

Fiziko-kémiai vizsgálatok a talaj fulvosav tartalmával kapcsolatban

B. C. CHATTERJEE és KUNAL GHOSH

Tudományos és Technológiai Egyetemi Intézet, Fizikai-Kémiai Osztály, Kalkutta, India

A huminsavak csoportjába eső egyes anyagok infravörös spektroszkópiás [3], elektrokémiai [1] és viszkozimetriás vizsgálata [2, 4] az irodalomból már ismert. Bár még nem tanulmányozták a fulvosavak, a huminsavak lúg- és savoldható frakciójának adszorpcióját levegő-víz határfelületen, de viszont a humatomelánsav, a huminsavak lúg- és alkohololdható, de savban nem oldódó frakciója esetében már végeztek ilyen vizsgálatokat [5]. Jelen munkában nagyobb hangsúlyt fektettünk a különböző erősségű semleges elektrolitoknak a huminsavak csoportja egyik tagjának viszkozitására és adszorpciójára jellemzőire kifejtett hatására, amit eddig még nem tanulmányoztak kritikailag.

A jelen körülmény egy Dehradun-talajból (szervesanyag % : 6,2) a szokásos eljárással izolált fulvosav (C % : 51,32; H % : 4,16; O % : 41,00 és N % : 3,52) szisztematikus fiziko-kémiai vizsgálatával foglalkozik.

Kísérleti rész

A Dehradun-talajból (0—15 cm) a humuszt 0,5 Na₂CO₃-mal extraháltuk. A lúg- és savoldható fulvosavat a szokásos eljárással frakcionáltuk, először Ba-sóvá alakítottuk át, majd elektrodialízisnek vetettük alá. Ezt a Ba-sót hidrogén-formába vittük át oly módon, hogy a belőle készített szuszpenziót egy Amberlite IR-120 H ioncserélő gyantát tartalmazó oszlopon engedték át közvetlenül a kísérlet előtt.

A minta (KBr granulákban) infravörös spektrumát egy NaCl-prizmával ellátott P. Elmer 137 spektrofotométerrel vettük fel.

A potenciometriás titrálást egy Cambridge típusú pH-mérő segítségével, titráló oldatként NaOH-t alkalmazva, 30 ± 0,1°-on végeztük el.

A viszkozitás méréseket egy Cannon—Fenske viszkoziméterrel 30 ± 0,1°-nál végeztük. A belső viszkozitásokat $[\eta]$ a redukált viszkozitás és a koncentráció közötti összefüggésből vagy direkt (ha a semleges elektrolitból, azaz 0,1 M, 0,05 M és 0,01 M NaCl-ből elegendő mennyiség volt jelen), vagy pedig a jól ismert Fuoss—Cathers összefüggés [4] segítségével (ha semleges elektrolit nem volt jelen) számítottuk ki. A viszkozitásból számított átlagos molekulatömeg (M_v) a következő egyenletből számítottuk: $[\eta] = K M_v^a$; a K és az a értékeit az irodalomból [9] vettük át.

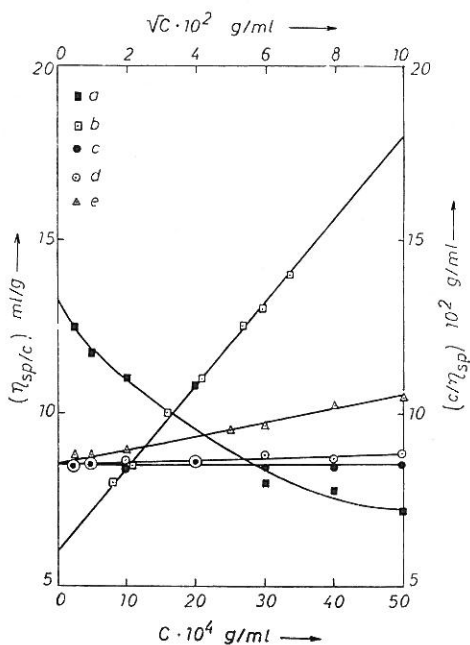
A határfelületi tenziókat egy, Wilhelmly lemez-módszerének kissé átalakított változatán alapuló statikus módszerrel határoztuk meg levegő—víz

1. táblázat

Dehradun-talajból (0–15 cm) nyert fulvosav mért és számított belső viszkozitás értékei és átlagos molekulásúlya

(1) Bázis kicsérőlé kapa- citás, mge/100 g	[η] ml/g-ban			$\bar{M}_v \cdot 10^3$ NaCl	A_0 m ² /mg			$\bar{M}_n \cdot 10^3$			$\bar{M}_v : \bar{M}_n$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$ Å [$\eta = 2,1 \cdot 10^{21}$]	
	Víz	NaCl			NaCl			0,1M	0,05M	0,01M			
		0,1M	0,05M		0,1M	0,05M	0,01M						
466	16,7	8,5	8,5	8,5	11,69— 17,28	0,023	0,023	0,023	6,1	6,1	6,1	1,92— 2,85	291,2

határfelületén, 0,1 M, 0,05 M és 0,01 M NaCl oldatok esetén, $30 \pm 0,1^\circ$ -nál. A felületi nyomást (π) a következő összefüggésből számítottuk ki: $\pi = v_0 - v$, ahol v_0 az oldószer, v pedig az oldat határfelületi tenziója. A visszamaradó fulvosavas molekulák által a határfelületen elfoglalható terület (A) a jól ismert Gibbs-féle egyenletből lett kiszámítva. Az egyensúly beállításához szükséges idő 10 perc volt. A $\pi A - \pi$ koordináta rendszerben a πA -tengely metszetei meghatározták a szám szerinti átlagos molekulásúlyokat (\bar{M}_n), míg viszont ezek határ-iránytangensei a minták molekulái által a határfelületen elfoglalható határterületet (A_0) határozzák meg a szokott módon [5].



1. ábra

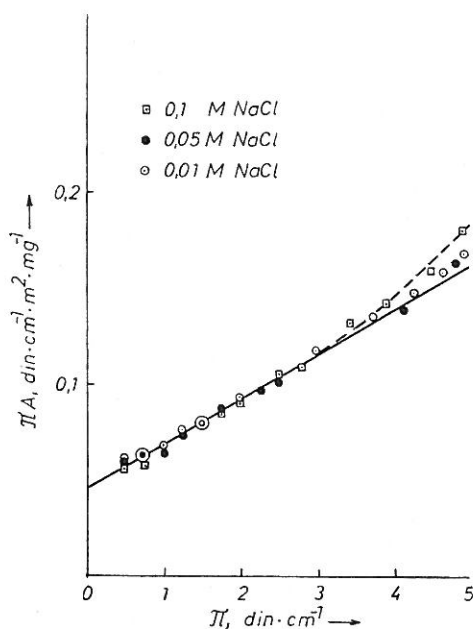
A redukált viszkozitás a koncentráció függvényében ábrázolva, fulvosav esetében 30°C -nál. a) Sómentes. b) Reciprok görbe. c) 0,1 M NaCl. d) 0,05 M NaCl. e) 0,01 M NaCl

Az eredmények megbeszélése

A talajból származó fulvosav infravörös színképe (a fulvosavak infravörös színképeinek vizsgálatát már többen elvégezték és így itt csak az általunk nyert adatokból levonható főbb következtetéseket közöljük) arra engedett következtetni, hogy a minta $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, fenolos $-\text{OH}$ és karboxil $>\text{C}=\text{O}$ csoportokat tartalmazott. A ligninnél is megfigyelhető, aromás szerkezetre utaló frekvenciák és sávok is fellelhetők voltak. A megfigyelt színkép azonban többé-kevésbé hasonló volt a már előzőleg közölthöz [1].

A potenciometrikus titrálás görbéje igen hasonló volt a gyenge savakkal nyerhető görékhez és két határozott törést mutatott, az egyiket a karboxilcsoportnak megfelelő helyen ($pK_{\text{av}_1} = 5,00$), a másikat a fenolos $-\text{OH}$ -nak megfelelő helyen ($pK_{\text{av}_2} = 6,30$). A meghatározott bázis-kicserélő kapacitás (466 m. e./100 g) a már közölt értékeken belül esett [2]. A titrálási görbét is összehasonlítottuk hasonló rendszerekben kapott görbékkel [2], semmi lényeges különbséget nem találtunk. Ezeknek az infravörös spektroszkópiás és potenciometriás kísérleteknek a tárgya azonban többé-kevésbé a vizsgálat tárgyát képező minta jellemzése volt.

Az 1. ábrából, melyben a redukált viszkozitást a koncentrációval szemben ábrázoltuk, látható, hogy a minta vizes oldatban polyelektrolitként viselkedett, míg 0,1 M, 0,05 M és 0,01 M NaCl-oldatban olyan jelenségek léptek fel, melyek semleges és merev makromolekulákra engednek következtetni [3, 4]. A különböző erősségű sóoldatok esetében az iránytangensek ugyan kissé különböztek, de a tengelymetszetek azonosak maradtak, amiből arra lehetett követ-



2. ábra

$\pi A - \pi$ görbék fulvosav esetében, levegő-víz határfelületén 30 °C-nál mérve

keztetni, hogy a molekulák még a 0,01 M NaCl-oldatban is teljesen összekerekedett állapotban vannak. A belső viszkozitás erősen csökkent, amikor elektrolitokat adtunk az oldathoz. A viszkozitás alapján számított átlagos molekulásúlyok, melyeket feleslegben lévő semleges sók jelenlétében kapott adatok alapján számítottunk ki ($\bar{M}_v = 11\,690-17\,280$) a humin savak csoportja többi tagjának azonos módon számított molekulásúlyával azonos nagyságrendbe esett, mely értékeket más kutatók számítottak ki [3].

Kis nyomásokon a fulvosav molekulák *gázszerű* viselkedést mutatnak és 3 din. cm^{-1} -től a legalacsonyabb vizsgált nyomásig (0,5 din. cm^{-1}) a $\pi A - \pi$ koordinátarendszerben (2. ábra) az eredmények egy egyenest adnak, ami a korábbi megfigyelésekkel [5] jó egyezésben áll. A határfelületén lévő polymer molekulák igen nagy mérete a molekulákon belüli kölcsönhatásoknak tudható be, mely egyrészt van der Waals, másrészt elektrosztatikus erők útján jöttek létre és az ideális állapottól való eltérések főleg a molekulákon belüli erőknél tudhatók be. A nagyobb nyomású tartományban a molekulák egyes részei jobban össze lettek tömörítve, a kölcsönhatások fokozódtak és az ideális monomolekuláris rétegtől való eltérés is fokozódott és így a $\pi A - \pi$ koordinátarendszerben 3 din. cm^{-1} (π) nyomás felett linearitástól való eltérés volt megfigyelhető [5]. A $\pi A - \pi$ koordinátarendszerben a fulvosav minden vizsgált sókoncentráció esetében (0,1 M, 0,05 M és 0,01 M NaCl) a πA -tengelyen ugyanakkora tengelymetszetet eredményezett és az egyenesek iránytangensei is ugyanakkorák maradtak. Ebből arra lehetett következtetni, hogy az alkalmazott só-koncentrációk esetében a molekulák tökéletesen összekerekett állapotban voltak és ez összhangban van azokkal az eredményekkel, amiket a viszkozimetriás mérés során kaptunk. Az így meghatározott \bar{M}_n (6100) és A_0 (0,023 m^2/mg) értékek is a már közölt [5] értékek nagyságrendjébe estek.

A jól ismert Flory-Fox-féle összefüggésből számított [4] átlagos távolság a molekula két végső gyöke között a molekulák teljes összekerekedése után 291,2 Å volt, és ez az érték a hmatomelánsavval [4] kapcsolatban közölt értékkel azonos nagyságrendbe esik.

Köszönetet mondunk B. N. GHOSH nyugalmazott egyetemi tanárnak (Kalkuttai Egyetem) és S. K. MUKHERJEE, egyetemi tanárnak, a Nemzeti Mezőgazdasági Bizottság tagjának szíves támogatásukért és segítőkézségükért.

Összefoglalás

Egy tipikus indiai talajból izolált fulvosavat különböző fizikai-kémiai vizsgálatoknak, vagyis infravörös spektroszkópiának, elektrokémiai és viszkozimetriás méréseknek, valamint levegő/víz határfelületén lejátszódó adszorpciója vizsgálatának vetettünk alá.

Meghatároztuk a funkcionális csoportok természetét, elektrokémiai viselkedésüket, a bázis-kicszerelő kapacitásukat, belső viszkozitásukat, a viszkozitási és szám szerinti molekulásúlyukat.

Irodalom

- [1] CHATTERJEE, B. C. & BOSE, S.: Electrochemical properties of humic acids. *J. Colloid Sci.* **7**, 414. 1952.
- [2] DATTA, C. & MUKHERJEE, S. K.: Viscosity behaviour of natural humic acids isolated from diverse soil types. *J. Indian Chem. Soc.* **47**, 1105. 1970.
- [3] FARMER, V. C. & MORRISON, R. L.: Chemical studies on phragmite peats. *Sci. Proc. Roy. Dub. Soc.* **1**, Ser. A, 85. 1960.
- [4] GHOSH, K. & MUKHERJEE, S. K.: Hymatomelanic acids as polyelectrolytes. I. Viscometric and osmometric studies. *J. Appl. Polym. Sci. (Nyomdában)*
- [5] GHOSH, K., CHATTERJEE, B. C. & MUKHERJEE, S. K.: Studies on adsorption of hymatomelanic acids at air/water and at soil/water interfaces. *J. Appl. Polym. Sci. (Nyomdában)*

Érkezett: 1971. szeptember 30.

Physico-chemical Studies on a Soil Fulvic Acid

B. C. CHATTERJEE and KUNAL GHOSH

Department of Physical Chemistry, University College of Science & Technology, Calcutta (India)

Summary

Fulvic acid isolated from a typical Indian soil was subjected to different physico-chemical tests, viz. infrared spectroscopic studies, electrochemical studies, viscometric studies and studies on its adsorption at air/water interface.

The nature of the functional groups and their electrochemical behaviours, base exchange capacity, intrinsic viscosities, the viscosity- and the number-average molecular weights, and the approximate root-mean-square average end-to-end separations were evaluated.

Table 1. Intrinsic viscosity and average molecular weight of fulvic acids extracted from Dehradun topsoil (0–15 cm) — measured and calculated values. (1) Base exchange capacity in me./100 gg.

Fig. 1. The reduced viscosity against concentration curves of fulvic acid at 30 °C. *a)* Salt-free. *b)* Reciprocal plot. *c)* 0,1 M NaCl. *d)* 0,05 M NaCl. *e)* 0,01 M NaCl.

Fig. 2. The $\pi A - \pi$ curves of fulvic acid at air/water interface at 30 °C.

Physikalisch-chemische Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Fulvosäuregehalt des Bodens

B. C. CHATTERJEE und KUNAL GHOSH

Physikalisch-chemische Abteilung des Wissenschaftlichen und Technologischen Institutes der Universität, Kalkutta (Indien)

Zusammenfassung

Die Untersuchung einiger in die Gruppe der Huminsäuren gehörenden Verbindungen durch Methoden von dem Gebiet der Infrarot-Spektroskopie [3], Elektrochemie [1] und Viskosimetrie [2, 4] wurde in der Literatur schon erwähnt. Obwohl die Adsorption der Fulvosäuren, der basen- und säurelöslichen Fraktionen der Huminsäuren, an der Grenzfläche von Luft und Wasser noch nicht in dieser Weise untersucht worden sind, wurden solche Studien schon im Falle der Hymatomelansäure (der basen- und alkohol-, aber nicht säurelöslichen Fraktionen der Huminsäuren) durchgeführt [5]. In dieser Arbeit wurde das Hauptgewicht auf die bisher kritisch noch nicht untersuchten Probleme der Wirkung verschieden starker neutraler Elektrolite auf die Viskositäts- und Adsorptionskennwerte eines Gliedes der Huminsäuregruppe gelegt.

Diese Arbeit befasst sich mit der systematischen physikalisch-chemischen Untersuchung der aus einem Dehradun-Boden (organische Substanz %: 6,2) auf übliche Weise isolierten Fulvosäure (C%: 51,32; H%: 4,16; O%: 41,00; N%: 3,52).

Tab. 1. Gemessene und berechnete innere Viskosität und durchschnittliches Molekulargewicht der aus einem Dehradun-Boden (0–15 cm) isolierten Fulvosäure. (1) Basenaustauschkapazität, Basen mval/100 g Boden.

Abb. 1. Reduzierte Viskosität als Funktion der Konzentration im Falle von Fulvosäure bei 30 °C. a) Salzfrei. b) Reziproke Kurve. c) 0,1 M NaCl. d) 0,05 M NaCl. e) 0,01 M NaCl.

Abb. 2. $\pi A - \pi$ Kurven im Falle von Fulvosäure an der Luft-Wasser-Grenzfläche bei 30 °C.

Физико-химические исследования, связанные с содержанием почвенной фульвокислоты

В. С. ЧАТТЕРДЖИ и КУНАЛ ГОШ

Научно-исследовательский Технологический институт при Калькутском Университете, Отдел физической химии, Калькутта (Индия)

Резюме

Из специальной литературы известны исследования отдельных веществ, входящих в группу гуминовых кислот, с использованием метода инфракрасной спектроскопии [3], электрохимии [1] и вискозиметрии [2, 4]. Хотя еще не исследовалась адсорбция фракций гуминовой кислоты, растворимых в щелоче и кислоте, на разделе воздух-вода, но для гиматомелановой кислоты — фракции гуминовой кислоты, растворимой в щелоче и спирте, но не растворимой в кислоте — подобные исследования уже проводились [5]. В настоящей работе изучали влияние нейтральных электролитов — в различной концентрации — на показатели вязкости и адсорбции отдельных компонентов группы гуминовых кислот, что до настоящего времени критически не исследовалось.

Настоящая работа занимается вопросами систематических физико-химических исследований фульвокислоты (C%: 51,32; H%: 4,16; O%: 41,00 и азот в % 3,52) выделенной обычными методами из почвы Дехрадун (содержание органического вещества — 6,2%).

Табл. 1. Измеренные и вычисленные величины внутренней вязкости и среднего молекулярного веса фульвокислоты, выделенной из почвы Дехрадун (0–15 см). (1) Емкость поглощения в мг.экв./100 г почвы.

Рис. 1. Редуцированная вязкость в зависимости от концентрации для фульвокислоты при 30 °C. a) Без солей. б) Кривые реципрок. c) 0,1 M NaCl. d) 0,05 M NaCl. e) 0,01 M NaCl.

Рис. 2. Кривые $\pi A - \pi$ для фульвокислоты, на разделе воздух-вода при температуре 30 °C.