

A humuszanyagok kioldása kolloidkémiai megvilágításban és a trágyahumusz kioldásának vizsgálata

TÖRÖK LÁSZLÓ

Agrokémiai Kutató Intézet Szervestrágyázási Osztálya, Budapest

Osztályunk egyik célkitűzése annak vizsgálata, hogy a különbözőképpen kezelt istállótrágyák érlelése folyamán keletkezett humuszanyagokban lehet-e lényeges felépítésbeli, illetve szerkezetbeli különbséget találni. A keletkezett humusztermékekben vannak-e olyan különbségek, amellyel a különböző érlelések jellemezhetők és amely esetleg alapját képezhetné egy trágyaminősítő eljárásnak.

A feladat megoldására alkalmasnak látszik a trágyából kioldott humuszanyagok abszorpciós spektrografikus vizsgálata UV vagy látható fényben. Irodalmi adatok alapján, adszorpciós görbékkel a különböző humuszféleségek elég jól jellemezhetők. Úgy vélem továbbá, hogy e feladat megoldására alkalmas még a humuszkutatásban eddig kevésbé alkalmazott olyan kolloidkémiai módszerek felhasználása, amelyekből a diszperzitásfokra, az asszociátumokban levő kötőerők természetére és bizonyos tekintetben a szerkezeti adottságokra, a molekula méretekre is következtethetünk.

A kolloidkémiai módszerek közül a polivalens kationokkal szembeni viselkedést és peptizációs görbék tanulmányozását látom alkalmasnak.

Használható adatokat kaphatnánk különösen a kötőerőkre nézve olyan vizsgálatokból is, amelyekben meghatároznánk a humuszanyagok oldódásának sebességét különböző oldószerekben és hőmérsékleten, illetve meghatároznánk az oldás hőmérsékleti együtthatóját, ebből pedig az aktíválási hő értékét.

Miután az említett vizsgálatokhoz a trágyából kioldott humuszanyagokra és humuszoldatokra van szükség, célszerűnek látom a humuszanyagok kioldásának kémizmusával is foglalkozni, az idevonatkozó irodalmat és módszereket áttekinteni. Mivel nem közönséges értelemben vett oldódással van dolgunk, nem közömbös, hogy milyen mértékben és milyen minőségben vonjuk ki a vizsgálandó anyagból a humuszanyagokat. A humuszanyagok kioldása körül sok a bizonytalanság. Szükséges megállapítani, hogy milyen peptizáló anyaggal, annak milyen koncentrációjú oldatával milyen kezelési móddal (savas előkezelés) kell dolgoznunk, hogy a legnagyobb mennyiségű humuszt tudjuk oldatba vinni, lehetőleg úgy, hogy mélyreható szerkezeti változások ne történjenek és a nyert oldatokban képviselve legyenek mindazok a humuszfrakciók, amelyek a vizsgálandó anyagban jelen vannak. Előfordulhat ugyanis, hogy nem megfelelő körülmények között végzett peptizációval egyes frakciók nem jutnak oldatba.

A humusz kioldásával foglalkozó módszerek irodalmi áttekintése

A lúggal kioldható humuszanyagok a humifikáció jellegzetes termékei. A lúggal történő kioldás sokféle módszerével találkozunk már a legrégebbi humusz-irodalomban.

Eleinte az ammoniát részesítik előnyben. R a m a n n [4] pl. a humuszanyagok kioldására 2%-os ammóniát ír elő. A savas (HCl) előkezelés — mely a kioldható humuszanyagok mennyiségét befolyásolja — már itt is szerepel. Ramann nem minden esetben tapasztalt a savas kezelés után nagyobb oldhatóságot. Ezen az alapon a humuszanyagokat két csoportra osztja: 1. a fellápok humusza, nyers humusz és erdei humusz, amelyek sósavas előkezelés után *kevésbé* ammóniával kioldható humuszanyagot adnak, mint sósavas előkezelés nélkül. 2. A síkláp tőzegek humusza, amely sósavas előkezelés után, jelentékenyen *nagyobb*, kereken négyszer annyi humuszanyagot szolgáltat, mint savas kezelés nélkül.

O d e n [5] a humuszanyagok kioldását 4 n ammóniával végzi. A sósavas előkezelés nála is szerepel, de csak magas hamutartalmú humusz formációknál tartja szükségesnek. Mindkét kutató csak a Ca-humátok jelenléte esetén látja előnyösnek a savas előkezelést.

A huminanyagok kioldásának módszereiben az ammónia mellett a nátron- és káli-lúggal is találkozunk. A lúgokat sokáig csak nagyobb, 2—5%-os koncentrációkban alkalmazzák. Nagyobb oldási effektust egyedül meleg, vagy a forrás hőmérsékletén végzett extrakcióval érnek el.

Mindinkább kitűnik, hogy a humuszanyagoknak a kioldása nem egyszerű folyamat, különösen akkor, amikor nem ásványi kolloidokban szegény szerves képződményekkel, hanem anorganikus kolloidokban gazdag, kevés szerves anyagot tartalmazó talajjal dolgozunk. A humuszkolloid és az ásványi kolloid közötti kapcsolat komplikálja a viszonyokat.

A koncentráltabb lúg csak részben oldja ki a humuszanyagokat. Különösen fekete mezőségi talajokban sok a koncentráltabb lúggal ki nem oldható szerves anyag. Azt is megfigyelni vélték, hogy a humuszanyag egy része lúgokkal szemben nem állandó. Az alkalikus oldószer minősége, erőssége, a behatás időtartama, befolyásolja a kioldott humuszanyagok minőségét és mennyiségét.

Ezek a körülmények S i m o n t [7] arra indítják, hogy a humuszanyagokra nézve nem közömbös lúg helyett indifferens oldószert, sóoldatokat alkalmazzon peptizáló anyagként, amelyek biztosítják a humuszmolekula érintetlenségét. Az általa ajánlott sók: Na-fluorid, Na-oxalát, Na-foszfát és Na-acetát. Ezek közül a Na-fluorid és oxalát oldóképességét tanulmányozza. E sók alkalmazása azért is előnyösnek látszott, mivel a Ca-humátokból a fluorid és oxalát a Ca-ot leválasztja. A Ca-humát tartalmú talajokban tehát ilyen eljárásnál a savas előkezelés nem látszik szükségesnek, mert a savas előkezelést kizárólag a bázisok eltávolításának szükségességében látták.

Simon kísérletei alapján megállapítja, hogy a lúgnak bontó hatása van a humuszanyagokra, mert az általa nyert NaF-os és Na-oxalátos oldatok sötétebbek voltak és a kolorimetrikus vizsgálatoknál állandóbb színűnek bizonyultak, mint a lúgos oldat. Ezek a megállapítások azonban nem helytállóak minden körülmény között. Vizsgálatainak fő hibája, hogy a sókkal nyert humuszoldatokat nagyobb koncentrációjú, 4%-os NaOH-val nyert humuszoldatokkal hasonlítja össze. Az ilyen töménységű lúg nem alkalmas arra, hogy a humuszanyagok minden frakcióját peptizálja. A töményebb lúg éppen a kevésbé állandó jellegű huminsavakat oldja ki, Springer nomenklaturája szerint a barna huminsavakat.

Az irodalomból Springer kutatásait lehet kiemelni, aki először tanulmányozza behatóbban a különböző módon végzett kioldásokat. NaF-al, Na-oxalattal, 5%-os és 0,5%-os NaOH oldattal végez összehasonlító kísérleteket, savas előkezeléssel és anélkül. S p r i n g e r [8] adataiból (a vizsgált anyag mezőségi talaj) a következőket állapíthatjuk meg: NaF és Na-oxalattal végzett extrakciónál, különösen NaF-nál, a kioldott anyag mennyisége függ az extrahálandó anyag és az oldószer aránytól

és a pH-tól, amelyen az extrakciót végezzük. NaF esetében a bemért anyag oldószerearány növekedésével emelkedik a kioldott anyag mennyisége, azonos p_H mellett is. Azonos bemérés esetén pedig a p_H növekedésével emelkedik a kioldott huminsavak mennyisége. Pl. neutrális közegben 20 g bemért anyag esetében csaknem kétszeres a kioldott huminsavak mennyisége mint ugyancsak neutrális közegben 1 g-os beméréssel végzett extrakciónál (20g/100 ml-nél 5,78% ; 1g/100 ml-nél 3,63%).

Na-oxalátos extrakciónál, a forrás hőmérsékletén végezve a kioldást ezzel szemben akkor kapott magas huminsav értéket, ha az extrahálendő anyag mennyisége az oldószerehez képest kevés volt (az arány csökkent) tehát éppen ellenkezőleg, mint a hideg oldásnál. A p_H befolyása itt csekélyebb volt, mint a NaF-os extrakciónál.

Springer a humuszanyagok mennyiségének meghatározását kolorimetrikus módszerrel végezte. Ezek a megállapítások azt mutatják, hogy kolloid oldással van dolgunk, amelyre a valódi oldatok szabályai nem érvényesek. A humuszoldatok keletkezésénél, a keletkezett oldatok töménysége nem független az oldódó anyag relatív mennyiségétől.

Megállapította még Springer, hogy az 5%-os HCl-es kezelés a Na-fluoridos extrakciónál alig okozott értékelelkedést, az oxalátos extrakciónál azonban jelentékeny mértékben emelkedett a kioldott anyag mennyisége.

Springer kísérleteiből az is kitűnt, hogy az említett sókkal végzett extrakciók, különösen Na-oxalát esetében — elsősorban telített szorbciós komplexú talajoknál — csak kisebb nagyobb töredékét adják a savas előkezeléssel, híg lúgban oldható anyagoknak. A sókkal végzett peptizálás tehát specifikus hatású, tanulmányozásuk esetleg hasznos lehet a humusz kutatás számára.

A humuszanyagok peptizációjának mechanizmusa

Mielőtt a humuszanyagok peptizációjának mechanizmusával foglalkoznánk, lássuk, hogy a legújabb kutatások mit állapítottak meg a lúggal kioldható huminsavak szerkezetére nézve, mert a szerkezeti tulajdonságok az oldódásukat is meghatározzák.

A rendelkezésünkre álló irodalmi adatok alapján [3, 11] ma már bizonyosra vehető, hogy nem csak a szén és tőzeg, de az ásványi talajok huminsavjainak magját is ciklikus gyűrűk képezik, aromás jellegű polifenolok, szénhidrát bomlástermékekből származó, fenolos OH-t tartalmazó kinon származékok. Emellett a huminsav molekula kialakulásában, különösen ásványi talajokban, jelentékeny szerepük van a fehérjék hasadási termékeinek, az aminosavaknak.

A különböző magok vagy mikroépítőkövek kondenzációval, egyes nézetek szerint polimerizációval kapcsolódnak egymáshoz és létrejön a humusz alapmolekula.

Az alapmolekula felépítésében résztvevő mikroépítőkövek, a ciklikus gyűrűk, különbözőek lehetnek az egyes humusz képződményekben aszerint, hogy a humifikáció lefolyásának körülményei, milyen bomlástermékek létrejötteinek kedveznek.

Nincsenek adataink arra nézve, hogy az alapmolekula felépítésében hány mikroépítőkövet vesz részt, de általánosságban azt mondhatjuk, hogy a humuszalapmolekulák nem nagyméretűek, a kolloid mértéket nem minden esetben érik el. A maximális diszperzitású humuszoldatok, legalább is egyes frakciókra nézve, amikroszkóposan diszperzek. Ugyanannak a képződménynek lúgos extraktumában is különböző méretű, illetve diszperzitásfokú huminsav molekulák vannak. Vannak humuszképződmények, melyeket a nagyobb méretű molekulák jellemeznek és vannak olyanok, amelyeknek maximális diszperzitású oldatát az amikroszkópos

méretű molekulák jellemzik. A humuszkolloidok tehát nem egységes molekulasúlyú vegyületek.

Az alapmolekulák, a mikroépítőkövek polimer homológjai, Dragunov [2] szerint heteropolikondenzátumok.

Maximális diszperzitás esetén az alapmolekulák képezik az elsődleges halmazokat. Ennél nagyobb diszperzitású az oldat csak a humuszmolekula szétesésével lehet, mivel az alapmolekulában a mikroépítőköveket elsődleges kötéseik, kémiai kötőerők kapcsolják össze. Az elsődleges részecskék halmozódásából azután kisebb-nagyobb asszociátumok keletkeznek.

A humuszmolekulák asszociálódásában, valamint peptizációjában is, igen fontos szerepük van a molekulán levő reakcióképes csoportoknak. Ezek a reakcióképes csoportok az OH, COOH, CO, esetleg NH₂, mind poláros csoportok, melyek maguk körül erőteret létesítve létrehozzák az asszociátumokat. De nem csak szerves asszociátumok jönnek létre, idegen anyagokat is adszorbeál, bázisokat köt le, kapcsolatba lép szeszkvioxidokkal és a talaj agyagásványjaival.

A OH és COOH disszociáló csoportok, a CO és NH₂ nem, illetőleg kevésbé disszociáló csoportok.

Figyelembevéve már most a humuszmolekula szerkezeti elemeit, lássuk, hogy az alapmolekulák halmozódásában milyen kötőerők szerepelnek, vagy szerepelhetnek. Ezeket a kötéseket kell fellazítani a peptizáló anyagoknak. A peptizálhatóságot, a szerkezeti elemek közötti kötőerők természete is megszabja.

Az alapmolekulák asszociálódását, a molekulák polaritásából származó kötőerők hozzák létre. De lehetnek a humuszasszociátumokban olyan kötések is, amelyek kémiai, kovalens jellegűek. Ilyenek a COOH és OH csoportok között létesülő észterszerű kötések.

A humuszmolekulák poláris csoportjai közül elsősorban a COOH és OH azok, amelyek kétségtelenül minden humuszmolekulán megvannak, a többi atomcsoportokkal szemben domináló jellegűek, legalább is az oldószerekkel szembeni viselkedésüket illetően. Bizonyos a CO csoportok jelenléte, ezek is közreműködnek az asszociátumok kialakításában és az oldódási folyamatokban.

Az említett csoportok a humuszmolekula tapadási pontjai, erősen hidrofil csoportok, vízben úgy szolvatálódnak, mint az ionok. A különböző gyökök által létesített szolvátburok, különböző vastagságú. Különösen nagy a hidrofilitása az OH és COOH gyököknek. Azonban a humuszmolekula hidrofil gyökein kialakult szolvátburok nem olyan méretű, hogy a humuszmolekulát be tudná burkolni. Vízben való oldhatóságot csak a kisebb molekulaméretet képviselő fulvo-savaknál találunk, ahol sok víz jelenlétében, elegendő vastag hidratburok alakul ki, az aránylag kis méretű fulvósav molekula beburkolásához.

Ha a humuszmolekula hidrofil gyökeihez olyan ionok kapcsolódnak, amelyek nagy mértékben hidratálódnak és úgy addiciálódnak, hogy magukkal viszik hidratburkukat, akkor ezek növelik az aktív csoportok hidrofilitását és a kialakult szolvátburok olyan méretű, hogy beburkolja a humuszmolekulát, a humusz oldódik.

Az ionozálható atomcsoportok hidratációja az atomcsoportok disszociációjától is függ. Az adszorpciós rétegben történő disszociációfokbeli változás a peptizálás mértékét, illetve a diszperzitás fok változását is maga után vonja. Az ionizálható atomcsoportok disszociációja pedig függ a pH-tól és a peptizálást előidéző elektrolit töménységétől. Minden olyan behatás, amely csökkenti az aktív csoportok disszociációját, csökkenti a hidratálódást is és ezáltal az oldékonyságot: viszont ha növeljük az aktív csoportok disszociációját, ezzel növeljük az oldékonyságot is. Az a körülmény, hogy a humuszanyagok csak lúgos közegben oldódnak jól, azt bizonyítja, hogy a humuszmolekulán olyan aktív csoportok vannak, melyeknek

disszociációját a lúg növeli, a sav pedig csökkenti. Ilyenek a COOH és OH gyökök. Ez a körülmény továbbá azt is bizonyítja, hogy amino vagy imino csoportok viszonylag csak kis mennyiségben lehetnek a humuszmolekulán, mivel ezek disszociációját, illetve hidratálódását a sav segíti elő és így savban való oldékonyságnak is kellene mutatkoznia.

Az oldékonyságot a peptizátor töménysége olyan értelemben is befolyásolja, hogy az aktív csoportok disszociációját megváltoztatja. A töményebb lúg a COOH és OH disszociációját csökkenti, ezért rosszabb az oldékonyság bizonyos lúgkoncentráció felett.

A peptizálhatóságra döntő tényező még a kötések, tapadási pontok száma, elrendeződése, valamint az érintkező felületek nagysága.

A peptizáció teljessé tételéhez az szükséges, hogy az összes liofil csoportok szabadon, illetve ionizáló formában legyenek jelen. Több körülmény mutat arra, hogy a reakcióképes csoportoknak egy része nincsen szabadon és nem könnyen hozzáférhető az oldószer számára. Egy részük le lehet kötve azáltal, hogy a COOH és OH gyökök között, észterszerű kötés létesült. Ha a gél részecskék között ilyen kapcsolat van, az a p_H -tól függően fenntartható, vagy megszüntethető. E kötések jelenlétére mutat pl. a savas kezelés hatása a peptizálásra. A savas előkezelést általában bázistalanítás céljából írták elő az eddigi módszerek. Az újabb módszerek között azonban, szovjet kutatók nyomán, már váltakozó savas-lúgos kezeléssel találkozunk. A savas kezelés tehát a bázistalanítás után is növelheti még az oldékonyságot. Az első lúgos extrakció után, amikor a peptizáció már megállt, a savas kezelés hatására újra megindul a peptizáció és ezt a savas-lúgos váltakozó kezelést esetleg többször is el lehet végezni, míg a peptizáció már nem fokozódik.

A huminsavak potenciometriku titrálása [9] is azt mutatja, hogy a reakcióképes csoportok csak lassan és fokozatosan szabadulnak fel.

Az OH csoportok savas kezelés hatására történő felszabadulásra mutat az is, hogy savas kezelés után növekszik az acetilbromiddal kioldható, tehát acetilezhető humuszanyag. Az Acetilbromid kifejezetten az OH csoportok reagense.

Az a körülmény, hogy a neutrális sók tökéletlenül peptizálnak, részben azzal is indokolható, hogy a karboxil-hidroxiil kapcsolatok neutrális só alkalmazása esetén fennmaradnak. A sók korlátozott peptizáló képességének azonban van még egyéb oka is. A sók kationjai neutrális közegben csak a karboxilokkal tudnak reagálni, mivel a fenolos OH csoportok csak lúgos közegben válnak reakcióképesekké.

Az irodalomban található [1] néhány humuszsav-NaOH peptizációs görbéből az állapítható meg, hogy a humuszmolekula nem nagyméretű eukolloid, hanem asszociációs kolloid. A nátriumhidroxidos oldásnál keletkező nátriumhumát, amikroszkóposan diszperz. A huminsav-NaOH peptizációs rendszerből az is megállapítható, hogy a keletkezett Na-humátot a humuszsav gél csak igen kis mértékben adszorbeálja, továbbá, hogy a NaOH peptizáló hatásának optimális töménysége van.

A humusz-NaOH peptizációs rendszerre vonatkozó eddigi néhány vizsgálata azonban nem tekinthetjük általános érvényűnek. Nincsenek adataink a különböző humuszképződmények és az egyes humuszfrakciók huminsavjainak peptizációs folyamatára nézve. Ezeknek tanulmányozása pedig időszerűnek látszik, mivel éppen a különböző molekulaméretnek, a diszperzitás foka, a kötőerők természete az asszociátumokban, viselkedés a polivalens kationokkal szemben, olyan jelenségek, amelyek alkalmasak a különböző humuszképződmények humuszanyagaiban levő különbségek felismerésére mind talaj, mind trágyahumusz esetén és amelyek megismerése a humifikáció mechanizmusa lefolyásának tisztázásához is értékes adatokat szolgáltatna.

A trágyahumusz oldódásának vizsgálata

Áttekintve a humuszanyagok peptizációjának kolloidkémiai mechanizmusát, az alábbiakban ismertetni fogom a trágyahumusz oldódására vonatkozó megfigyeléseimet és az azokból levonható következtetéseket, amelyek egyúttal irányadóul szolgálhatnak, humuszkivonatok készítésénél módszertani eljárásokra.

A vizsgálatok eredményeit az 1. és 2. táblázatban foglaltam össze. Az 1. táblázatban a különböző oldószerekkel, 0,1 n NaOH, 0,05 n. LiOH és 7,45 pH-ra beállított telített lithiumfluoriddal végzett kioldások eredményei, a 2. táblázatban pedig a különböző koncentrációjú (0,1 n, 0,05 n és 0,025 n) nátronlúggal végzett kioldások eredményei vannak. A telített lithiumfluorid koncentrációja, a só kis oldékonysága folytán a 0,2%-ot nem éri el. Miután kellő mennyiségű lithiumhidroxid nem állt rendelkezésemre, a peptizációt csak 0,05 n lithiumhidroxiddal tudtam elvégezni.

A kilúgozásokat Sarkadi [6] által javasolt, talajkivonatok készítésére alkalmas U cső berendezéssel végeztem. A talajhumuszkivonatok készítésénél gyakran tapasztalt eltömődés és szűrési nehézségek miatt próbáltam meg ezt az eljárást, bár trágyánál az eltömődés veszélye kisebb, mivel a tárgy ásványi kolloid tartalma jelentéktelen. E berendezésnél a kilúgozó folyadék, alulról felfelé járja át a kilúgozandó anyagot, ezért a csőben levő anyag állandóan laza szerkezetű, nem tömődik össze. Előnye továbbá, hogy a kilúgozó folyadék áramlásának sebessége szabályozható, lassú áramoltatással, óvatos kezeléssel, teljesen tiszta oldatot lehet kapni, amit a továbbiakban szűrni nem kell. Zavarosodás csak a lúgos kezelést követő vizes mosásnál szokott fellépni, amikor a lúg nagy hígulása folytán az ásványi kolloidok peptizációja is megindul.

A vizsgálatokhoz felhasznált minta, üzemi érett istállótrágya, az egyes vizsgálatokhoz felhasznált mennyiség 5 g finoman porított légszáraz anyag, amelyet először taramérlegesen mértem le, majd a pontos súly megállapítására analitikai mérlegesen és ennek alapján a táblázatok végösszegeit pontosan 5 g-ra korrigáltam.

A kioldások előtt a mintákból a bitumenszerű anyagokat 1 : 1 arányú benzol-alkohol keverékkel, kétszer 8 órán át extrahálva kivontam.

A savas kezeléseket az első kísérlet-sorozatban (1. táblázat) az első frakciónál Tyurin szerint 0,05 n HCl, majd 0,05 n H₂SO₄-val, a II. és III. frakciók kivonása előtt pedig kizárólag 0,1 n H₂SO₄-val végeztem. A második kísérlet-sorozatban (2. táblázat) a sósavas kezelést elhagytam és az előkezeléseket csak kénsavval végeztem, mivel a kétféle savval történő kezelésekre szükségét nem láttam.

Az oldatok humusztartalmát Tyurin káliumbikromátos, titrimetriás eljárásával határoztam meg.

A vizsgálati adatokból mindenekelőtt kitűnik, hogy az oldószer minőségén, koncentrációján, a kioldásra felhasznált oldat mennyiségén és a kezelés módján kívül, a kivonható humuszanyagok mennyiségére nézve, lényeges szerepe van a kioldásra fordított időnek. Aszerint, hogy az oldószer mennyi ideig érintkezik az anyaggal, igen különböző mennyiségű humusz megy oldatba. Erre a körülményre alig hívja fel a figyelmet az irodalom. Amint a későbbiekből is látni fogjuk, a huminsavak oldódása kemoszorpciós jelenség, az oldás lassú kémiai folyamattal kapcsolatos. Eleinte ezt a körülményt nem vettem kellőképpen figyelembe, csak amikor láttam, hogy a már teljesen legyengült peptizáció állás után mindég erőteljesebb lett, a már táblázatok ide vonatkozó adataiból is kitűnik. Ezért a második kísérlet-sorozatban (2. táblázat) már a kioldásra fordított időket pontosan jegyeztem és a különböző koncentrációjú oldatokkal végzett kioldások menetét egyformán vezetem úgy, hogy a kioldásokra felhasznált oldatok mennyiségei, valamint a kioldásokra fordított idő, mindenütt azonosak legyenek. Ahol a kioldásokra fordított

időrovatban bejegyzés nincsen, ott a kilúgozó folyadék folyamatosan járja át az anyagot, igen lassú áramban akként, hogy 500 ml oldat kb. 8 óra alatt csepeg le. A beírt idők pedig azt jelentik, hogy az oldószer mennyi ideig állt az oldaton.

A kioldható humuszanyagok teljes mennyiségét oldatba vinni igen hosszú ideig tartó művelet, mivel az oldódás mind lassúbbá válik. A harmadik frakciónál a kioldást akkor hagytam abba, amikor egy heti állás után észrevehető mennyiségű humusz már nem ment oldatba. Több heti állás után azonban ezeknél is újra megindult a maradék humusz peptizációja.

Abból a megfontolásból indultam ki, hogy attól az iontól várható nagy peptizációs képesség, amelyik a legnagyobb mértékben tud hidratálódni. Ezért kísérleteimben egyrészt 0,05 n lithiumhidroxidot, másrészt telített lithiumfluoridot használtam. Az erre vonatkozó vizsgálatok adatait az 1-es táblázat B. és C. frakciói mutatják. Elsősorban a lithiumhidroxidtól volt várható a nátronlúgénál nagyobb oldóképesség.

Összehasonlítva a lithiumhidroxidos frakciók eredményeit (1. táblázat B.) az ugyanilyen koncentrációjú nátriumhidroxidos frakciókkal (2. táblázat B.) azt látjuk, hogy a lithiumhidroxidtól várt nagyobb peptizáló képesség nem mutatkozik, sőt az egész oldási folyamat alatt, végösszegében a 0,05 n nátronlúg valamivel több humuszanyagot vitt oldatba, mint az ugyanilyen koncentrációjú lithiumhidroxid. A két oldószer peptizáló képessége között azonban a különbség nem kifejezett. Ha a lithiumhidroxiddal és az ugyanilyen koncentrációjú nátriumhidroxiddal nyert humuszmennyiségeket összehasonlítjuk a 0,1 n nátronlúggal nyert legnagyobb kitermeléssel (1. táblázat D. frakció), akkor a lithiumhidroxid kitermelése 65%, az ugyanolyan koncentrációjú nátronlúg pedig 66,9%. A különbség tehát nem számottevő.

A lithiumhidroxid javára írandó, hogy a peptizációt még 0,05 n oldatba is erősebben indítja meg, mint a 0,1 n nátronlúg. Ezt látjuk az 1. táblázat A. és B. kezelések I. frakcióinak eredményeiből. A lithiumhidroxid oldóképessége azonban hamarabb merül ki, mint a nátronlúg. Figyelembe kell vennünk azt is, hogy a nagy hidrátburok egyúttal mint peptizációt gátló tényező is szerepelhet, amennyiben akadályozza az abszorpciót. A nagy hidrátburok miatt a lithium-ion adszorpciója a legkisebb, bár az a körülmény, hogy a lithiummal gyorsabban indul meg a peptizáció, mint a nátronlúggal, ennek ellentmondani látszik. Lehetséges azonban, hogy a nagy hidrátburok gátló hatása csak később nyilvánul meg, oly módon, hogy egy bizonyos mértékű ion-adszorpció után jobban gyengül a lithium ion adszorpciója, mint a nátrium-ioné.

Az 1. táblázat C. kísérleteiből látjuk, hogy a lithiumfluorid peptizáló képessége minimális, mint peptizáló anyag a trágyáknál nem jöhet tekintetbe. A peptizáció az első nap meg sem indul, az oldat csak másnap kezd színeződni. A gyengén meginduló peptizáció néhány nap múlva, két liter oldószer felhasználása után, teljesen megáll. A peptizációt a savas kezelés sem indította el, csak mintegy négy heti állás után kezdett a trágya felett levő oldat sötétedni.

A lithiumfluorid p_H -ját lithiumhidroxiddal először 7,0-ra állítottam, majd hogy a peptizációt elindítsam, 7,45-re emeltem. A gyengén meglúgosított lithiumfluorid sem mutatott jobb oldó hatást. Ez a körülmény azzal magyarázható, hogy a trágya humuszában, a fenolos hidroxil-csoportoknak lényeges szerepük van a peptizációnál ezek pedig a neutrális p_{nt} körüli hidrogénion koncentrációnál még nem reakcióképesek. Ezenkívül a nagy hidrátburok, mint adszorpciót gátló körülmény a neutrális sóknál talán jobban érvényesül.

A 2. táblázatban a különböző koncentrációjú nátronlúg oldatokkal végzett peptizációk eredményei vannak. Legerősebben a 0,1 n, gyengébben a 0,05 n és

1. táblázat

A különböző oldószerrel kioldott humuszanyagok mennyisége mg/5 g trágya

(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	
»A« Kezelések 0,1 n NaOH	Kioldási idő (nap) Felfogott oldatok részelei ml		Humuszmenyiség az oldatokban mg	»B« Kezelé- sek 0,05 n LiOH	Kioldási idő (nap) Felfogott oldatok részelei ml		Humuszmenyiség az oldatokban mg	»C« Kezelések telített LiF, pH 7,45	Kioldási idő (nap) Felfogott oldatok részelei ml		Humuszmenyiség az oldatokban mg	»D« Kezelé- sek 0,1 n NaOH	Kioldási idő (nap) Felfogott oldatok részelei ml		Humuszmenyiség az oldatokban mg	
I. Frakció E. (5) : 0,05 n HCl → 0,05 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				I. Frakció E. (5) : 0,05 n HCl → 0,05 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				I. Frakció E. (5) : 0,05 n HCl → 0,05 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				I. Frakció Előkezelés nélkül (6):				
1		500	78,0	1 ...		500	93,5	1	2	500	17,2	1 ...	1	500	270,4	
2		500	82,5	2 ...		500	86,5	2		1000	27,6	2 ...		1000	86,5	
3		1000	108,5	3 ...		1000	94,5	3*		500	10,2	3 ...		500	18,5	
4		1000	31,4	4 ...		1000	29,9					4 ...	1	500	19,7	
5		1000	26,4	5 ...		1000	18,4					5 ...	1	500	29,5	
6*		500	11,7	6* ..		500	15,9					6 ...		1000	52,6	
												7 ...		1000	26,7	
												8* ..		500	10,8	
Összesen .	9	4500	338,5		9	4500	338,7		6	2000	55,0		14	5500	514,7	
II. Frakció Előkezelés (5) : 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				II. Frakció Előkezelés (5) : 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				II. Frakció Előkezelés (5) : 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				II. Frakció Előkezelés (5) : 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				
7		500	28,2	7 ...		500	24,5	4 hét múlva indul meg gyenge peptizáció		500		9 ..		500	86,0	
8	1	500	30,7	8 ...	7	500	60,5						10 ..		500	27,1
9		500	11,4										11 ..		500	14,5
10	7	500	43,6										12 ..	7	500	55,0
11		500	20,7										13 ..		500	21,8
12		500	7,3													
Összesen .	14	3000	141,9		9	1000	85,0			500			12	2500	204,4	
III. Frakció Előkezelés (5) : H ₂ O → 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				III. Frakció Előkezelés (5) : H ₂ O → 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				III. Frakció Előkezelés (5) : H ₂ O → 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				III. Frakció Előkezelés (5) : H ₂ O → 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O				
13		500	15,9	9 ..		500	20,0					14 ..		500	19,0	
14	7	500	33,5	10 ..		500	23,2					15 ..	7	500	26,3	
				11 ..	7	500	29,3									
Összesen .	9	1000	49,4		10	1500	72,5						9	1000	45,3	
Összes frakció (7)	32	8500	529,8		28	7000	496,2		6	2500	55,0		35	9000	764,4	
5 g-ra korri- gálva (8)			530,5				496,7				55,2				764,1	
% (9)...			69,7				65,0				7,2				100,0	

E = Előkezelés ; * = H₂O

2. táblázat

A különböző koncentrációjú NaOH-val kioldott humuszanyagok mennyisége mg/5 g trágya

(1)			(2)			(3)			(4)			(1)			(2)			(3)			(4)																																																																																												
»A« Kezelések 0,1 n NaOH			Kioldási idő (nap)	Felfogott oldatok részletei ml	Humuszmenyiség az oldatokban mg	»B« Kezelések 0,05 n NaOH			Kioldási idő (nap)	Felfogott oldatok részletei ml	Humuszmenyiség az oldatokban mg	»C« Kezelések 0,025 n NaOH			Kioldási idő (nap)	Felfogott oldatok részletei ml	Humuszmenyiség az oldatokban mg	»D« Kezelések 0,1 n NaOH			Kioldási idő (nap)	Felfogott oldatok részletei ml	Humuszmenyiség az oldatokban mg																																																																																										
I. Frakció																																																																																																																	
Előkezelés (5): 0,05 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés (5): 0,05 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés (5): 0,05 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés nélkül (6):																																																																																															
1	1	500	155,5	1	..	1	500	136,5	1	..	1	500	105,5	1	1	500	265,2	2	500	52,7	2	..	500	44,0	2	..	500	44,0	2	500	20,9	3	500	22,0	3	..	500	12,5	3	..	500	10,0	3	500	19,1	4**	340	17,8	4**	..	250	6,4	4**	..	180	9,3	4**	140	4,7																																														
Összesen	..	5	1840	248,0			5	1750	199,4			5	1680	168,8			5	1640	309,9																																																																																														
II. Frakció																																																																																																																	
Előkezelés (5): 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés (5): 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés (5): 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés (5): 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O																																																																																															
5		500	54,5	5	..		500	38,2	5	..		500	27,5	5		500	76,5	6	500	48,5	6	..	1	500	51,2	6	..	1	500	47,5	6		500	62,2	7	1	500	52,5	7	..	1	500	61,2	7	..	1	500	66,2	7	1	500	63,0	8	500	19,4	8	..		500	18,0	8	..		500	21,0	8		500	12,5	9*	500	24,4	9**	..		500	24,7	9*	..		500	33,5	9*		500	56,0	10**	500	8,5	10**	..	300	8,8	10**	..	305	7,6	10**		500	6,7
Összesen	..	7	3000	207,8			8	2800	202,1			8	2805	203,3			7	3000	276,9																																																																																														
III. Frakció																																																																																																																	
Előkezelés (5): 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés (5): 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés (5): 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O						Előkezelés (5): 0,1 n H ₂ SO ₄ → H ₂ O																																																																																															
11	2	500	57,5	11	..	2	500	34,9	11	..	2	500	32,0	11	2	500	28,3	12	500	23,4	12	..		500	26,8	12	..		500	23,9	12		500	26,8	13	500	15,8	13	..		500	14,7	13	..		500	14,8	13		500	12,5	14	7	500	21,4	14	..	7	500	22,3	14	..	7	500	24,4	14	7	500	27,4	15	500	7,9	15	..		500	10,7	15	..		500	8,1	15		500	8,6																	
Összesen	..	14	2500	126,0			14	2500	109,4			14	2500	103,2			14	2500	103,6																																																																																														
Összes frakció (7)	26	7350	581,8			27	7050	510,9			27	6985	475,3			26	7140	690,4																																																																																														
5 g-ra korrigálva (8)				583,0					511,7					475,9					693,0																																																																																														
% (9)				84,1					73,8					68,6					100,0																																																																																														

* H₂O ; ** H₂O → 0,1 n H₂SO₄

leggyengébben a 0,025 n nátronlúg peptizál. A peptizáció megindulásánál is látni lehetett, hogy a hígabb oldatok lasabban sötétednek.

A savas kezelés hatására nézve megállapítható, hogy a savas előkezelés először akadályozza a peptizációt. Ezt látjuk az I. és 2. táblázatban az A. és D. különböző 0,1 n nátronlúggal végzett eredményeiből. Az A. kísérletek minden frakció előtt kaptak savas kezelést, a D. kísérletek csak az I. frakció kioldása után. A 2. táblázat adatai szerint, 16%-kal több humuszanyag ment oldatba ott, ahol az első frakció kioldása után volt a savas kezelés. Az 1. táblázat adatai szerint még nagyobbak a különbségek, a kioldott humusztöbbség 30%, de ezeknél a kísérleteknél a kioldásra fordított idő és oldószer mennyisége nem azonos, ezért számszerű összehasonlításra nem alkalmasak.

Helyes tehát az a régebbi megfigyelés, hogy vannak humuszféleségek, amelyeknél a savas előkezelés csökkenti a kioldható humuszmennyiséget. Ez valóban megállapítható, de csak az első frakció kioldására nézve. Ki kell egészíteni azzal, hogy az első frakció kioldás után alkalmazva a savas kezelést, ilyen esetekben is növelhető a savas kezeléssel a kioldható humuszanyagok mennyisége. A 2. táblázat D kísérlet II. frakciójánál 25% humusztöbbséget eredményezett ez a kezelési mód, szemben a 2. táblázat A. kísérlet II. frakciójával.

Régebbi felfogás szerint a savas kezelés a bázistalanítás révén segíti elő a peptizációt. Tyurin [10] ezt vizsgálat tárgyává tette és megállapította, hogy podzolos és kalciummal nem telített talajok humuszának 0,1 n nátronlúgban való oldhatósága csak igen kis mértékben csökken — legalább is nem olyan mértékben, mint az várható volna — ha előzőleg kalciummal telítjük. A barna huminsav típusú huminsavak lúgban való közvetlen oldóképességüket akkor is megtartják, ha kalciummal telítettük, illetve a kalciummal való telítés csak kis mértékben csökkenti az oldhatóságot.

A huminsavak egy részének közvetlen oldhatóságát nátronlúgban, Tyurin szerint is kevéssé magyarázza az a körülmény, hogy azok kalciummal nem telítettek, vagyis hogy szabad humátok formájában vannak jelen. Több irodalmi adatból ismeretes, hogy a barna huminsav jellegű humuszanyagoknak koagulálásához nagyobb kalcium-ion koncentráció szükséges, mint a csernozjomok humuszának. A kalcium-ionnak oldástgátló hatása tehát csak azoknál a humuszanyagoknál van, amelyeknél a kalcium erősen koagulálja a huminsavakat.

Barna huminsav jellegű humuszanyagokból áll az istállótrágya humusza is, amelyeknél a savas kezelés, ha azt az első frakció kioldása előtt alkalmazzuk, csökkenti az oldhatóságot. A jelenség jól magyarázható az észterképződés és hidrolízis mechanizmusával. Ezeknél a huminsavaknál a savas kezelés folytán, hidroxil-karboxil kapcsolatok, tehát észterkötések létesülésére van lehetőség az első frakcióban. Az észterképződést ugyanis az ásványi sav elősegíti, a proton katalizálja a folyamatot. Az észterkötések létesülésével lecsökken a peptizációt létrehozó karboxil- és fenolos hidroxil-csoportok száma.

Az észterképződés megfordítható folyamat és a hidrogén ion az észter hidrolizálását is katalizálja. A lúgban közvetlenül oldódó humuszsavak eltávolítása után, a savas előkezelés hatására újra meginduló peptizáció azzal magyarázható, hogy a visszamaradt humuszsavaknál előtérbe lép a savas hidrolízis. Ez a lúggal közvetlenül kioldható humuszanyagoknál nem érvényesülhetett, mivel ott sok a szabad hidroxil- és karboxil-csoport, ezért először észterkötések létesülnek mindaddig, amíg az észterképződés reakciójára nézve az egyensúly be nem áll. Az I. frakcióval kivontuk a szabad karboxil- és hidroxil-csoportokat tartalmazó komponenst, a visszamaradt humuszanyagban a karboxil- és hidroxil-gyökök észterkötésben vannak, a savnak tehát érvényesülni fog a hidrolizáló hatása. A hidrolízis egyen-

súlyának megfelelően szabadulnak fel karboxilok és hidroxilok, amelyek az oldódást megindítják.

A lúgban való oldhatóság különbözősége tehát szerkezethelyi különbségekre mutat. Fiatalabb humuszképződményekben, így trágyákban is, úgy látszik, a sok szabad karboxil és fenolos hidroxilt tartalmazó huminsav-komponens dominál a jellegű és ezek azok a huminsavak, amelyek kalcium-ionnal nehezebben koagulálhatók.

Nehezen indul meg a peptizáció és kevés a lúggal közvetlenül kioldható humuszanyag azoknál a humuszképződményeknél, amelyeknél kevés a nem észterifikálódott, szabad karboxil- és hidroxil-csoportok száma és amelyeknek humuszanyaga kalciummal könnyen koagulálható. Ez úgylátszik a lúgos hidrolízist is fékezi. Érthető tehát, hogy ilyen huminsavaknál a savas kezelés peptizációt indít el, felszabadítva egyrészt a koagulációt elősegítő bázisokat, másrészt megindítva az észterközvetítés hidrolízisét, illetve az oldást elősegítő karboxil- és hidroxil-csoportok felszabadulását. Viszont nem lehet peptizációt elősegítő hatása a savnak azoknál a humuszanyagoknál, amelyeknek sok szabad karboxil- és hidroxil-csoportjuk van, amelyek között a kapcsolat létesülését a sav elősegíti és ezáltal csökkenti a disszociáló csoportok számát.

A savas kezeléssel szembeni viselkedés magyarázatára elmondott észterképződés, illetve hidrolízis folyamatára nézve irodalmi bizonyítékok nincsenek, csak valószínűsítő körülmények, a fenti megfontolások ezen alapulnak.

Humusz-kivonatok készítésénél azt is figyelembe kell vennünk, ha reprodukálható értékeket akarunk kapni, hogy a peptizáció folyamán változik a bemért anyag és az oldószer aránya, a peptizációt tehát úgy kell vezetni, hogy ez a változás az összehasonlítandó oldatokban arányos és egyenletes legyen.

A humuszoldatok állandóságának vizsgálata

Miután egyes irodalmi adatok arra utalnak, hogy főképp a barna huminsavak lúgos oldata nem állandó, szükségesnek láttam ezt is megvizsgálni, hogy lúgos oldatok készítésénél figyelembe vehessem. Dragunov [2] szerint a talajhuminsavak 0,1 n nátronlúgos oldata levegőn könnyen oxidálódik, ezért a 0,02 n lúgoldattal való kivonást ajánlja. Tapasztalata szerint az ilyen híg lúgos huminsavoldatok, gyakorlatilag levegőn nem oxidálódnak.

3. táblázat

A humusztartalom változása 0,1 n NaOH oldatban

(1)	(2)	(3)	(4)
A humusz mennyisége (g)		A meghatározások között eltelt napok száma	Humusztartalom csökkenés %
a kioldás után	a régi oldatokban		
0,0780	0,0645	98	17,3
0,2704	0,2355	84	14,1
0,2640	0,2305	31	12,7
0,1555	0,1410	26	9,3
0,0765	0,0725	26	5,2

Saját vizsgálataim szerint, amint a 3. és 4. táblázatból láthatjuk, a trágya humusza sem 0,1 n, sem 0,025 n lúgos oldatban nem állandó.

A táblázat adatait időrendbe csoportosítottam. Látható, hogy mennél régebb az oldat, annál nagyobb a humusztartalom csökkenése. A csökkenés azonban csak 2–3 hét múlva lesz jelentékeny.

4. táblázat

A humusztartalom változása 0,025 n NaOH oldatban

(1)		(2)	(3)	(4)
A humusz mennyisége (g)		A meghatározások között eltelt napok száma	Humusztartalom csökkenés %	
a kioldás után	a régi oldatokban			
0,1055	0,0930	36	11,2	
0,0475	0,0465	19	2,1	

Összefoglalás

A humuszanyagok peptizációját a humuszmolekula szerkezete, kolloid-kémiai felépítése határozza meg. Ezek figyelembevételével a humuszanyagok kioldásával kapcsolatos jelenségek jól magyarázhatók. Különösen fontos szerepe van az oldódásnál a karboxil- és hidroxil-csoportoknak, a reakcióképes csoportok disszociációját befolyásoló tényezőknek a pH -nak és a lúgkoncentrációknak, továbbá azoknak a körülményeknek, amelyek a karboxil- és hidroxil-csoportok között már meglévő észterszerű kötéseket hidrolizálják, vagy amelyek a szabad karboxil- és hidroxil-csoportok között kötéseket hoznak létre.

Összefoglalva a vizsgálatok eredményeit, a következőket állapíthatjuk meg:

1. Igen fontos, hogy a lúgos kivonatok készítésénél a kioldásra elegendő időt fordítsunk és a kioldásra fordított időt, valamint a kioldásra felhasznált oldószer mennyiségét pontosan betartsuk. Reprodukálható értékeket csak így kaphatunk, amelyek pedig mind a minőségi, mind a genetikai vizsgálatoknál fontosak.

2. A peptizáció az időben állandóan gyengülő folyamat, ezért az egyes frakciók kivonása után, mind több időt kell fordítani a kioldásokra.

3. A kísérletekből megállapítható, hogy a trágyahumusz esetében legerélyesebben a 0,1 n nátronlúg peptizál. A lúgkoncentráció csökkenésével az oldóképesség is csökken. A 2. táblázat adatait véve figyelembe azt is megállapíthatjuk, hogy a 0,1 n nátronlúggal kioldható humuszanyagok mennyisége 16%-kal növelhető abban az esetben, ha az I. frakció kioldása előtt savas kezelést nem alkalmazunk. A savas kezelésnek peptizációt elősegítő hatása csak az első frakció kioldása után van. A savas kezelés 20%-kal csökkenti az első frakció kioldható humuszmennyiségét. Ez a jelenség jól magyarázható az észterképződés és hidrolízis feltételezett mechanizmusával.

4. A telített lithiumfluorid peptizáló képessége 7,45 pH -án is igen gyenge, a legnagyobb kitermeléshez viszonyítva 7,2%, tehát trágyahumuszánál mint peptizáló anyag nem jöhet tekintetbe.

5. A 0,05 n lithiumhidroxid peptizáló képessége nagyjából azonos az ugyanilyen koncentrációjú nátronlúg peptizáló képességével. A lithiumhidroxid javára írható, hogy a peptizációt az első frakcióban gyorsabban indítja el, mint a nátronlúg.

6. Végül a humuszoldatok állandóságát vizsgálva a 3. és 4. táblázat adataiból azt látjuk, hogy sem a 0,1 n, sem 0,025 n lúgos trágya-humusz oldat nem állandó. Az oldatok humusztartalma csökken és a csökkenés annál nagyobb, minél régebbi a humuszoldat.

Érkezett : 1954. július 15.

Irodalom

- [1] *Buzágh, A.*: Kolloidika. II. 2. Akadémiai kiadó. Budapest. 1952.
- [2] *Dragunov, Sz. Sz.*: Rabotü po organicseszkomu vescsesztvu pocsvü. Akadémii Nauk Sz. Sz. Sz. R. Moszkva 65—98. 1951.
- [3] *Kononova, M. M.*: A talajhumusz problémája és vizsgálatának korszerű feladatai. Izd. A. N. Sz. Sz. Sz. R. Moszkva. 1951.
- [4] *Ramann, E.*: Bodenkunde. J. Springer. Berlin. 1905.
- [5] *Oden, S.*: Die Huminsäuren. T. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1922.
- [6] *Sarkadi, J.*: Agrokémia és Talajtan. 1. 111. 1951.
- [7] *Simon, K.*: Z. PflErnähr. Düng. A. 18. 232. 1930.
- [8] *Springer, U.*: Z. PflErnähr. Düng. Neue Folge. 6. 312. 1938.
- [9] *Thiele, H. & Kettner, H.*: Kolloid Zeitschrift 130. 131. 1953.
- [10] *Tjurin, I. V. & Najdenova, O. A.*: Rabotü po organicseszkomu vescsesztvu pocsvü. Akadémii Nauk. Sz. Sz. Sz. R. Moszkva. 59—64. 1951.
- [11] *Welte, E.*: Z. PflErnährung. Düng. 51. 105. 1952.

РАСТВОРЕНИЕ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ В КОЛЛОИДО-ХИМИЧЕСКОМ ОСВЕЩЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ГУМУСА НАВОЗА

Л. Терек

Отдел органических удобрений, Научно-Исследовательский Институт Агрохимии.
Будапешт (Венгрия)

Резюме

Пептизацию гумусовых веществ определяет структура молекулы гумуса и её коллоидо-химическое строение. На основе этого растворение гумусовых веществ легко объяснимо, особенно важную роль при растворении играют карбоксильные и гидроксильные группы, величина pH и концентрация щелочей, а так-же условия которые гидрализуют имеющиеся сложно-эфирные связи между группами гидроксила и карбоксила, или которые устанавливают связь между свободными карбоксильными и гидроксильными группами.

Подводя итоги исследований, можно установить следующие: 1. Очень важно при приготовлении щелочных вытяжек на растворение дать точное и достаточное время, кроме того, нео обходимо взять точное количество растворителя. Только так можно получить репродукцируемые данные, важные как при качественном, так и при генетическом исследовании.

2. Пептизация-процесс ослабевающий со временем и поэтому после извлечения отдельных фракций требуется всё больше и больше времени на растворение.

3. Опытами установлено, что гумус навоза энергично пептизируется 0,1 n NaOH. При снижении концентрации щелочи растворимость снижается.

На основании данных 2^x таблиц можно установить, что количество растворения гуминовых веществ 0,1 щелочью натрия можно повысить на 16% в том случае если перед растворением первой фракции не применять обработку кислотой.

Кислотная обработка, выщелачиваемое количество гумуса в первой фракции снижает на 20%. Это явление объясняется механизмом образования сложных эфиров в условиях гидролиза.

4. Пептизирующая способность насыщенного раствора фторида лития при pH — 7,45 очень слабая, по сравнению с самым большим результатом составляет только 7,2%. Таким образом этот раствор для пептизации гуминовых веществ навоза применять нельзя.

5. Пептизирующая способность 0,05 n гидроксида лития примерно такая же как пептизирующая способность Na OH той же концентрации.

Пептизация с помощью гидроксида лития при первой фракции начинается раньше чем у NaOH.

6. Наконец, исследуя неизменяемость раствора гумуса, из данных 3 и 4 таблицы можно видеть, что в щелочном растворе ни в 0,1 n ни в 0,025 n растворение гумуса навоза не постоянно. Содержание гумуса растворов снижается, а снижение тем больше, чем старше раствор гумуса.

Таблица 1. Количество веществ гумуса в мг/5 гр. навоза, растворенных в различных растворителях (1) три способа обработки (А. В. С.) (2) время растворения, день (3) части раствора в мл. (4) количество гумуса в растворах в мг. (5) предварительная обработка (6)

без предварительной обработки (7) всего (8) коэффициент пересчета на 5 гр. (9) всего растворено гумуса в %.

Таблица 2. Количество гумуса в мг/5 гр. навоза, растворенного в NaOH разной концентрации (1)—(9) то-же что и в таблице 1.

Таблица 3. Изменение содержания гумуса в растворе NaOH концентрации 0,1 N от трёх недель до 5 месяцев. (1) количество гумуса в граммах после растворения. (2) количество гумуса в граммах в старых растворах (3) количество дней между отдельными определениями (4) снижение содержания гумуса в %.

Таблица 4. Изменение содержания гумуса в растворе NaOH 0,025 N от 2—5 недель. Остальное то-же, что и в таблице 3.

Colloid-Chemical Aspects of the Extraction of Humic Matter and a Study on the Extraction of Humus from Manures

L. TÖRÖK

Department for Organic Manuring, Agrochemical Research Institute, Budapest (Hungary)

Summary

Peptisation of humic matter is determined by the skeleton and colloid-chemical structure of the humus molecule. Processes connected with the extraction of humus substances can readily be explained on the basis of structural properties. Carboxylic and hydroxyl groups, factors affecting the dissociation of reactive groups, pH values, alkali concentrations, and all the other conditions which hydrolyse the ester-like bonds between carboxyl and hydroxyl groups or may produce bonds between free carboxyl and hydroxyl groups, play exceedingly important roles at the extraction.

Summarising the results of the present investigations, it can be stated

1. that in preparing alkaline extracts it is important to devote sufficient time to the extraction. Reproducible values, so important in both qualitative and genetical investigations, cannot be obtained unless the prescriptions regarding periods of extraction and quantities of solvents to be used are strictly followed;

2. that the extraction of each successive fraction requires a longer period, peptisation being a process weakening with the lapse of time;

3. that in case of manure humus the experiments showed the strongest peptisation effect with 0,1 N sodium hydroxide, this action, however, became weaker with decreasing alkali concentrations. From the data of Table 2 it can be seen that the quantity of humic matter extractable with 0,1 N sodium hydroxide can be increased provided no acid treatment has been applied prior to extracting fraction I. This acid treatment only promotes peptisation after the extraction of fraction I. Acid treatment prior to extraction reduces by 20 per cent the quantity of humus extracted. This phenomenon can be readily explained by the assumed mechanism of ester formation and hydrolysis:

4. that the peptising capacity of a saturated lithium fluoride solution is very weak even at pH 7,45 (7,2 per cent of the highest yield), wherefore it seems unsuited for use as a peptising agent in manure humus;

5. that the peptising capacity of 0,05 N lithium hydroxide is largely identical with that of sodium hydroxide of the same concentration. Lithium hydroxide seems more favourable in that it initiates peptisation of the first fraction quicker than sodium hydroxide does;

6. as regards the stability of humus solutions, the data of Tables 3 and 4 indicate the instability of the manure-humus solutions prepared with 0,1 N and 0,025 N alkali. The humus content of these solutions declines, the rate of decline increasing with the time of storage.

Tables 1 and 2. Amount of humic matter extracted with different solvents, mg/5 g of farmyard manure. (1) Various treatments (A, B, C). (2) Period of extraction, days. (3) Fractions of extracts separated, ml. (4) Quantity of humus in the solutions, mg. (5) Pretreatment. (6) Without pretreatment. (7) Total quantity during the whole process. (8) Referred to 5 g. (9) Total quantity of humus, per cent.

Table 3. Changes of humus content in 0,1 N solution of sodium hydroxide during periods of from 3 weeks to 5 months. (1) Quantity of humus following extraction, g. (2) Quantity of humus in stored solutions, g. (3) Number of days between successive determinations. (4) Rate of decline in humus content, per cent.

Table 4. Changes of humus content in 0,025 N solution of sodium hydroxide during periods of from 2 to 5 weeks. Legend as in Table 3.