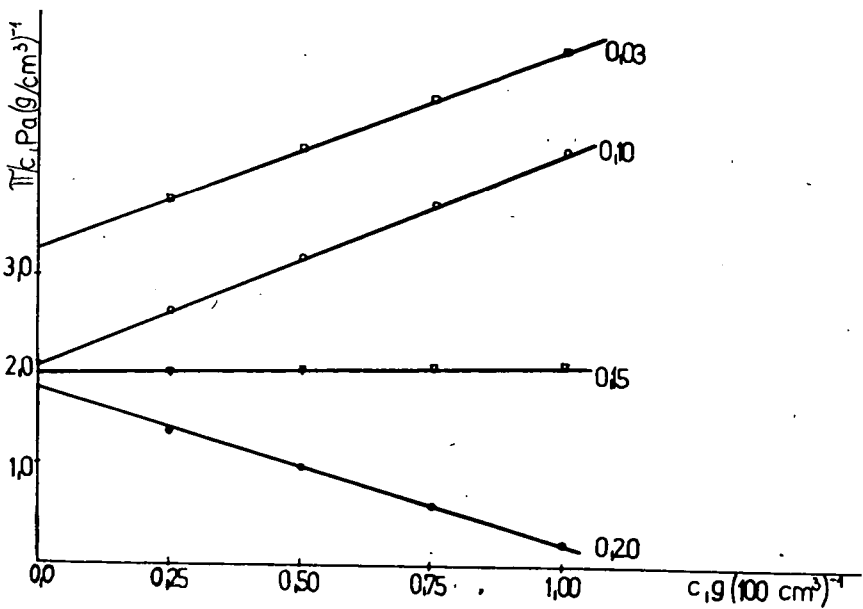
IV. táblázat

A MOLEKULATÖMEG SZÁM SZERINTI ÁTLAGÁNAK ÉS A MÁSODIK  
VIRIÁLEGYÜTTHTŐ ÉRTÉKEI, KÜLÖNBÖZŐ ELEKTROLITKONCENTRÁCIÓNÁL  
ÉS  $pH$ -ÉRTÉKEN 298 K°-ON

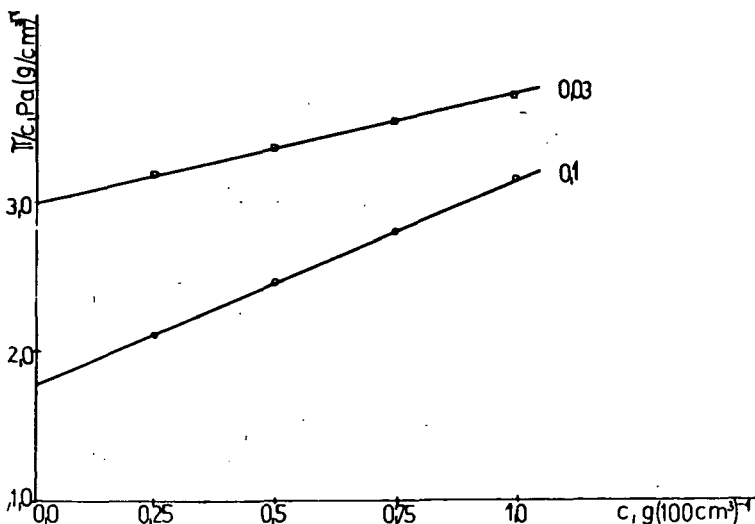
$C_{NaCl}$ (mol dm <sup>-3</sup> )	$pH=11,0$		$pH=7,0$		$pH=5,5$	
	$\bar{M}_n$ (gmol <sup>-1</sup> )	B	$\bar{M}_n$ (gmol <sup>-1</sup> )	B	$\bar{M}_n$ (gmol <sup>-1</sup> )	B
0,000	101 880	6,74	—	—	—	—
0,001	95 360	4,53	—	—	—	—
0,005	41 430	0,19	—	—	—	—
0,010	48 550	1,89	—	—	—	—
0,030	66 070	1,28	78 480	2,04	83 890	0,68
0,100	84 240	1,29	125 720	2,19	142 770	1,36
0,150	101 080	0,15	133 890	0,12	—	—
0,200	103 140	-1,23	147 520	-1,48	—	—



1. ábra. A redukált ozmózisnyomás függése a huminsavoldat koncentrációjától 11-es pH-értéken



2. ábra. A redukált ozmózisnyomás függése a huminsavoldat koncentrációjától 7,0-es pH-értéken



3. ábra. A redukált ozmózisnyomás függése a huminsavoldat koncentrációjától 5,5-ös pH-értéken

szemléltető a Na-humát oldat pH-ján mért rendszerek diagramja (1. ábra és I. táblázat).

Amint ez az 1. ábrából látható, ez a grafikon a NaCl koncentrációja alapján három területre osztható. 0,0 és 0,001 mol dm<sup>-3</sup> elektrolitkoncentrációnál igen meredek lefutású egyeneseket kaptunk; majd az iránytangens 0,005 mol dm<sup>-3</sup> NaCl-koncentráció esetén zérussá válik. Ezután közel azonos iránytangensű egyenesek következnek 0,01...0,1 mol dm<sup>-3</sup> elektrolitkoncentráció-értékek között; majd újra az abszcisszával párhuzamosan fut a 0,15 mol dm<sup>-3</sup> elektrolitkoncentrációhoz tartozó egyenes; végül pedig 0,2 mol dm<sup>-3</sup> értéknél negatív iránytangensűbe megy át.

Főleg az elektrolit nélküli és kis sókoncentrációjú rendszereknél a mért értékek szórása miatt méréseinket többször megismételtük, de a számított mennyiségekben lényeges eltéréseket nem tapasztaltunk; azaz a reprodukálhatóság 2—3%-on belüli volt.

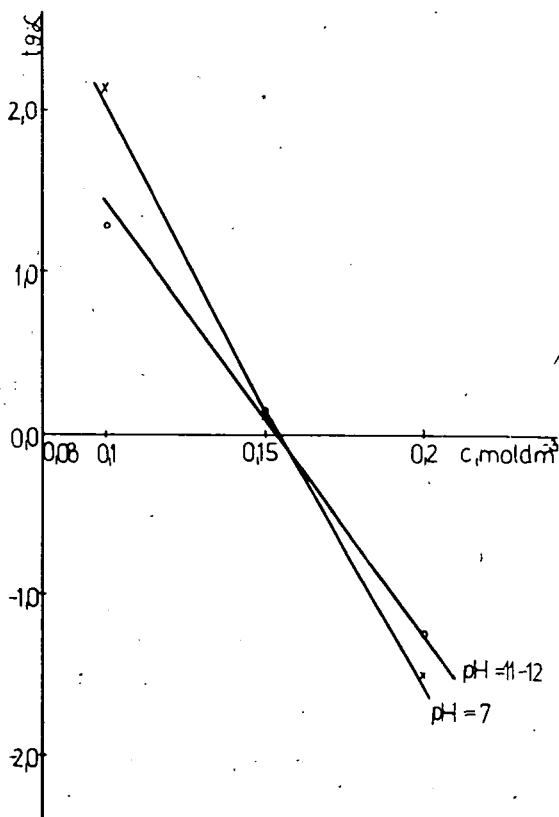
Az elektrolit nélküli és kis NaCl-tartalmú oldatok igen meredek lefutási egyenese arra utal, hogy itt még nagy Donnan-effektussal kell számolnunk. Ebben az esetben a rendszer elektrosztatikusan kiegyenlítetlen, emiatt közvetlenül a membrán felületén a két oldalon egymástól eltérő potenciál alakul ki.

Feltehetően, a 0,005 molos elektrolitkoncentráció ezt az effektust éppen kompenzálja, így a huminsav koncentrációtól független redukált ozmózisnyomásokat kapunk, az egyenes pedig az abszcisszával lesz párhuzamos. Ezt a sókoncentrációt tekinthetjük a mérés szempontjából ideálisnak, itt ugyanis a megvalósult membrán-egyensúlyban tisztán a huminsav által okozott ozmózisnyomást, s ennek megfelelően a reális molekulatömeget mérjük. Ebben az esetben az elektrosztatikus töltések kiegyenlítik egymást, pontosabban a semleges só ionjainak számához képest a makromolekulás huminsav disszociációjából származó ionszám elhanyagolhatóan kicsi. Ettől kezdve — bár a Donnan-effektus továbbra sem érvényesül — figyelembe kell venni egy másik effektust is — az elektrolit aggregáló hatását — ami lényeges molekula-tömeg növekedést okoz.

Előző vizsgálataink eredményei alapján a huminsavak makromolekulás jellege volt meghatározó, az aggregációra való hajlam viszont főleg az asszociációs kolloidokra jellemző tulajdonság. Mindezek alapján arra következtethetünk, hogy a huminsavak nem tekinthetők kizárólagosan makromolekulás rendszereknek.

Az 1. ábrából az is világosan kitűnik, hogy a nagyobb NaCl koncentrációjú huminsav oldatok iránytangensei — amint ezt már az előzőekben is megállapítottuk — azonos lefutásúak; ami annak bizonyítására szolgál, hogy ezekben az esetekben csak a só okozta aggregáció tényével kell számolnunk, az egyéb effektusok elhanyagolhatók.

Az alacsonyabb, a 7-es és 5,5-ös pH-n mért redukált ozmózisnyomás értékei kisebb sókoncentrációk esetén itt is a 11-es pH-n mért Na-humát értékeivel azonos lefutásúak. A 7-es pH-n mért 0,15 molos sókoncentrációjú huminsavoldat redukált ozmózisnyomása független a huminsav koncentrációjától, az egyenes az abszcisszával párhuzamos, míg ennél nagyobb sókoncentráció esetén az egyenes negatív iránytangensű. 5,5-ös pH-értéken a 0,15 és 0,20 molos NaCl-os rendszer nem volt mérhető, ugyanis a só hatására a huminsavoldat igen gyorsan, szemmel láthatóan is koagulált. Természetesen azonos NaCl-koncentráció esetén a pH csökkenése önmagában is aggregációt okoz. Pl. 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  NaCl-tartalom esetén 11-es pH-értéken  $84 \cdot 10^3$ , 7-es pH-értéken  $125 \cdot 10^3$ , míg 5,5-ös pH-n mérve  $142 \cdot 10^3$  az általunk vizsgált talaj-



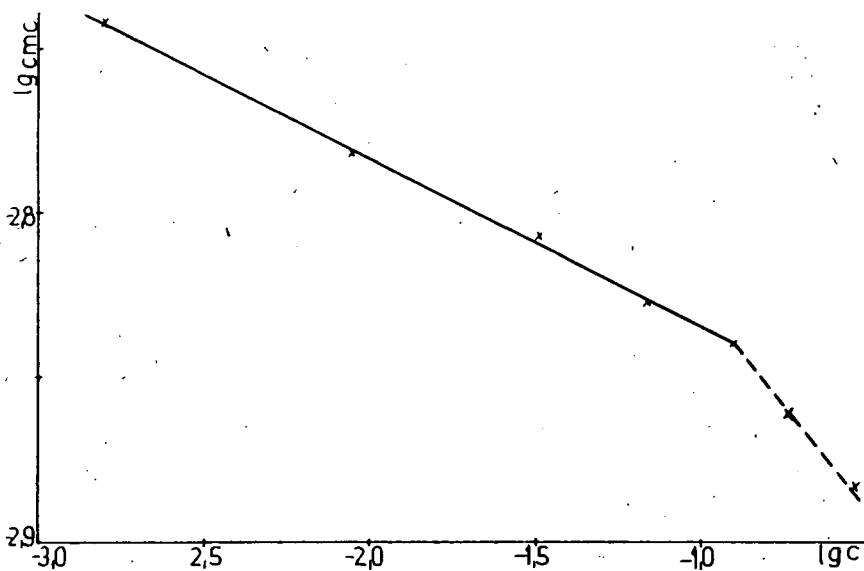
4. ábra. Az iránytangensek változása az elektrolit koncentrációjának függvényében

huminsav molekulatömege (4. táblázat). A huminsavaknak ezt a viselkedését régebbi vizsgálataink is alátámasztják [6].

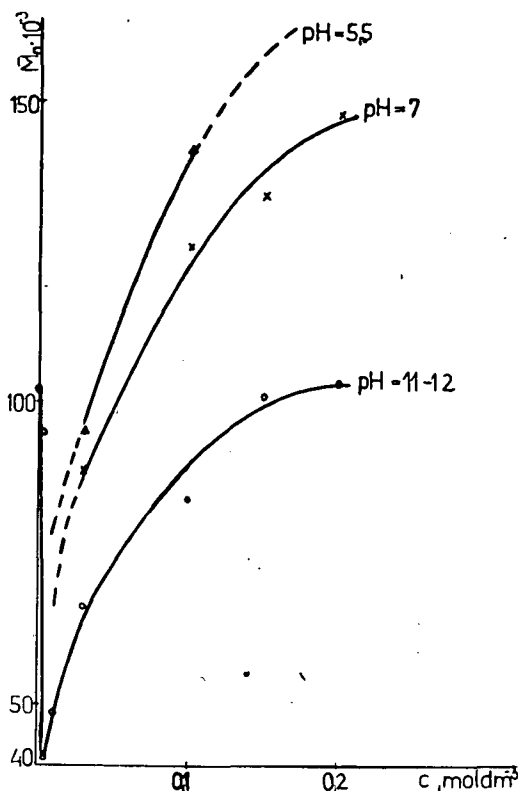
Az 1. és 2. ábrán az egyenesek lefutását magas NaCl-koncentráció tartományban megvizsgálva megállapítható, hogy 0,15 molos elektrolitkoncentrációnál az iránytangens ismét közel zérussá válik, majd 0,15...0,20 molos tartományban nullán keresztül negatívba vált át. A zérus iránytangenshez tartozó elektrolitkoncentráció grafikusan pontosan megadható, mivel 0,10...0,20 mol dm<sup>-3</sup> NaCl-koncentráció tartományban az iránytangensek, vagyis a második viriálkoefficiensek csökkenése lineáris, amint az a 4. ábrán jól látható. Az ábra szerint tg α=0 eset 0,15...0,16 mol dm<sup>-3</sup> NaCl-koncentrációnál következik be; itt metszik ugyanis az egyenesek az x-tengelyt. Látható, hogy a két eltérő pH-n kapott eredmények jól egyeznek. Sajnos 5,5-ös pH-értéken a rendszer az említett koagulálás miatt nem volt mérhető ebben a tartományban.

Az előzőekben említett, e helyen bekövetkező iránytangens-előjelváltás jól egyezik korábbi — a huminsavak asszociációs kolloid jellegét vizsgáló és azoknak kritikus-micella-koncentráció (cmc) függését tanulmányozó — vizsgálatainkkal [7]. A huminsavak asszociációs kolloid jellegének vizsgálatánál — a cmc elektrolitkoncentráció függése alapján — azt tapasztaltuk, hogy a talaj-huminsav esetén 0,2 mol dm<sup>-3</sup> és ennél nagyobb sókoncentrációnál már fokozott aggregáció mutatkozik. A lg cmc — lg c ábrázolásban (5. ábra) a kisebb sókoncentrációnál érvényesülő lineáris összefüggés, amely az ionos asszociációs kolloidokra jellemző, ennél a sókoncentrációnál már nem érvényesül; az egyenesnek ugyanis töréspontja van.

Eddigi vizsgálataink és értékeléseink során az egyeneseknek csak a lefutását néztük, de ezen túl igen lényeges a nulla huminsav-koncentrációhoz tartozó π/c értékek összehasonlítása, amely értékekből a molekulatömeg szám szerinti átlaga közvetlenül számítható. Az extrapolált értékekből kapott molekulatömeg-értékeket (M<sub>n</sub>) ábrázolva az elektrolit koncentrációjának függvényében látható, hogy az előzőekben említett 0,005 mol dm<sup>-3</sup> ideális NaCl-koncentrációnál a Na-humát oldat 11...12 pH-n



5. ábra. A cmc logaritmusának változása a sókoncentráció logaritmusának függvényében



6. ábra. A molekulatömeg változása az elektrolit koncentrációjának függvényében

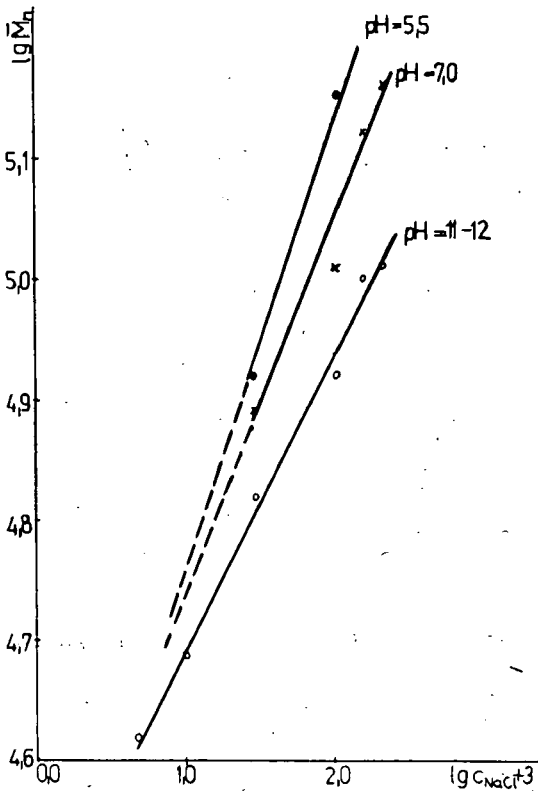
mért és megszerkesztett görbéjének minimuma van. E minimumhoz tartozó molekulatömeg értéke ( $M_n = 41\,430$ ) feltehetően a huminsav reális értékének tekinthető (6. ábra.). Az ábrából látható, hogy a görbe kezdeti szakasza meredeken csökken, majd a minimum után telítési görbe szerinti monoton emelkedést mutat. Ugyanilyen lefutású a másik két pH-n kapott diagramok mérhető szakasza is.

Ezen szakasz telítési jellege még inkább kifejező kétszeresen logaritmizált formában ábrázolva (7. ábra). A  $\lg M_n - \lg c_{\text{NaCl}}$  diagramban a minimumtól jobbra eső tartományt olyan egyenesek írják le, amelyeknek iránytangense a pH csökkentésével rendre nő.

A IV. táblázatban tüntettük fel az általunk vizsgált talaj-huminsav molekulatömegének és második viriálkoefficiensének (B) értékeit, amely értékeket különböző elektrolitkoncentrációnál és pH-n mértünk. A táblázatból kiolvasható, hogy 11-es pH-értéken az elektrolit nélküli, továbbá az igen kis és a nagy sókoncentrációval rendelkező huminsav-oldat molekulatömege maximális, közel megegyező, kb.  $100 \cdot 10^3$  molekulatömegű. Nyilvánvaló, hogy ezekben az esetekben az előzőekben említett Donnan-effektus, illetve az aggregáció okozza a molekulatömegnek — kb. kétszerezésére történő — növekedését.

A második viriálkoefficiens értékei az elektrolit nélküli, illetve az igen kis sókoncentrációval rendelkező huminsavoldatok esetében a görbék jellegének megfelelően nagy értékek (1. ábra), jól szolvatált rendszerre utalóak. A sókoncent-





7. ábra. A molekulatömeg logaritmusának változása az elektrolitkoncentráció logaritmusának függvényében

ráció növelésével 0,01 és 0,1 mol dm<sup>-3</sup> elektrolitkoncentráció-tartományban közel azonosak a viráilkoefficiensek értékei. 0,2 mol dm<sup>-3</sup> sókoncentráció esetén pedig a B értéke negatív, amely asszociátum képződésére utaló. Ezt a feltevést igen jól alátámasztja a megnövekedett molekulatömeg-értéke is.

A görbék lefutásából jól látható, hogy az elektrolitot nem tartalmazó, illetve a kis sókoncentrációval rendelkező huminsav funkciós csoportjai jól szolvatált állapotban vannak. Növelve a só koncentrációját, a szolvatáció egyre csökken és a tetraállapothoz közeli érték alakul ki 0,005 mol dm<sup>-3</sup> sókoncentráció esetén. Ezután a különböző effektusok szuperpozíciója érvényesül. Ezeknek az elméleti problémáknak tisztázására azonban további részletesebb vizsgálatokra volna szükség. Ilyen jellegű vizsgálatokat azonban jelen esetben nem tűztünk ki feladatul.

A fenti eredményekből összefoglalóan megállapítható, hogy a membrán-ozmometriás módszer alkalmas huminsavak molekulatömegének meghatározására, és annak a közeg tulajdonságaitól függő tanulmányozására. Méréseink során a rendszer pH-jának és elektrolitkoncentrációjának függvényében vizsgáltuk a talaj-huminsav molekulatömegének változását. Az eredmények azt mutatják, hogy a huminsavak makromolekulás-asszociációs összetett rendszernek tekinthetők; és ezzel a mérési módszerrel igen sokoldalúan vizsgálhatók. A kapott adatok szerint mind a pH, mind az elektrolitviszonyokra érzékenyen reagálnak, s a számított átlagos molekulatömeg mindkét hatástól nagyfokú függést mutat.

- [1] SIPOS, S., É. SIPOS and I. SEFER: Acta Phys. et Chem. 28. 1981 (nyomás alatt).
- [2] HANSEN, E. H. and M. SCHNITZER: Anal. Chim. Acta 46. 247, 1969.
- [3] SCHNITZER, M. and S. U. KHAN: Marcel Decker, Inc. New York 1972.
- [4] BERGMANN, W.: Dissertation, Eberhard-Karls Universität Tübingen, 1978.
- [5] SIPOS, S., É. SIPOS and Á. NAGY: Acta Phys. et Chem. 1981. (nyomás alatt).
- [6] SIPOS S., I. DÉKÁNY, F. SZÁNTÓ and É. SIPOS: Acta Phys. et Chem. 18, 3—4, 253, 1972.
- [7] ROCHUS, W. und S. SIPOS: Agrochimica 22,—46, 446, 1978..

## UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR VON HUMINSÄUREN, V.

SÁNDOR SIPOS, ÉVA SIPOS-KEDVES, ÁGNES NAGY

Die Verfasser untersuchten membran-osmometrisch die Veränderung der Molekülgewicht der Boden-Huminsäureprobe in Abhängigkeit vom pH und von der Elektrolytkonzentration des Systems. Den Messungen zufolge reagiert diese Probe auf pH-, wie auch auf Elektrolytverhältnisse empfindlich und die berechneten durchschnittlichen Molekülgewichts werte zeigen eine hochgradige Abhängigkeit von beiden Wirkungen. Im Laufe der Untersuchungen hat sich erwiesen, dass die Huminsäuren als makromolekulär-assoziativ zusammengesetzte Systeme zu betrachten und mit dieser Messmethode vielseitig prüfbar sind.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

ШИПОШ ШАНДОР — ШИПОШНЭ КЕДВЕШ ЕВА —  
АГНЕС НАДЬ

При помощи мембран-озмометрического метода авторами было определено также и изменение молекулярной массы гуминовой кислоты почвы в зависимости от концентрации электролита и pH системы. Согласно данным измерения эта гуминовая кислота сильно реагирует как на pH, так и на электролит и в зависимости от их воздействий изменяется и молекулярная масса. В ходе исследования было установлено, что гуминовые кислоты представляют собой макромолекулярную — ассоциативную систему и с этим методом измерения их можно подвергать разностороннему исследованию.