

Biopolimer—fém komplex rendszerek II. Humuszanyagok és fémekkel alkotott rendszereik fizikai tulajdonságai

SIPOS SÁNDOR, SIPOSNÉ KEDVES ÉVA, DÉKÁNY IMRE,
DEÉR ARANKA, MEISEL TIBORNÉ, LAKATOS BÉLA

*JATE Kolloidkémiai Tanszéke, Szeged,
Tanárképző Főiskola Kémiai Tanszéke, Szeged,
és MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest*

A különböző eredetű (talaj, tőzeg, lignit, barnaszén) humuszanyagok egymástól sok tekintetben eltérnek ugyan, de hasonló fizikai sajátságaik arról tanúskodnak, hogy valamennyien nagymolekulájú anyagok. Általában nagyszámú, különböző molekulásúlyú részecskék keverékéből állnak.

A nagymolekulájú természetes anyagok vizsgálata szempontjából nemcsak a részecskék *átlagos molekulásúlyának* (\bar{M}), helyesebben részecskék relatív molekulatömegének, és az elemi összetétel ismeretének van jelentősége, hanem ezen túlmenően szükséges fizikai-kémiai eljárásokkal a molekulásúly eloszlását, a részecskék nagyságát és formáját is meghatározni. Mindezek döntően befolyásolják az anyagok fizikai tulajdonságait: fajsúlyát, optikai tulajdonságait, színét, oldhatóságát, termikus és elektromos tulajdonságait stb.

Az eddigi irodalmi vizsgálatok alapján az állapítható meg, hogy nehezen lehet a különböző humuszanyagok molekulásúlyára megbízható értékeket találni. Az egyes szerzők által egyazon humuszanyag féleségre különféle módszerekkel kapott molekulásúly értékek gyakran eltérőek, néha nagyságrendi különbségek is előfordulnak. Ez gyakran a humusz preparátumok nem megfelelő tisztaságával értelmezhető. De a humuszanyagok eredetük, koruk szerint különböző molekulásúlyúak lehetnek és az extrakció során, ill. a különböző pH-jú vizes oldatokban különböző irányú és mértékű degradációt is szenvedhetnek. Nehézségeket okozhat az is, hogy a széles értéktartomány miatt (néhány száztól több millióig) különböző mérési módszereket kell alkalmazni, mivel ezek az értékek nem férnek bele egy—egy módszer mérési tartományába.

Az alkalmazott módszerek közül az ozmotikus nyomás, krioskopikus állandó mérés, számszerinti átlag molekulásúlyt (\bar{M}_n) a viszkozimetriás mérés, gélszűrés és szedimentációs egyensúlyi módszer tömegszerinti átlag molekulásúlyt (\bar{M}_m), a szedimentációs sebességi módszer Z -átlag molekulásúlyt eredményez.

Homogén rendszerek esetén:

$$\bar{M}_n = \bar{M}_z = \bar{M}_m$$

míg heterogén rendszereknél: $\bar{M}_n < \bar{M}_m < \bar{M}_z$, ahol a polidiszperzitás mértékére a \bar{M}_m/\bar{M}_n hányados ad felvilágosítást.

FUCHS [8] forráspontemelkedés alapján, SAMEC [34] ozmometrikus mérési adatokból határozták meg a huminsavak molekulásúlyát. GLASSEN [14] nagy-

molekulák esetében kriozkópikus és szedimentációs méréseket is végzett. Huminsavak alkalikus oldataival szedimentációs vizsgálatokat végzett WELTE [43]. Vizsgálatait azonban zavarta és megfigyeléseit kétségesse tette egyrészt a rendszer nagyfokú polidiszperzitása, másrészt a vizsgálandó anyag erősen színes volta. A mérések csak PHILPOT és SVENSON által szerkesztett és tovább fejlesztett optikai rendszer segítségével váltak értékelhetővé és áttekinthetővé.

POSNER és CREETH [30] ultracentrifugás egyensúlyi módszerrel végeztek huminsav molekulásúlymeghatározásokat. REBACHUK és MAXIMOV [33] huminsavak és azok alkáli sóinak ultracentrifugás mólsúly meghatározásait ARCHIBALD módszerével vizes oldatban végezték el.

GHOSH és MUKHERJEE [10] viszkozimetriás és ozmotikus nyomás méréssel határozták meg természetes és mesterséges humátomelánsavak molekulásúlyát. Módosított Wilhelmy féle lemez módszerrel vizsgálták levegő/víz és olaj/víz határfelületen kialakuló egymolekulás filmekben fulvósavak, huminsavak adszorpciós tulajdonságait [2, 11]. A molekulásúly, valamint a termodinamikai paraméterek alapján hidrogénhid kötéssel kapcsolt részecskékre következtettek.

Az elmúlt években több szerző foglalkozott huminsavaknak a humátoknak gélszűrési módszerrel történő frakcionálásával, illetve azok molekulásúly eloszlásának meghatározásával. MEHTA és munkatársai [25] végezték az első gélszűrési vizsgálatokat huminsavak molekulásúlyának, illetve molekulásúly-eloszlásának kvalitatív meghatározására. Ugyanezen módszerrel vizsgálta POSNER [29] huminsavak molekulásúlyát elektrolitok jelenlétében. GJESSING [12] és RASHID [31] vízdíszható humuszanyagokat különböző típusú Sephadex dextrán géleken frakcionált, LUNDQIST és WESSLEN [24] pedig ligninszármazékokat vizsgált. GJESSING [13] egy másik dolgozatában arról tudósít, hogy a huminsavak koncentrációja és pH-ja hogyan befolyásolja a gélszűrési mechanizmusát. SWIFT és POSNER [39] huminsavaknak különböző eluensekkel történő gélszűrési vizsgálatait végezte el. LINQUIST [21] a huminsavak gélszűrési során fellépő adszorpciós effektusokat vizsgálta, majd KHAN és SCHNITZER [18] a kismolekulájú huminsavak és fulvósavak frakcionálását végezte el Sephadex G-10-es anyagon, ahol szintén az irreverzibilis adszorpció volt a fő probléma. SCHNITZER és SKINNER [35] fulvósavakon és talajtól kivont humuszanyagokon végzett gélszűrési vizsgálatokat. A nyert mólsúly értékeket összehasonlította ozmotriás és ultracentrifugás vizsgálati eredményekkel. LADD [19] talajból kivont huminsavak gélszűrési frakcionálását végezte el. RASHID és KING [32] gélszűrési technikával frakcionált huminsavak fizikai és kémiai jellemzőit határozták meg.

SWIFT és munkatársai spektrofotometriás vizsgálatokat végeztek a gél-permeációs kromatográfiával frakcionált huminsavakon [40], míg ISHIWATARI vizek huminsavtartalmának molekulásúlyeloszlását vizsgálta gélszűrési módszerrel [15]. CAMERON és munkatársai [1] huminsavak molekulásúlyát határozták meg gélszűrési módszerrel, melynek során különböző molekulásúly standardokat alkalmaztak a kalibráláshoz.

FLAIG és BEUTELSPACHER [6] viszkozimetriás mérések alapján megállapították, hogy mind a természetes, mind a mesterséges huminsavak gömbalakúak. Ezzel szemben PIRET és munkatársai [27] a tőzeghuminsavak részecskéinek gömbalaktól eltérő polielektrolit jellegét és nagyfokú polidiszperzitását állapították meg. Ez utóbbit erősítették meg viszkozitásmérés alapján GHOSH és munkatársai [11] is. Szintén viszkozitás mérések alapján VISSER [42]

tőzeg huminsavak részecskéinek gömbalakjára következtetett és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal 6—8 nm sugarú gömbök jelenlétét állapította meg, hasonlóan FLAIG és BEUTELSPACHER [5] vizsgálataihoz. A kis gömböcskék főként hidrogénhíd kötésekkel láncokba képesek összekapcsolódni és virágfűrtzerű vagy szivacszerű aggregátumokat adnak kis pH-értékeknél.

KHAN [17] talajból izolált huminsavak elektronmikroszkópos vizsgálatai alapján kétféle, gömb és lineáris alakú kolloid részek jelenlétét állapította meg. Ezek a részek laza, nagyszámú üreggel ellátott szivacszerű aggregátumot adnak. VISSER szerint [41] a huminsav részecskék alakja a humifikációs folyamatok alatt is változik. Kis szögű röntgensugár szórásos módszerek alapján WERSHAW és PINKNEY [44] gélszűrőssel frakcionált, pH = 7-nél monodiszperz, talajból izolált nátrium-humát részecskéinek sugarát 0,91 nm-nek, míg LINDQUIST [23] 1,8—1,9 nm-nek (csernozjom talajból) találta. MISRA és munkatársai [26] a különböző eredetű huminsav aggregátumok mikropórusának átlag sugarát 1,42—2,37 nm-ben határozták meg.

Ahogy a kémikust nagy nehézségek elé állította a humuszanyagok kémiai szerkezetének nem definiált volta, a kolloidikusok munkáját is megnehezítette, hogy a kísérletek során [36] többé-kevésbé kifejezetten, de mindig jelentkezett az a probléma, hogy reprodukálható tulajdonságú diszkrét frakcióknak a nyérése igen nehéz, sőt ZLECHMANN és ROCHUS szerint [45] nem is igen lehetséges. Szerintük a huminsavaknak és az ún. huminsav előfázisoknak olyan keveréke van jelen, aminek szétválasztása alig vagy egyáltalán nem oldható meg.

Vizsgálataink során síkláp tőzeg, lignit és barnaszén humuszanyagok fulvósavak, hymatomelánsavak és huminsavak, valamint fémionokkal alkotott rendszereik molekulaszúlyát és molekulaszúly-eloszlását szándékoztunk meghatározni ultracentrifugás és gélszűrőses módszerrel. A molekula alakjának jellemzésére a szedimentációs kísérletek során kapott eredményekből néhány mintánál kiszámítottuk az f és f_0 súrlódási tényezőket. Ezek aránya a viszkozitásmérésnél megbízhatóbb felvilágosítást nyújthat a morfológiára.

A fém—humusz rendszerek vizsgálatánál célunk az volt, hogy meghatározzuk a fémionoknak huminsavakra gyakorolt hatását az elektrolit koncentráció függvényében.

Vizsgálati anyag és módszer

A vizsgált mintáink: keszthelyi úsztatómajori síkláp tőzeg, ecsédi lignit és tatabányai barnaszén humuszanyagok előállítását, extrakcióját és tisztítását e cikksorozat első részében közöltük [20] lásd még [3, 16, 22, 28, 38]).

A keszthelyi tőzegekből extrahált és tisztított huminsavak gyakorlatilag *monodiszperzek*, vizes oldatból egységesen közvetlen pH \sim 2,7 alatt válnak ki. Ezzel szemben a vizsgált lignitből és barnaszénből kivont és tisztított huminsavak meglehetősen *polidiszperzek*, már pH = 8-nál tapasztaltuk bizonyos mennyiségű csapadék leválását, ami egy nagyobb molekulaszúlyú huminsav frakciónak felelhet meg. Az anyag főtömege azonban csak pH = 5 alatt vált le kisebb frakciókban egészen pH = 1-ig. Ultracentrifugás vizsgálatokhoz így több huminsav frakciót kellett lecsapni, ezért, hogy egy—egy frakció a meghatározásokhoz alkalmas, gyakorlatilag *monodiszperz* legyen.

Különbség mutatkozott a minták liofilitását illetően is; míg a tőzegekből nyert huminsav minták gyakorlatilag *liofil* jellegűek, addig a lignit és barnaszén huminsavak bizonyos mértékig *lipofil* tulajdonságokat mutattak.

Meg kívánjuk jegyezni, hogy a vizsgálatokhoz a mintákat kation és anion cserélő gyantával vagy dializálási művelettel sómentesíteni kell, ugyanis a kinyerési és tisztítási műveletek során meglehetősen sok NaCl képződik az oldatban. FLAIG [7] vizsgálatai szerint pl. egy 4800-as molekulásúlyú huminsav frakcióhoz $\text{pH} = 4,5$ értéknél 0,2 M-os NaCl-ot adva, annak molekulásúlya kb. 15-szörösére nő.

A meghatározásokhoz a sómentesített oldatminták hidrogénion koncentrációját sósavval vagy nátriumhidroxiddal állítottuk be és tömeg-koncentrációja 0,1 g és lg/100 cm³; között változott. Az oldatokat 48 óráig állni hagytuk, majd 25 °C-on elvégeztük a méréseket.

A különböző fémionokkal dotált humuszanyagok, ill. a fémhumátok molekulásúlyát az elektrolit koncentráció függvényében határoztuk meg. Minden esetben 10 cm³ $\text{pH} = 2,7$ -es sómentesített 0,075 g/100 cm³ koncentrációjú huminsav vizes oldatához a szükséges néhány tized ml 0,02 M-os erős elektrolit fémsó oldatot csepegtettük, és a hozzáadott erős elektrolit koncentrációját az osztófogatra adtuk meg. Ha figyelembe vesszük az össz savszámot az ún. savi kapacitást [20]: tőzegproteohuminsavnál 8,8 mekv/g, tőzegpirohuminsavnál 8,0 mekv/g, lignithuminsav 7,9 mekv/g, barnaszénhuminsav 6,6 mekv/g, az elektrolit koncentráció és az egyensúlyi állandók ismeretében kvantitatív képet kaphatnánk az oldatban uralkodó viszonyokról. Sajnos az utóbbiak pontosan csak a kis molekulásúlyú fulvósavak esetében ismeretesek [9]. Ezek után a fentiekben leírt módon előkészített huminsav oldathoz a vizsgált fémsó oldatot addig csepegtettük, amíg az oldatból a fémhumátok kicsapódtak. A tapasztalatok azonban azt mutatták, hogy az elektrolit hatására bekövetkező aggregáció az elektrolit adagolása után csak egy bizonyos idő elteltével észlelhető, ezért a humát oldatokat mérés előtt mindig 48 óráig állni hagytuk. Ezután meghatároztuk az oldat pH -ját, majd ultracentrifugáltuk. Az egyes fémhumátok molekulásúlyát pedig olyan elektrolit koncentráció tartományban határoztuk meg, ahol még nem következett be az aggregáció, tehát a rendszer kolloid állapotban volt! Nagyobb mennyiségű elektrolit hatására, az aggregáció miatt a centrifugális erőterben a részecskék azonnal kiülepednek, és ez lehetetlenné tenné a meghatározást. Emiatt az elektrolit-koncentrációtartomány megállapítását *zavarossági titrálással* végeztük el.

A vizsgálatokat MOM gyártmányú G-120 típusú analitikai ultracentrifugával végeztük. Először a különböző pH értékekre beállított minták szedimentációs és diffúziós állandóit határoztuk meg, majd ezekből a Svedberg összefüggés alapján számítottuk ki átlagmolekulásúlyukat. Ezenkívül másik két módszerrel (Archibald és szedimentációs egyensúlyi módszerekkel) is meghatároztuk a minták átlagmolekulásúlyát [4].

Megjegyzendő, hogy a szedimentációs egyensúlyi módszerrel történő molekulásúly meghatározásnál a háromértékű kationok közül a Fe^{3+} és Al^{3+} ionok hatására kismértékű kicsapódást észleltünk az ultracentrifugálás után.

Molekulásúlyeloszlás meghatározása géliszűrési módszerrel. A géliszűrés elve

A géliszűrés a kromatográfiának egyik speciális frakcionáló művelete. A géliszűrés a gél szemcsék molekuláris tulajdonságait használja fel. Ugyanis, ha egy gélrészecskékből álló rendszer keresztmetszetén ún. gélágyon át különböző méretű molekulák oldatait „szűrjük”, a kisméretű molekulák be tudnak diffundálni a vízzel duzzasztott gélbe, a nagyobb molekulák viszont nem hatolnak

be, feltehetően a gél térhálójának sztérikus gátlása következtében, így a nagyobb molekulák hamarabb jelennek meg az átfolyó eluátumban, míg a kisebb molekulák eluálódnak az oszlopról legkésőbb. Ezt a hatást nagymértékben befolyásolja a gélképző anyag keresztkötéseinek rendszere, a kötések száma és térbeli szerkezete. Gélszűrés céljára a svéd Pharmacia cég Sephadex típusú dextransz alapú polimerje bizonyult legalkalmasabbnak. A gélszűréses frakcionálást G-25 Medium jelzésű 50–150 μm részecskeátmérőjű oszlopban SF 62-es csehszlovák gyártmányú frakciószedő automata berendezés segítségével végeztük. A gél elkészítéséhez 40 g polimert duzzasztottunk 24 órán át 200 cm^3 desztillált vízben állandó keverés mellett. Az így elkészített gélt betöltöttük az oszlopba, közben a rendszeren állandó egyenletes 30 $\text{cm}^3/\text{óra}$ sebességgel desztillált vizet áramoltattunk át. Miután a gél térfogata többé már nem mutatott változást, az oszlopot ugyanilyen sebességgel pontos pH-ra beállított glicin, ill. NaOH eluens oldattal átöblítettük. Ezután a vizsgálandó huminsav mintából néhány mg mennyiséget 5 cm^3 eluens oldatban feloldottunk és az oszlopra felöntöttük, majd beindítva a frakciószedő automatát 30 $\text{cm}^3/\text{óra}$ sebességgel 10 órán keresztül 10–10 cm^3 frakciókat szedtünk.

Az egyes frakciókat Zeiss-Spekol spektrofotométerrel vizsgáltuk, mérve azok ($\lambda = 450 \text{ nm}$) extinkcióit, amelyekből a már előzőleg meghatározott kalibrációs görbék alapján kiszámítottuk a megfelelő humuszanyag koncentráció-értékeket. Az így kapott koncentrációkat az eluációs térfogat függvényében ábrázolva megszerkesztettük az eloszlási görbéket.

A szükséges fajsúlymeghatározásokat piknometrikus módszerrel végeztük el. Liofilizált, valamint porminták esetében pasztillázó készülékben 10 mm vákuumban 910 kg/cm^2 nyomás alatt pasztillát préseltünk, melyet mérés előtt 1 napig exsikkátorban foszfor-pentoxid felett szárítottunk.

Oldékonyságmérés a maradék szilárd fázis mosása, szárítása és visszamérése alapján történt.

A vizsgálati eredmények értékelése

A humuszanyagoknak híg ásványi savakban és alkáliákban, valamint poláris szerves oldószerekben történő oldékonysága alapján — a növekvő molekulásúlynak megfelelően — általában a következő frakcióit különböztetik meg: fulvósavak, hymatomelánsavak, barna és szürke huminsavak, végül az oldhatatlan huminok. Az 1. táblázat tartalmazza a keszthelyi síkláptőzeg humuszanyagainak molekulásúly értékeit — állandó hidrogénion koncentráció mellett —, melyet szedimentációs egyensúlyi módszerrel határoztunk meg.

Látható, hogy az irodalmi adatokkal összhangban, az oldékonyság csökkenésével a fulvósavaktól a huminsavak felé haladva valóban nő a molekulásúly. A kétféle barna huminsav, a proteo- és a pirohuminsav közül a proteo-huminsav fehérjetartalma miatt nagyobb molekulásúlyú, mint a pirohuminsav. Ha a fehérjetartalmat ásványi savas hidrolízissel eltávolítjuk, a kisebb molekulásúlyú hidrolizált, de egyben degradált huminsavhoz jutunk el. Megjegyezzük még, hogy az extrahált és a fermentációs hymatomelánsavak molekulásúly alapján is különböző termékeknek adódtak (lásd [20]).

Ezután megvizsgáltuk, hogy savas oldatban, állandó hidrogénion koncentráció mellett *időben* hogyan változik a molekulásúly (2. táblázat). Látható, hogy a barna tőzeg huminsavaknál az anyag előállításától számított kb. 3 hétig

1. táblázat

Tőzeg humuszanyagok fizikai jellemzői és összetétele
(pH = 2,7; T = 298 °K; t = 1 hét)

(1) Tulajdonság	(2) Fulvósav	(3) Hymatomelánsav		(4) Barna huminsavak				(5) Szűrke huminsavak
		Extrahált	Ferm.	Proteo-	Piro-	Hidr-	Piro- ammon	
\bar{M}	640	800	1100	3700	3100	1100	2200	> 10000
a) Fajsúly g/cm ³	1,58	1,57	1,56	1,43	1,54	1,49	1,53	1,6
b) Hamu %	1,43	1,97	1,22	1,1	0,8	4,6	2,3	31,1
Fe % [*]	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-1}	10^{-5}	10^{-1}
C %	38,0	52,2	43,5	49,4	47,5	48,8	51,5	32,2
H %	5,6	5,8	4,4	4,8	4,0	4,5	3,9	4,3
N %	0	2,1	2,5	2,4	1,8	1,8	3,5	3,2
S %	3,0	ny**	0,5	2,1	1,6	1,9	2,2	ny.
Cl %	ny.	ny.	ny.	ny.	ny.	1,6	0,9	ny.
O %	52,0	40	47	40,8	45,0	36,8	35,8	31,2

* A többi átmeneti fémszennyezés az emissziós spektroszkópiai vizsgálatok szerint $10^{-30}\%$ nagyságrendű [20].

** Nyomokban.

nem észlelhető változás, de 8 hét múlva már mérhető a lassú aggregáció okozta mólsúlynövekedés, és 80 nap múlva a molekulásúly majdnem háromszorosára növekszik.

A 80. nap után kapott aggregátum a pH növelésével dezaggregálódik, peptizál (3. táblázat). Összhangban van ez a tény az irodalmi megállapításokkal,

2. táblázat

Tőzeg barna huminsavak molekulásúlyának
változása az idő függvényében
(pH = 2,7; T = 298 °K)

(1) Idő napokban	(2) \bar{M} Barna piro-huminsav	(3) \bar{M} Barna proteo-huminsav
0	3100	3300
23	3100	3400
56	4500	5000
80	8780	8000

hogy a humuszanyagok molekulásúlya valóban igen jelentősen változik a hidrogénion koncentrációval.

A különböző korú mintákból, mint tőzeg, lignit, és barnaszénből származó barna huminsavak molekulásúlyának változása állandó hidrogénion koncentrációnál (négy pH értéken) a 4. táblázatban látható.

A 4. táblázat molekulásúly értékeiből látható, hogy általában a minta korával nő a mintából nyert huminsavak molekulásúlya is, de ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy közepes szénültségi fokú lignit mintá-

ból nyert huminsavaknak a pH növekedésével igen nagymértékű dezaggregációja következik be. Ez a változás az idősebb korú szénültebb mintánál kisebb mértékű. Az első minta, amelyet a barna szénhuminsavaknál lényegesen fiatalabb korú síkláp tőzegeből nyertünk, pH = 5,0–6,5 intervallumban aránylag csekély változást mutat. Ezek az eredmények arra engednek következtetni, hogy a humuszanyagok kolloid struktúrájának kialakulásánál nemcsak azzal kell számolnunk, hogy milyen korú mintából történt az extrakció, hanem azzal is, hogy milyen egyéb komplex változások mentek végbe a szénülés folyamán,

3. táblázat

Tőzeg barna piro-huminsavak molekulásúlyának változása a pH függvényében
(T = 298 °K; t = 80 nap)

pH	2,70	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00
\bar{M}	8780	4450	4100	3900	3600	3530	3100	2700

l. mikrobiológiai és geokémiai átalakulás. Ugyancsak figyelembe kell venni azt is, hogy az egyes molekula-aggregátumokat összetartó erők mellett szerepet játszhatnak a kellően el nem távolított szennyezések is (pl. fémnyomok, bitumen, stb.), amelyek a dezaggregációt gátolják. Erre utal pl. a szénhuminsav

4. táblázat

A különböző korú minták molekulásúlyának változása néhány pH értéken
(T = 298 °K; t = 80 nap)

(1) Barna huminsav minta	(2) Hamu %	pH			
		5,0	5,5	6,0	6,5
a) Keszthelyi tőzeg	0,8	4450	4100	3900	3600
b) Ecsédi lignit	0,9	7650	5610	3340	2150
c) Tatabányai barnaszén	1,0	8350	7900	7200	5300

minták többé-kevésbé lipofil karaktere, vagy a nagyobb hamutartalμού preparátumok gyakran nagy molekulásúlya is.

Az 5. táblázatban a lignithuminsavaknak a szedimentációs (*s*) és diffúzió állandó (*o*), valamint három különböző módszerrel meghatározott átlagmoleku-

5. táblázat

Az ecsédi lignit huminsav-minta molekulásúlyának és néhány morfológiai paraméterének változása a pH függvényében
(T = 298 °K, t = 1 hét)

pH	5,0	5,5	6,0	6,5
$S \cdot 10^{-13}$	2,16	1,95	1,62	1,35
$D \cdot 10^{-6}$	3,14	3,75	4,35	5,72
\bar{M} (Archibald)	6250	4860	3120	2300
\bar{M} (Szed. egyens.)	7650	5610	3340	2150
\bar{M} (Szed. seb.)	6170	4800	3350	2400
<i>r</i> (Å)	60	45	39	27
f/f_0	1,25	1,17	1,1	1,05

lászúly (\bar{M}), a részecskeméret (*r*) és a súrlódási tényezők arányának (f/f_0) értékei láthatóak. Amint ez az 5. táblázatból kitűnik, a szedimentáció állandó a pH értékének növekedésével csökken. Ugyanezt a lefutást mutatják az átlagmolekulásúly és a részecskeméret értékei is. Ezzel szemben a diffúzió állandó a várakozásnak megfelelően arányosan növekszik a pH értékének növekedése

során. Ezek az eredmények összhangban vannak az elméleti megfontolásokkal, melyek szerint kisebb pH értékeknél a molekula aggregáltabb, növekvő pH értékénél egyre inkább peptizálódik a molekula, csökken a részecskesúly és a részecskesugár.

A molekula alakjára jellemző formafaktor az f/f_0 arány is az előzőeket támasztja alá, ugyanis kisebb pH értéknél, ahol a molekulák viszonylag na-

6. táblázat

Tőzeg barna huminsavak molekulásúlyának változása háromértékű fémionok koncentrációjának függvényében

(pH = 2,7; T = 298 °K; t = 1 hét + 2 nap)

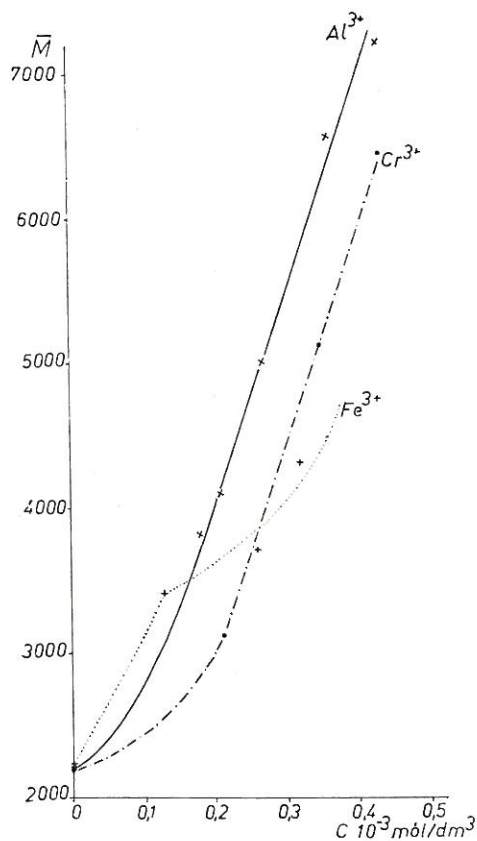
(1) Elektrolit	(2) Elektrolit konc. 10 ⁻³ mol/dm ³	\bar{M}
—	0,00	2200 (piro- huminsav)
AlCl ₃	0,21	4100
	0,27	5000
	0,36	6550
	0,43	7200
	0,47	kicsapódik
CrCl ₃	0,21	3100
	0,35	5100
	0,43	6450
	0,48	8000
	0,51	kicsapódik
FeCl ₃	0,13	3400
	0,26	3700
	0,32	4300
	0,50	kicsapódik
	0,00	3300 (proteo- huminsav)
AlCl ₃	0,18	3800
	0,30	4350
	0,35	4750
	0,39	5100
	0,47	kicsapódik
CrCl ₃	0,12	4000
	0,25	4600
	0,32	5200
	0,39	5300
	0,46	kicsapódik

gyobb aggregátumokat képeznek, valószínűbb egy aszimmetrikus molekulaforma. Ez az érték pH = 5-nél 1,25, ami azt jelenti, hogy a vizsgált minták közül ez a forma tér el legjobban a gömbalaktól. Ez az arány nagyobb pH értékeknél egyre inkább csökken és a 6,5 pH értéknél már majdnem teljesen gömbalakú a molekula. Ha figyelembe vesszük a SIMHA által bevezetett formulát [37], akkor az 1,25-ös formafaktor értékének 5-ös, az 1,05-ös értéknek 2-es tengelyarány felelne meg. Itt a molekula aggregátumok már megszűnőben vannak, a részecskesugár is kb. a felére csökken.

A molekulásúly meghatározási módszerek közül kissé kiugró értéket, de teljesen párhuzamos lefutást mutatnak a szedimentációs egyensúly mérése alapján kapott átlagmolekulásúly értékek. Ezek a kissé kiugró értékek abból adódnak, hogy a meghatározás során szükséges a diffúzió állandó grafikus extrapolálását elvégezni, ez azonban csak bizonyos, kisebb koncentráció intervallumokban ad pontosabb értéket, nagyobb koncentráció értékeknél nagyobb hibalehetőségek adódhatnak.

Az elvégzett vizsgálatok és eredmények alapján egyértelműen megállapítható, hogy a pH változása döntő jelentőséggel bír a huminsavak szempontjából. A kisebb pH értékeknél nagyobb *molekulaaggregátumok* szerepelnek az oldatban, nagyobb pH értékeknél a peptizáció következtében ezek az aggregátumok szétesnek kisebbekre.

Természetesen nem minden részecske aggregálódik, csak egy hányaduk, mivel nagyobb valószínűséggel hoznak létre a H^+ -ionok (ill. a fémionok) nem híd kötések, mint a részecskék közti kapcsolatot. Így a mért \bar{M} lassú, folyamatos változást mutat a H^+ (ill. fémion) koncentráció függvényében. Ezt a feltevést bizonyítják a szedimentáció és diffúzió állandók, valamint az átlagmolekulásúly, a részecskesugár és a formafaktor értékei. Az 5. táblázatban említett mintánál igen fontos lenne annak tisztázása, hogy $pH \sim 5$ alatti, ill. $pH \sim 6,5$ feletti tartományokban az aggregáció, ill. dezaggregáció milyen mértékű. Ennek megállapítására a szedimentációs módszerek alkalmazhatóságát tovább kellene bővíteni, ugyanis a kisebb pH értékeknél gyakran már olyan nagyméretű aggregátumok vannak jelen az oldatban, hogy a rendszer igen gyorsan szedimentál és a szedimentáció sebessége a jelenleg alkalmazott körülmények között nehezen mérhető. Nagyobb pH értékeknél viszont a kolloid diszperz rendszer homogénné, amikroszkópos jellegűvé kezd válni, ahol a részecskék molekuláris eloszlása nem teszi lehetővé a szedimentáció sebesség kimérését. Igen hosszú ideig tartó, igen nagy fordulatszámú szedimentációs meghatározás adna itt csak felvilágosítást az ülepedési sajátosságokat, a kolloid struktúrát illetően.



I. ábra

Három értékű fémionokkal dotált tőzeg barna piroammonhuminsavak vizes oldatban ($pH = 2,7$) ultracentrifugával mért átlagmolekulásúlyának (\bar{M}) változása a fémionkoncentráció (c) függvényében. Vízszintes tengely: fémionkoncentráció, 10^{-3} mol/dm^3 .

Függőleges tengely: átlagmolekulásúly

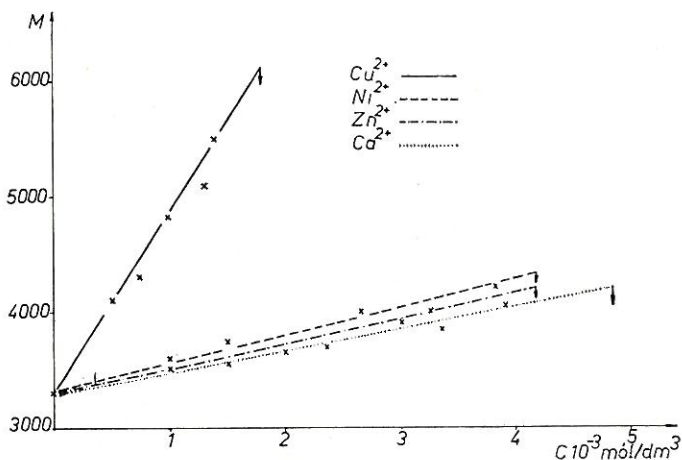
7. táblázat

Tőzeg barna huminsavak molekulásúlyának változása kétértékű 3d-átmeneti fémion elektrolit koncentráció függvényében
(pH = 2,7; T = 298 °K; t = 1 hét + 2 nap)

(1) Elektrolit	(2) Elektrolit konc. 10 ⁻² mol/dm ³	\bar{M}
—	0,00	2200 (piro-ammon huminsav)
CuCl ₂	0,35	3100
	0,50	3400
	0,75	5700
	0,82	6700
	0,90	a) kicsapódik
FeCl ₂	1,18	3800
	1,50	4000
	1,66	4000
	1,94	a) kicsapódik
Co(ClO ₄) ₂	0,90	3000
	2,10	4000
	2,85	4700
	3,66	a) kicsapódik
NiSO ₄	0,75	2850
	1,49	3500
	2,50	4300
	3,44	5100
ZnCl ₂	3,81	a) kicsapódik
	1,02	2450
	1,74	3050
	2,40	3870
	3,28	4950
MnCl ₂	3,81	a) kicsapódik
	1,00	2750
	2,15	3200
	3,18	3700
	4,17	4300
—	4,50	a) kicsapódik
—	0,00	3300 (proteo-huminsav)
CuCl ₂	0,50	4100
	0,75	4300
	1,00	4800
	1,30	5100
	1,40	5500
NiSO ₄	1,80	a) kicsapódik
	1,00	3600
	1,50	3750
	3,00	3900
ZnCl ₂	3,82	4200
	4,18	a) kicsapódik
	1,00	3500
	2,00	3650
	2,65	4000
MnCl ₂	3,26	4000
	4,18	a) kicsapódik
	1,30	3300
	2,35	3350
	4,00	3500
—	5,45	3600
—	5,75	a) kicsapódik

A különböző kationok, a hidrogénionhoz hasonlóan elsősorban pozitív töltésük miatt több-kevesebb aggregáló hatást gyakorolnak a negatív töltésű humuszanyagok kolloid részecskéire. Az aggregáló hatás függ az ionok természetétől, töltésétől, sugarától, tehát a kation polarizációs sajátosságaitól. Vizes oldatban — ahol a mérések történtek — természetesen a hidratált ion paramétereit kell figyelembe venni.

A talajtani szempontból fontos kationok közül a várakozásnak megfelelően a háromértékű ionok, mint az alumínium-, és vasionok ezen kívül a króm (III)-ionok okoznak legnagyobb mértékű aggregációt (6. táblázat).



2. ábra

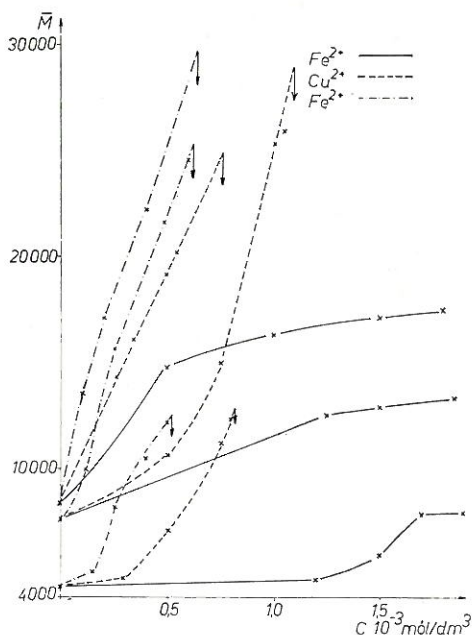
Kétértékű fémionokkal dotált tőzeg barna proteo-huminsavak vizes oldatban (pH = 2,7) ultracentrifugával mért átlagmolekulásúlyának (\bar{M}) változása a fémionkoncentráció (c) függvényében. Vízszintes tengely: fémionkoncentráció, 10^{-3} mól/dm³. Függőleges tengely: átlagmolekulásúly

Addig, míg az alumínium-(III)- és króm(III)-ionok koncentrációjának növekedése nagymértékű, közel párhuzamos molekulásúly növekedéséhez vezet, a vas(III)-ionok hatása szigmoid alakú görbét eredményez (1. ábra). Utóbbinál az aggregáció mellett figyelembe kell venni, hogy a huminsavak redukáló hatására vas(II)-ionok keletkeznek és ezek részben vegyes vas(II)-, vas(III)-humátok létrejöttét eredményezik (lásd. Biopolimer-fém komplex rendszerek IV. részt).

A kétértékű átmeneti fém kationok aggregáló hatása (lásd a 7. táblázatot) a réz(II) > vas(II) ~ kobalt(II) ~ nikkell(II) > cink(II) > mangán(II) sorrendnek megfelelően csökken és ez közelítőleg a huminsav-fémkomplexek stabilitási állandó sorrendje is (lásd Biopolimer-fém komplex rendszerek V. részt). Amint a 2. ábrából is látható, általában (a cink(II) és a vas(II) kivételével) a kétértékű kationok koncentrációjának a növekedésével közelítőleg *lineáris* molekulásúly növekedés figyelhető meg.

A kétértékű alkáliföldfém ionok közül talajtani szempontból fontos kalcium és magnéziumionok hatását vizsgáltuk meg (8. táblázat). A 8. táblázatból látható, hogy addig, míg a kalciumionok a kétértékű átmeneti fémionokhoz

hasonló aggregációt, lineáris molekulásúly emelkedést okoznak (lásd 2. ábra), addig a magnéziumionok nem eredményeznek aggregációt. Hasonló jelenség észlelhető az Mg^{2+} és az agyagásványok esetén is. A jelenség valószínűleg a hidratált magnéziumion nagy méretével ($r = 0,428$ nm), és így gyenge polarizáló hatásával értelmezhető (l. a liotróp sorban elfoglalt helyet).



3. ábra

Két- és háromértékű fémionokkal dotált keszthelyi tőzeg barna piro-huminsav ($\bar{M} = 4450$), eszédi lignit proteo-huminsav ($\bar{M} = 7650$) és tatabányai barna szén huminsavak ($\bar{M} = 8350$) vizes oldatában ($pH = 5$) ultracentrifugával mért átlagmolekulásúlyának (\bar{M}) változása a fémionkoncentráció (c) függvényében. Vízszintes tengely: fémionkoncentráció, 10^{-3} mól/dm³. Függőleges tengely: átlagmolekulásúly

a Cu^{2+} és Al^{3+} ionoknál, amelyek mindkét minta esetén kb. háromszoros molekulásúly növekedést okoznak, az aggregációhoz szükséges elektrolit mennyisége azonban a tatabányai barnaszén huminsav esetén egy nagyságrenddel kisebb. Ennek oka az utóbbi kisebb összsvai kapacitása.

A gélszűrési vizsgálatokat az előzőekben említett két huminsav mintán és a keszthelyi tőzeg-fémhumátok mintáin végeztük el. A vizsgálatok eredményei a 4–10. ábrákon láthatók.

A vizsgálandó huminsav mintáinkon, valamint a különböző elektroliatokkal előállított fémhumátokon gélszűrési frakcionálást végeztünk annak eldöntésére, hogy az egyes minták mennyire egységesek. Ez a módszer alkalmas arra, hogy más módszerrel (pl. ultracentrifugálással) gyakorlatilag monodisz-

Ha a különböző korú mintákból nyert huminsavak molekulásúlyára különböző fémionok koncentrációjának a hatását vizsgáljuk meg — állandó hidrogénion koncentráció mellett —, akkor az előzőekben hasonló összefüggések állapíthatók meg (3. ábra). Megjegyezzük, hogy azért dolgoztunk $pH = 5$ értéknél, mivel a lignit és a barnaszén huminsavak ennél kisebb pH értéknél már az aggregáció miatt olyan gyorsan szedimentálnak, hogy a mérések nehézségekbe ütköznek.

Gélszűrési vizsgálatok

Gélszűrési vizsgálatokhoz két jól definiált huminsav frakciót állítottunk elő. A kisebb molekulásúlyú fermentációs tőzeg barna huminsavból 1100-as átlagmolekulásúlyú, a tatabányai barnaszén huminsavból 4000-es átlagmolekulásúlyú frakciót használtunk fel a gélszűréssel vizsgálendő fémhumátok előállítására.

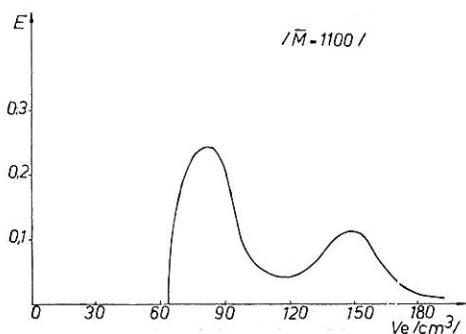
A 9. táblázatból ismét kitűnik, hogy a legintenzívebb aggregáló hatást a háromértékű ionok és a réz(II)-ion fejt ki. A kétértékű ionok közül a Co^{2+} és Fe^{2+} hatása mérsékelt, míg az Mg^{2+} ionok igen kismértékű aggregációt, ill. dezaggregációt idéznek elő. A 9. táblázatból látható, hogy

8. táblázat
 Tőzeg barna huminsavak molekulásúlyának
 változása az alkáli földfémionok
 koncentrációjának függvényében
 (pH = 2,7; T = 298 °K; t = 1 hét + 2 nap)

(1) Elektrolit	(2) Elektrolit konc. 10 ⁻³ mól/dm ³	\bar{M}
—	0	2200 (piro- ammon-hu- minsav)
CaCl ₂	0,35	2950
	0,76	3700
	1,50	4500
	1,41	6000
Mg(ClO ₄) ₂	1,63	a) kicsapódik
	3,6	2100
	5,0	2000
	9,0	a) kicsapódik
—	0	3300 (proteo- huminsav)
CaCl ₂	1,50	3550
	2,35	3700
	3,35	3850
	3,92	4050
	4,87	a) kicsapódik
—	0	3700 (proteo- huminsav)
Mg(ClO ₄) ₂	10	3700
	14	3600
	16	a) kicsapódik

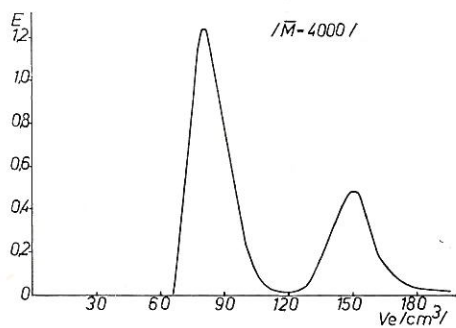
perznek talált anyagok molekulásúly szerinti eloszlását igen finom felbontásban értékelhetővé tegye.

A 4. ábrán látható a keszthelyi fermentációs tőzeg-barna-huminsav, ill. hymatomelánsav látható abszorpciós spektrumának ($\lambda = 450$ nm) extinkciós



4. ábra

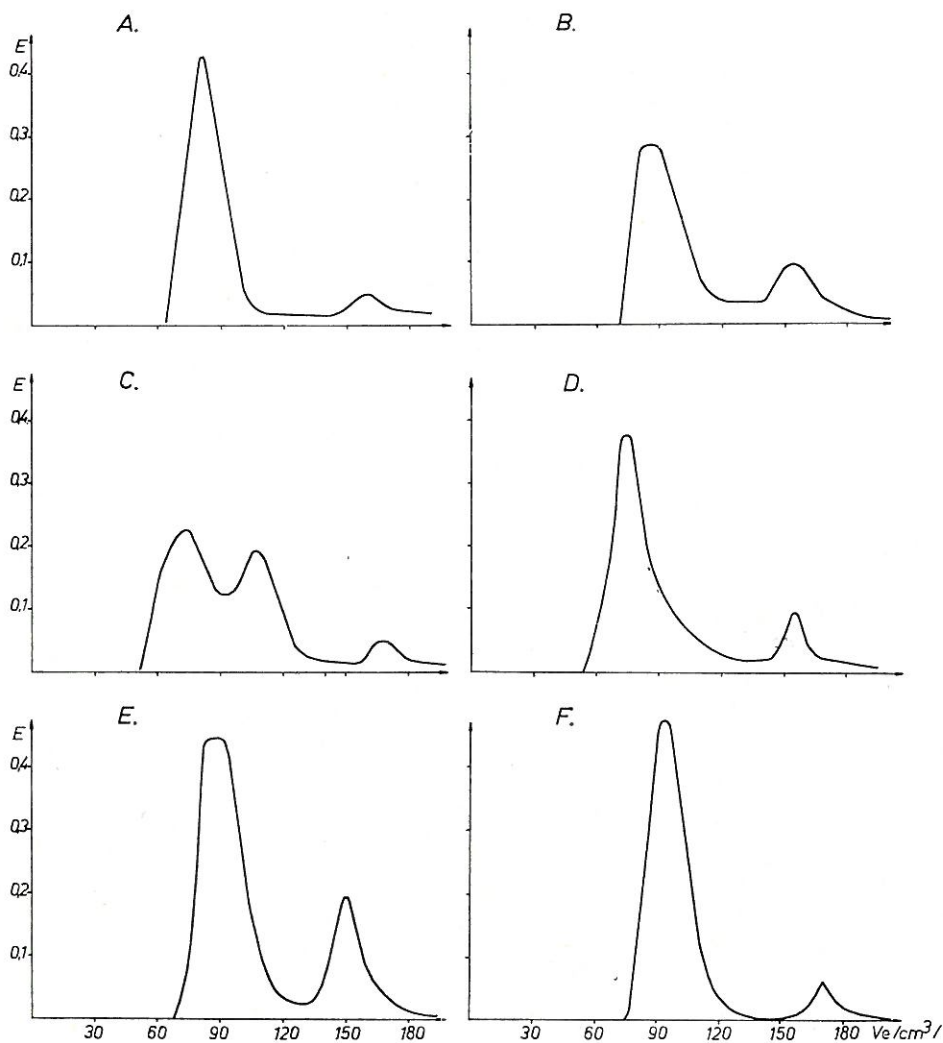
Keszthelyi fermentációs tőzeg hymatomelánsav látható abszorpciós spektrumának ($\lambda = 450$ nm) extinkciós koefficiense (E) segítségével mért molekulásúly szerinti eloszlási görbe az elúciós térfogat (V_e) függvényében



5. ábra

Tatabányai barnaszén huminsav látható abszorpciós spektrumának ($\lambda = 450$ nm) extinkciós koefficiense (E) segítségével mért molekulásúly szerinti eloszlási görbe az elúciós térfogat (V_e) függvényében

koefficiense (E) segítségével mért molekulásúly eloszlásának görbéje, az elúciós térfogat (V_e) függvényében. Az ábrából látható, hogy ez a minta nem egységes, az anyag zömét, kb. 70%-át egy nagyobb molekulásúlyú frakció, míg kb. 30%-át egy kisebb molekulásúlyú frakció alkotja. Feltehető, hogy a fermentáció során a huminsavval együtt nagyobb mennyiségben hymatomelánsavak is képződhetnek. Erre utal az ultracentrifugával meghatározott kis átlagmolekulásúly (1100) értéke is. Hasonló eloszlási görbét láthatunk az 5. ábrán is,



6. ábra

Fémionokkal dotált keszthelyi fermentációs tözeg hymatomelánsav látható abszorpciós spektrumának ($\lambda = 450$ nm) extinkciós koefficiense (E) segítségével mért molekulásúly szerinti eloszlási görbe az elúciós térfogat (V_e) függvényében. A) Réz(II)-ionnal dotált; B) Kobalt(II)-ionnal dotált; C) Vas(II)-ionnal dotált; D) Magnézium(II)-ionnal dotált; E) Vas(III)-ionnal dotált és F) Alumínium(III)-ionnal dotált

amely a tatabányai barnakőszénből extrahált huminsav eloszlási görbéje. Ez az eloszlási görbe a keszthelyi fermentációs tőzeg-barnahuminsav eloszlási görbétől abban különbözik, hogy itt a két frakció egymástól teljesen elkülönül és az egyes frakciók is egységesebbek, amit a keskeny eloszlási görbék is igazolnak. Ennél a mintánál a kisebb molekulásúlyú frakció feltehetően kisebb molekulásúlyú barnahuminsavakból áll, amely valószínűleg a lúgos feltárás során peptizálódott termék. A 6A). ábra a keszthelyi tőzeg humin-

9. táblázat

A fémhumátok molekulásúly-értékei a koagulálást megelőző maximális elektrolit koncentráció esetén 298°K-on

(1) Elektrolit	(2) Keszthelyi fermentációs tőzeg huminsav M = 1100 pH = 5		(3) Tatabányai barnakőszén huminsav M = 4000 pH = 5	
	(4) max. konc. 10 ⁻³ mól/dm ³	(5) \bar{M} fémhumát	(4) max. konc. 10 ⁻³ mól/dm ³	(5) \bar{M} fémhumát
	Cu ²⁺	5,6	3200	0,4
Co ²⁺	9,0	2300	1,7	8000
Fe ²⁺	9,8	2200	2,1	7800
Mg ²⁺	29,0	1000	7,5	4100
Fe ³⁺	1,6	3000	1,0	10000
Al ³⁺	4,5	4500	0,25	15000

savból CuCl₂ elektrolittal dotált réz(II)-humát eloszlási görbét ábrázolja. Az ábrából kitűnik, hogy az anyag gyakorlatilag monodiszperznek mondható, az eloszlási görbe egy jól definiált keskeny eloszlási görbét mutat, csak a végső eluátum tartalmazott igen enyhe színeződésű anyagot, amely feltehetően az alapoldatot szennyező fulvósavakból lecsapott rézfulvát.

A 6. ábrán a Co²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ és Al³⁺ ionok által létrehozott humátok eloszlási görbéi láthatóak. Az ábrákon különböző mértékű inhomogenitás tapasztalható, amelyek feltehetően egyrészt a különböző fémfulvát szennyeződések, másrészt a humusz fenolkarbonsav típusú szennyezések komplexei lehetnek. Az inhomogenitások mértéke igen jó összhangban van az egyes humát komplexek stabilitási állandóival.

A továbbiakban a gélszűrési módszert az egyes minták molekulásúlyának meghatározására kívánjuk felhasználni.

E helyen is köszönetet mondunk Mády Györgynek, a preparatív munkánál nyújtott hasznos segítségért, valamint Dr. Mezei Barnának, dr. Mészáros Zoltánnak és Bihari Istvánnak a Chinoin Gyógyszer és Vegyszeti Termékek Gyára vezetőségének, a témához nyújtott jelentős anyagi támogatásáért.

Összefoglalás

Vizsgálataink során különböző eredetű huminsav minták és fémhumátok molekulásúlyát és molekulásúly eloszlását határoztuk meg a pH és az elektrolit koncentráció függvényében ultracentrifugás és gélszűrési módszerrel.

1. A molekulásúly, a részecskesugár és a formafaktor értékei egyértelműen arra mutatnak, hogy kisebb pH értékeknél molekula-aggregátumok vannak jelen az oldatban, nagyobb pH értékeknél ezek az aggregátumok felbomlanak.

2. A különböző korú és eredetű huminsavak molekulásúlyának változása és eltérő viselkedése a pH függvényében is azt a tényt látszik igazolni, hogy a kolloid struktúra kialakulásának megítélésénél a minták kora mellett figyelembe kell venni mindazokat a körülményeket, amelyekben az anyag átalakulása során átment.

3. A háromértékű fémionok hatása a huminsavak molekulásúlyának növekedésére kisebb elektrolit-mennyiség esetén is jelentősebb, míg a kétértékű kationok hatására a molekulásúly általában *lineárisan* növekszik az előzőkhöz viszonyítva nagyobb elektrolit mennyiségnek adagolásakor. Kivételt képez a vizsgált ionok közül a magnéziumion, melynek hatása jelentős mennyiségű elektrolit adagolása esetén is csak jelentéktelen.

4. Az egyes minták polidiszperzitásának mértékét gélszűrési módszerrel vizsgáltuk és meghatároztuk azok molekulásúlyeloszlását az eluciósi térfogathoz viszonyítva. Az ábrákból megállapítható, hogy ezek a minták az anyagok fő frakciói mellett kisebb mennyiségű második frakciót is tartalmaznak.

I r o d a l o m

- [1] CAMERON, R. S. et al.: Calibration of gel permeation chromatography materials for use with humic acid. *J. Soil Sci.* **23**. 342—349. 1972.
- [2] DASTIDAR, S. G. & GHOSH, K.: Huminsavak adszorpciója levegő—víz és olaj—víz felületen. *Agrokémia és Talajtan.* **23**. 307—312. 1974.
- [3] DUCHAUFOR, PH. & JACQUIN, F.: Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. *Bul. Ecole Nat. Sup. Agron. Nancy.* **7**. (1) 3—24. 1966.
- [4] ELIAS, H. G.: Ultrazentrifugen Methoden. Beckmann Instruments GmbH. München. 1961.
- [5] FLAIG, W. & BEUTELSPACHER, H.: Zur Kenntnis der Huminsäuren. II. Mitt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Huminsäuren. *Z. Pflanznähr. Düng. Bodenk.* **52**. 1—21. 1951.
- [6] FLAIG, W. & BEUTELSPACHER, H.: Physikalische Chemie der Huminsäuren. *Landbouwk. Tijdschr.* **66**. 306—307. 1964.
- [7] FLAIG, W. & BEUTELSPACHER, H.: Investigations of humic acids with the analytical ultracentrifuge. In: *Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies.* 23—30. IAEA. Vienna. 1968.
- [8] FUCHS, W.: Analytical characteristics of coal. *Brennstoffchemie* **9**. 198—210. 1928.
- [9] GAMBLE, D. S., SCHNITZER, M. & HOFFMANN, I.: Cu²⁺-fulvic acid chelation equilibrium in 0,1 m KCl at 25,0 °C. *Canad. J. Chem.* **48**. 3197—3204. 1970.
- [10] GHOSH, K. & MUKHERJEE, S. K.: Hymatomelanic Acids as Polyelectrolytes. I. Viscosimetric and Osmometric Studies. *J. Appl. Polymer Sci.* **15**. 2073—2077. 1971.
- [11] GHOSH, K., et al.: Studies on Adsorption of Natural and Synthetic Hymatomelanic Acids at Air-Water and at Oil-Water Interfaces. *J. Polymer Sci. A-1* **9**. 20. 2503—2509. 1971.
- [12] GJESSING, E. T.: Use of „Sephadex” gel for the estimation of molecular weight of humic substances in natural water. *Nature* **208**. 1091—1092. 1965.
- [13] GJESSING, E. T.: Some factors effecting the stability of aquatic humus. *Vatten.* **135**. (2) 135—143. 1970.
- [14] GLASSEN, S., GEHM, R. & KERN, W.: Über Methyl substituierte Polyphenylene. *Makromol. Chem.* **7**. 46—61. 1951.
- [15] ISHIWATARI, R.: Molecular weight distribution of humic acids from lake and marine sediments. *Geochem. J.* **5**. 121—132. 1971.

- [16] JOHNSON, S. O. & KNOJEWYJ, W. S.: Preparation and purification of humic acid and its conductivity as a function of alkaline-acidic neutralization in aqueous medium. *Proc. N. Dak. Acad. Sci.* **20**. 180—187. 1966.
- [17] KHAN, U. S.: Distribution and characteristics of organic matter extracted from the black solonchek and black chernozemic soils of Alberta: The humic acid fraction. *Soil Sci.* **112**. 401—409. 1971; **114**. 73—74. 1972.
- [18] KHAN, S. U. & SCHNITZER, M.: Sephadex gel filtration of fulvic acid: the identification of major components in two low-molecular weight fractions. *Soil Sci.* **112**. 231—238. 1971.
- [19] LADD, J. N.: The extinction coefficients of soil humic acids fractionated by „Sephadex” gel filtration. *Soil Sci.* **107**. 303—306. 1969.
- [20] LAKATOS, B. et al.: Biopolymer-fém komplex rendszerek I. *Agrokémia és Talajtan* **23**. 505—522. 1974.
- [21] LINDQUIST, I.: Adsorption effects in gel filtration of humic acid. *Acta Chem. Scand.* **21**. 2564—2566. 1967.
- [22] LINDQUIST, I.: On the extraction and fractionation of humic acids. *Landbrukshögskolans Annaler* **34**. 377—389. 1968.
- [23] LINDQUIST, I.: A small angle X-Ray scattering study of sodium humate solutions. *Acta Chim. Scand.* **24**. 3068—3069. 1970.
- [24] LUNDQIST, K. & WESSLEN, B.: Gel filtration of lignin model compounds. *Acta Chem. Scand.* **25**. 1920—22. 1971.
- [25] MEHTA, N. C. et al.: Untersuchung über die Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen durch Gelfiltration an Sephadex. *Z. Pflernähr. Düng. Bodenk.* **102**. 128—137. 1963.
- [26] MISRA, M. et al.: Low-angle X-ray study of humic acids. *Technology* **5**. 306—307. 1968.
- [27] PIRET, E. L. et al.: Some physico-chemical properties of peat humic acids. *Sci. Proc. Roy. Dubl. Soc. Ser. A.* **1**. 69—79. 1960.
- [28] PLEVEN, J., SCHMELTZ, C. & RIGHI, D.: Méthode d'extraction et de fractionnement des composés humiques. *Bull. Assoc. Fr. Etude du Sol.* **15**. (6) 15—25. 1967.
- [29] POSNER, A. M.: Importance of electrolyte in the determination of molecular weights by Sephadex gel filtration, with especial reference to humic acid. *Nature.* **198**. 1161—3. 1963.
- [30] POSNER, A. M. & CREETH, J. M.: A study of humic acid by equilibrium ultracentrifugation. *J. Soil Sci.* **23**. 333—341. 1972.
- [31] RAHID, M. A. & KING, L. H.: Molecular weight distribution measurements on humic and fulvic acid fractions from marine clays on the Scotian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **33**. 147—151. 1969.
- [32] RASHID, M. A. & KING, L. H.: Chemical characteristic of fractionated humic acids associated with marine sediments. *Chem. Geol.* **7**. 37—43. 1971.
- [33] REBACHUK, N. M. & MAXIMOV, O. B.: Novije metodü issledovanyija guminovüh kislot. *Akad. Nauk. SSSR. Dalnyevasztoesnjü Naucsnjü. Centr. Vladivosztk.* 81—106. 1972.
- [34] SAMEC, M.: Zur Kenntnis der Huminsäuren. *Kolloid Z.* **51**. 96—100. 1930.
- [35] SCHNITZER, M. & SKINNER, S. I. M.: Gel filtration of fulvic acid, a soil humic compound. In: *Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies*. 41—55. IAEA. Vienna. 1968.
- [36] SEIDEL, H.: Kolloides Verhalten nativer Huminsäure-Sole. *Dissertation. Universität Göttingen.* 1966.
- [37] SIMHA, R.: The influence of molecular flexibility on the intrinsic viscosity, sedimentation and diffusion of high polymers. *J. Chem. Phys.* **13**. 188—194. 1945.
- [38] STEVENSON, F. J. & BUTLER, J. H. A.: Chemistry of humic acids and related pigments. In: *Organic Geochemistry*. Pergamon Press. New York. 1965.
- [39] SWIFT, R. S. & POSNER, A. M.: Gel chromatography of humic acid. *J. Soil Sci.* **22**. 237—249. 1971.
- [40] SWIFT, R. S., THORNTON, B. K. & POSNER, A. M.: Spectral characteristics of a humic acid fractionated with respect to molecular weight using an agar gel. *Soil Sci.* **110**. 93—99. 1970.
- [41] VISSER, S. A.: Electron microscopic and electron diffraction patterns of humic acids. *Soil Sci.* **96**. 353—356. 1963.
- [42] VISSER, S. A.: A physico-chemical study of the properties of humic acids and their changes during humification. *J. Soil Sci.* **15**. 202—219. 1964.
- [43] WELTE, R.: Über die Entstehung von Huminsäuren und Wege ihrer Reindarstellung. *Z. Pflernähr. Düng. Bodenk.* **101**. 105—139. 1952.

- [44] WERSHAW, R. L. & PINCKNEY, D. J.: Association and dissociation of a humic acid fraction as a function pH. U. S. Geol. Survey Res. **750-D**. 216—218. 1971.
- [45] ZIECHMANN, W. & ROCHUS, W.: Über Bildung und Eigenschaften von Huminstoffen. *Tonind.-Ztg.* **95**. 69—78. 1971.

Érkezett: 1974. február 1.

Biopolymer-Metal Complex Systems. II. Physical Properties of Humic Acid-Metal Complex Systems

S. SIPOS, É. SIPOS-KEDVES, I. DÉKÁNY, A. DEÉR, T. MEISEL and B. LAKATOS

„József Attila” University, Institute of Colloid Chemistry, Szeged; Teachers’ Training College, Institute of Chemistry, Szeged; Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest (Hungary)

Summary

The molecular weight distribution of humic acids and metal humates of different origin was determined as a function of pH and electrolyte concentration with analytical ultracentrifuge and gel filtration methods.

1. The values of the average molecular weight, the particle size and the form factors clearly indicate that in aqueous solutions of low pH-value molecule aggregates are present, and at higher pH-values they decompose.

2. The change in the molecular weight of humic acids of different origin and age and their different behaviour as a function of pH point to the fact that when the formation of colloid structure is considered not only the age of the samples but also all circumstances occurring during the transformation of the substances must be taken into consideration.

3. Trivalent metal ions increase the average molecular weight of different humic acids in a higher degree than the divalent metal ions. The values of average molecular weight increase in a linear way with the divalent metal ion concentration, except in the case of the magnesium ion as its influence is negligible even when adding larger quantities.

4. The degree of polydispersity in the single samples was investigated by the gel filtration method and the molecular weight distribution of these samples was determined as a function of the elution volume. The figures show that in these samples, smaller quantities of minor fractions were present, in addition to major fractions.

Table 1. Physical characteristics and composition of humus compounds in peat (pH = 2.7; $T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1$ week). (1) Property. a) Specific gravity, g/cm^3 ; b) Ash content, %; (2) Fulvic acid. (3) Hymatomelic acid: extracted, fermented. (4) Brown humic acids: proteo, pyro, hydrolysed, and pyroammon. (5) Grey humic acids. The other transition metal contaminations were of the order of 10^{-3} %, as determined by emission spectroscopy. (1) in traces.

Table 2. Changes in the molecular weight of peat brown humic acids as a function of time (pH = 2.7; $T = 298^\circ\text{K}$). (1) Time in days. (2) \bar{M} , Pyro brown humic acid. (3) \bar{M} , Proteo brown humic acid.

Table 3. Changes in the molecular weight of the brown pyrohumic peat acids as a function of the pH-value. ($T = 298^\circ\text{K}$; $t = 80$ days).

Table 4. Changes in the molecular weight of samples of different age at several pH-values ($T = 298^\circ\text{K}$; $t = 80$ days). (1) Brown humic acid. a) Peat from Keszthely; b) Peat from Ecséd; c) Peat from Tatabánya. (2) Ash content, %.

Table 5. Changes in the molecular weight and some morphologic parameters of humic acid from Ecséd-lignite as a function of the pH-value. ($T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1$ week).

Table 6. Changes in the molecular weight of peat brown humic acids as a function of trivalent metal ion concentration (pH = 2.7; $T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1$ week + 2 days). (1) Electrolyte. (2) Electrolyte concentration, 10^{-3} mol/dm³.

Table 7. Changes in the molecular weight of peat brown humic acids as a function of divalent 3rd transition metal ion concentration (pH = 2.7; $T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1$ week + 2 days). (1) Electrolyte. (2) Electrolyte concentration, 10^{-3} mol/dm³.

Table 8. Changes in the molecular weight of peat brown humic acids as a function of alkaline earth metal ion concentration ($\text{pH} = 2.7$; $T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1 \text{ week} + 2 \text{ days}$). (1) Electrolyte. (2) Electrolyte concentration, 10^{-3} mol/dm^3 .

Table 9. Values of the molecular weight of metal humates at the maximal electrolyte concentration preceding coagulation at 298°K . (1) Electrolyte. (2) Fermented peat humic acid from Keszthely. (3) Brown coal humic acid from Tatabánya. (4) Maximal concentration, 10^{-3} mol/dm^3 . (5) \bar{M} , metal humate.

Fig. 1. Changes in the average molecular weight (\bar{M})-determined in aqueous solutions ($\text{pH} = 2.7$) by the ultracentrifuge method — of brown peat pyroammon humic acids reacted with trivalent metal ions as a function of the metal ion concentration (c). Ordinate: Metal ion concentration, 10^{-3} mol/dm^3 . Abscissa: average molecular weight.

Fig. 2. Changes in the average molecular weight (\bar{M}) — determined in aqueous solutions ($\text{pH} = 2.7$) by the ultracentrifuge method — of brown peat proteo humic acids reacted with divalent metal ions as a function of the metal ion concentration (c). Ordinate: Metal ion concentration, 10^{-3} mol/dm^3 . Abscissa: average molecular weight.

Fig. 3. Changes in the average molecular weight (\bar{M}) — determined in aqueous solutions ($\text{pH} = 5$) by the ultracentrifuge method — of brown pyro-humic acid (peat, Keszthely, $\bar{M} = 4450$), of proteo-humic acid (lignite, Ecséd, $\bar{M} = 7650$), and of brown humic acids (brown coal, Tatabánya, $\bar{M} = 8350$) reacted with di- and trivalent metal ions as a function of metal ion concentration (c). Ordinate: metal ion concentration, 10^{-3} mol/dm^3 . Abscissa: Mean molecular weight.

Fig. 4. Distribution curve determined by the extinction coefficient (E) of the visible absorption spectrum ($\lambda = 450 \text{ nm}$) for the molecular weights of the fermented hymatomelic acid (peat, Keszthely) as a function of the elution volume (V_e).

Fig. 5. Distribution curve determined by the extinction coefficient (E) of the visible absorption spectrum ($\lambda = 450 \text{ nm}$) for the molecular weights of humic acid (brown coal, Tatabánya) as a function of the elution volume (V_e).

Fig. 6. Distribution curve determined by the extinction coefficient (E) of the visible absorption spectrum ($\lambda = 450 \text{ nm}$) for the molecular weights of hymatomelic acid from peat (Keszthely) fermented and treated with metal ions as a function of the elution volume (V_e). Treatments: A. Cu(II)-ions; B. Co(II)-ions; C. Fe(II)-ions; D. Mg(II)-ions. E. Fe(III)-ions; F. Al(III)-ions.

Biopolymer-Metall Komplex Systeme. II. Physikalische Eigenschaften der Huminsäure-Metall Komplex Systeme

S. SIPOS, É. SIPOS-KEDVES, I. DÉKÁNY, A. DEÉR, T. MEISEL und
B. LAKATOS

„József Attila” Universität, Lehrstuhl für Kolloidchemie, Szeged; Hochschule für Lehrerbildung, Lehrstuhl für Chemie, Szeged; Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest (Ungarn)

Zusammenfassung

Im Laufe der Versuche wurde das Molekulargewicht und die Verteilung des Molekulargewichtes von Huminsäuren und Metallhumaten verschiedener Herkunft als Funktion des pH-Wertes und der Elektrolytkonzentration mit Ultrazentrifugen- und Gelfiltrationsmethode bestimmt.

1. Die Werte des durchschnittlichen Molekulargewichts, des Teilchenradius und des Formenfaktors weisen alle eindeutig darauf hin, dass bei niedrigen pH-Werten in der wässrigen Lösung Molekülaggregate zugegen sind, die bei höheren pH-Werten zerfallen.

2. Die Veränderungen und das als Funktion des pH-Wertes auftretende abweichende Verhalten des Molekulargewichtes der Huminsäuren verschiedenen Alters und Herkunft weisen darauf hin, dass bei der Beurteilung des Zustandekommens der Kolloidstruktur nicht nur das Alter der Proben, sondern alle Umstände die während der Umbildung der Materie auftreten in Betracht gezogen werden müssen.

3. Als Einfluss von dreiwertigen Metallionen nimmt das durchschnittliche Molekulargewicht der Huminsäuren auch bei geringeren Elektrolytmengen in grösserem

Ausmass zu als bei zweiwertigen. Als Einfluss der zweiwertigen Metallionen steigt das durchschnittliche Molekulargewicht bei der Zugabe von grösseren Mengen Elektrolyt linear an. Das Magnesiumion bildet eine Ausnahme, da sein Einfluss auch bei der Zugabe grösserer Mengen Elektrolyts nur unbedeutend ist.

4. Das Ausmass der Polydispersität der einzelnen Proben wurde mit der Gelfiltrationsmethode untersucht und die Verteilung des Molekulargewichtes dieser Proben wurde als Funktion des Elutionsvolumens bestimmt. Aus den Abbildungen ist es ersichtlich, dass in diesen Proben neben den Hauptfraktionen in kleinerem Ausmass auch die zweiten Fraktionen der untersuchten Materie zugegen waren.

Tab. 1. Physikalische Kennwerte und Zusammensetzung der Humusstoffe im Torf ($\text{pH} = 2,7$; $T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1$ Woche). (1) Eigenschaft. a) Spezifisches Gewicht, g/cm^3 . b) Aschengehalt, %. (2) Fulvosäure. (3) Hymatomelansäure: extrahiert, fermentiert. (4) Braune Huminsäuren: Proteo-, Pyro-, hydrolysierte und Pyroammonsäure. (5) Graue Huminsäuren.* Die übrigen zeitweiligen Metallverunreinigungen lagen an Hand von emissions-spektroskopischen Untersuchungen in der Grössenordnung bei 10^{-3} %.* * in Spuren.

Tab. 2. Änderungen im Molekulargewicht der braunen Torfhuminsäuren als Funktion der Zeit. ($\text{pH} = 2,7$; $T = 298^\circ\text{K}$). (1) Zeit in Tagen. (2) \bar{M} braune Pyrohuminsäure. (3) \bar{M} , braune Proteohuminsäure.

Tab. 3. Änderungen im Molekulargewicht der braunen Pyrohuminsäuren des Torfes als Funktion des pH-Wertes. ($T = 298^\circ\text{K}$; $t = 80$ Tage).

Tab. 4. Änderungen im Molekulargewicht von Proben verschiedenen Alters bei einigen pH-Werten ($T = 298^\circ\text{K}$; $t = 80$ Tage). (1) Braune Huminsäure. a) Torf aus Keszthely; b) Lignit aus Ecséd; c) Braunkohle aus Tatabánya. (2) Aschengehalt, %.

Tab. 5. Änderungen des Molekulargewichtes und einiger morphologischer Parameter der aus Lignit aus Ecséd stammenden Huminsäureprobe als Funktion des pH-Wertes. ($T = 298^\circ\text{K}$, $t = 1$ Woche).

Tab. 6. Änderungen im Molekulargewicht der braunen Huminsäuren des Torfes als Funktion der Konzentration der dreiwertigen Metallionen ($\text{pH} = 2,7$; $T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1$ Woche + 2 Tage) (1) Elektrolyt. (2) Elektrolytkonzentration, 10^{-3} mol/dm³.

Tab. 7. Änderungen im Molekulargewicht der braunen Huminsäuren des Torfes als Funktion der Elektrolytkonzentration der zweiwertigen Metallionen mit 3d-Übergangselektronen ($\text{pH} = 2,7$; $T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1$ Woche + 2 Tage). (1) Elektrolyt. (2) Elektrolytkonzentration, 10^{-3} mol/dm³.

Tab. 8. Änderungen im Molekulargewicht der braunen Huminsäuren des Torfes als Funktion der Konzentration der Erdalkalimetallionen ($\text{pH} = 2,7$; $T = 298^\circ\text{K}$; $t = 1$ Woche + 2 Tage). (1) Elektrolyt. (2) Elektrolytkonzentration, 10^{-3} mol/dm³.

Tab. 9. Molekulargewichtswerte der Metallhumate bei der vor der Koagulation vorhandenen maximalen Elektrolytkonzentration bei 298°K . (1) Elektrolyt. (2) Fermentierte Torfhuminsäure aus Keszthely. (3) Huminsäure der Braunkohle aus Tatabánya. (4) Maximale Konzentration, 10^{-3} mol/dm³. (5) \bar{M} Metallhumat.

Abb. 1. Änderung des mit Ultrazentrifuge in wässriger Lösung ($\text{pH} = 2,7$) bestimmten durchschnittlichen Molekulargewichtes (\bar{M}) der mit dreiwertigen Metallionen reagierten braunen Pyroammonhuminsäuren des Torfes als Funktion der Metallionenkonzentration (c). Ordinate: Metallionenkonzentration, 10^{-3} mol/dm³. Abszisse: durchschnittliches Molekulargewicht.

Abb. 2. Änderung des mit Ultrazentrifuge in wässriger Lösung ($\text{pH} = 2,7$) bestimmten durchschnittlichen Molekulargewichtes (\bar{M}) der mit zweiwertigen Metallionen reagierten braunen Proteohuminsäuren des Torfes als Funktion der Metallionenkonzentration (c). Ordinate: Metallionenkonzentration, 10^{-3} mol/dm³. Abszisse: durchschnittliches Molekulargewicht.

Abb. 3. Änderung des mit Ultrazentrifuge in wässriger Lösung ($\text{pH} = 5$) bestimmten durchschnittlichen Molekulargewichtes (\bar{M}) der mit zwei- und dreiwertigen Metallionen reagierten braunen Pyrohuminsäure (Torf, Keszthely, $\bar{M} = 4450$), Proteohuminsäure (Lignit, Ecséd, $\bar{M} = 7650$) und Huminsäuren (Braunkohle, Tatabánya, $\bar{M} = 8350$) als Funktion der Metallionenkonzentration (c). Ordinate: Metallionenkonzentration, 10^{-3} mol/dm³. Abszisse: durchschnittliches Molekulargewicht.

Abb. 4. Molekulargewichtverteilungskurve der fermentierten Hymatomelansäure (Torf, Keszthely) bestimmt mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten (E) des sichtbaren Absorptionsspektrums ($\lambda = 450$ nm) als Funktion des Elutionsvolumens (V_e).

Abb. 5. Molekulargewichtverteilungskurve der Huminsäure (Braunkohle, Tatabánya) bestimmt mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten (E) des sichtbaren Absorptionsspektrums ($\lambda = 450$ nm) als Funktion des Elutionsvolumens (V_e).

Abb. 6. Molekulargewichtverteilungskurve der Hymatomelansäure des fermentierten und mit Metallionen behandelten Torfes (Keszthely) bestimmt mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten (E) des sichtbaren Absorptionsspektrums ($\lambda = 450$ nm) als Funktion des Elutionsvolumens (V_e). Behandelt mit: A) Cu(II)-Ionen; B) Co(II)-Ionen; C) Fe(II)-Ionen; D) Mg(II)-Ionen E) Fe(III)-Ionen; F) Al(III)-Ionen.

Комплексные системы металлических биополимеров II. Физические свойства гуминовых веществ и образованных металлами систем

Ш. ШИПОШ, Е. ШИПОШ-КЕДВЕШ, И. ДЕКАНЬ, А. ДЕЕР,
Т. МЕЙЗЕЛ и Б. ЛАКАТОШ

Университет им. А. Иोजефа Кафедра коллоидной химии, г. Сегед; Педагогический институт, кафедра химии, г. Сегед; Центральный научно-исследовательский институт химии В. А. Н., Будапешт (Венгрия)

Резюме

В ходе опыта определили молекулярный вес и его распределение для гуминовых кислот различного происхождения и металлических гуматов в зависимости от рН и концентрации электролитов. Определение вели методом ультрацентрифугирования и фильтрации геля.

1. Молекулярный вес, радиус частичек, их формы — все это указывает на то, что в растворе при более низких значениях рН имеются молекулы-агрегаты, при более высоких рН эти агрегаты распадаются.

2. Изменение молекулярного веса и разное поведение гуминовых кислот различного возраста и происхождения в зависимости от рН подтверждают тот факт, что характеризуя образование коллоидных структур, наряду с возрастом образцов, необходимо учитывать и все те условия, в которых проходило переобразование вещества.

3. Влияние трехвалентных металлических ионов на увеличение молекулярного веса гуминовых кислот и в небольших порциях электролита довольно значительное, в то время как под влиянием двухвалентных катионов молекулярный вес в основном увеличивается линейно при добавлении относительно высоких доз электролита. Среди изученных катионов исключение составляют ионы магния, влияние которых и при больших количествах электролита незначительное.

4. Величины полидисперсности отдельных образцов определили гелевофильтрационным методом и установили распределение молекулярных весов в зависимости от объема элюционного раствора. Из данных, приводимых на рисунках, можно определить, что изученные образцы наряду с основными фракциями содержат в меньшем количестве и вторичные фракции.

Табл. 1. Физические свойства и состав гумусовых веществ торфа. (рН = 2,7; T = 298 °K; t = одна неделя). (1) Свойства. а) удельный вес г/см³. б) Зола в %. (2) Фульвокислота. (3) Гематомелановая кислота: Экстрагированная, ферментированная. (4) Бурые гуминовые кислоты: протео-, пиро-, гидролизованные и пироаммон. (5) Серые гуминовые кислоты. Прочее переходное загрязнение металлами по данным эмиссионного спектроскопического анализа имеют размерность 10⁻³%. **Следы.

Табл. 2. Изменение молекулярного веса бурых гуминовых кислот торфа в зависимости от времени. (рН = 2,7; T = 298 °K). (1) Время в днях. (2) \bar{M} , пиро-бурая гуминовая кислота. (3) \bar{M} , Протео-бурая-гуминовая кислота.

Табл. 3. Изменение молекулярного веса бурых пиро-гуминовых кислот торфа в зависимости от величины рН. (T = 298 °K; t = 80 дней).

Табл. 4. Изменение молекулярного веса образцов различного возраста при некоторых значениях рН (T = 298 °K; t = 80 дней). (1) Бурая гуминовая кислота. а) Кестхейский торф. б) Эчедский торф. с) Татабаньский торф. (2) Зола в %.

Табл. 5. Изменение молекулярного веса и некоторых морфологических параметров гуминовой кислоты эчедского лигнита в зависимости от величины рН. (T = 298 °K, t = одна неделя).

Табл. 6. Изменение молекулярного веса бурых гуминовых кислот торфа в зависимости от концентрации трехвалентных металлических ионов. (рН = 2,7; T = 298 °K; t = одна неделя + 2 дня). (1) Электролит. (2) Концентрация электролита, 10⁻³ мол/дм.³

Табл. 7. Изменение молекулярного веса бурых гуминовых кислот торфа в зависимости от концентрации в электролите двухвалентных металлических ионов. (рН = 2,7; T = 298 °К; t = одна неделя и два дня). (1) Электролит. (2) Концентрация электролита, 10^{-3} мол/дм³.

Табл. 8. Изменение молекулярного веса бурых гуминовых кислот торфа в зависимости от концентрации щелочноземельных металлов (рН = 2,7; T = 298 °К; t = одна неделя + 2 дня). (1) Электролит. (2) Концентрация электролита, 10^{-3} мол/дм³.

Табл. 9. Величины молекулярного веса металлических гуматов при максимальной концентрации электролита, предвещающей коагуляцию, при 298 °К. (1) Электролит. (2) Ферментационная гуминовая кислота из торфа окрестностей Кестхея. (3) Гуминовая кислота из татабаньского бурого угля. (4) Максимальная концентрация, 10^{-3} мол/дм³. (5) M металлический гумат.

Рис. 1. Изменение среднего молекулярного веса (M) бурых пироаммоновых гуминовых кислот из торфа, к которым прибавили ионы трехвалентных металлов в зависимости от концентрации (с) металлических ионов. Определение проводили в водном растворе (рН—2,7) этих кислот, используя ультрацентрифугу. По оси абсцисс — концентрация металлических ионов, 10^{-3} моль/дм³. По оси ординат — средний молекулярный вес.

Рис. 2. Изменение среднего молекулярного веса (M) бурых пироаммоновых гуминовых кислот из торфа, к которым прибавили ионы двухвалентных металлов в зависимости от концентрации (с) металлических ионов. Определение проводили в водном растворе (рН—2,7) этих кислот, используя ультрацентрифугу. По оси абсцисс — концентрация металлических ионов 10^{-3} мол/дм³. По оси ординат — средний молекулярный вес.

Рис. 3. Изменение среднего молекулярного веса бурой пиро-гуминовой кислоты (M = 4450) из кестхейского торфа, к которой прибавлены ионы двух- и трехвалентных металлов, протео-гуминовой кислоты эчедского лигнита (M = 7650) и гуминовых кислот татабаньского бурого угля (M = 8350) в зависимости от концентрации металлических ионов (с). Определение проводили в водном растворе этих кислот (рН = 5), используя ультрацентрифугу. По оси абсцисс — концентрация металлических ионов, 10^{-3} моль/дм³. По оси ординат — средний молекулярный вес.

Рис. 4. Кривые распределения молекулярного веса гуминовой кислоты кестхейского ферментационного торфа, измеренного с помощью коэффициента экстинкции (E) видимого абсорбционного спектра ($\lambda = 450$ нм) в зависимости от объема элюэнта (V_{el}).

Рис. 5. Кривые распределения молекулярного веса гуминовой кислоты татабаньского бурого угля, измеренного с помощью коэффициента экстинкции (E) видимого абсорбционного спектра ($\lambda = 450$ нм) в зависимости от объема элюэнта (V_{el}).

Рис. 6. Кривые распределения молекулярного веса гематомелановой кислоты кестхейского торфа, к которой добавили металлические ионы, определенного с помощью коэффициента экстинкции (E) видимого абсорбционного спектра ($\lambda = 450$ нм) в зависимости от объема элюэнта (V_{el}). А) Прибавлена медь (II); В) ионы кобальта (II); С) Ионы железа (II); Д) Ионы магния (II); Е) Ионы железа (III); F) Ионы алюминия (III).