

Huminsavak adszorpciója levegő-víz és olaj-víz felületen

DASTIDAR, S. G. és GHOSH, K.

Kalkuttai Egyetem Kémiai és Agrókémiai Tanszéke,
Kalkutta (India)

Polimerek és polielektrolitek molekulásúlyának meghatározására az egymolekulás filmtechnika ismert az irodalomból. BULL [1] makromolekulák esetén azt találta, hogy πA -t π -vel szemben ábrázolva — meglehetősen kis nyomáson — érvényes a következő lineáris összefüggés:

$$\pi A = \pi A_0 + (W/M_n) RT \quad (1)$$

ahol π a felületi vagy szétterülesi nyomás, W az A nagyságú felületet beborító film súlya, A_0 a filmfelület határértéke ($\pi_{c \rightarrow 0}$ esetén), míg M_n a számszerinti átlagmolekulásúly, R az egyetemes gázállandó és T az abszolút hőmérséklet. Így a számszerinti átlagmolekulásúlyt, M_n -t, a $\pi A \rightarrow \pi$ -vel szembeni egyenes πA ordináta tengely metszete, míg A_0 -t az egyenes iránytangense határozza meg.

A felületen elhelyezkedő filmet kétdimenziós kvázikristályrácshoz tekintve, z a koordinációs szám és t a polimerizáció foka a FRISCH és SIMHA [4] egyenletből számítható:

$$\frac{\pi A}{kT} = \frac{1}{t} \left[1 + \left(\frac{1}{z} - \frac{t}{z} + \frac{t}{2} \right) \frac{A_0}{A} \right] \quad (2)$$

ahol a k a BOLTZMAN állandó, T az abszolút hőmérséklet. Így a (2) egyenlet átrendezése után nyert

$$\pi A = \frac{kT}{t} + \left[\frac{1}{zt} - \frac{1}{z} + \frac{1}{2} \right] \frac{kT A_0}{A}$$

egyenletből látható, hogy πA -t ábrázolva $1/A$ -val szemben az ordináta tengely metszetéből t , míg az egyenes iránytangenséből z határozható meg. A láncalakú nagymolekula hajlékonysága a felületen $100(W/2)\%$ -kal definiálható, ahol $w = z - 2$. DAVIES és munkatársai [3] szerint a felületi nagymolekula alakja előre megállapítható a makromolekuláris lánc hajlékonysága alapján.

A nagymolekulás felület entrópia változása ΔS is adott — nagy felületeknél — a következő, DAVIES és munkatársai [3] által megadott összefüggés alapján:

$$\Delta S = [1 - (2/t)] R \ln(z - 1) \quad (3)$$

és itt merev molekula esetén ($z = 2$) az entrópia változás, ΔS értéke zérus.

Olaj - víz felületén lejátszódó mozgékony adszorpció esetén az adszorpció mólónkénti szabad entalpia változása, ΔG , móltört egységre vonatkoztatva TOKIWA és munkatársai [8] szerint a következő alakban adható meg:

$$\begin{aligned}\Delta G &= RT \ln \left[\left(\frac{1}{a} \right) \frac{A_0}{A - A_0} \exp \left\{ \frac{A_0}{A - A_0} \right\} \right] = \\ &= - RT \ln \left[\left(\frac{55,5}{c} \right) \frac{A_0}{A - A_0} \exp \left\{ \frac{A_0}{A - A_0} \right\} \right].\end{aligned}$$

Átírva az egyenletet, a következő alakot kapjuk:

$$\frac{A_0}{A - A_0} \exp \left\{ \frac{A_0}{A - A_0} \right\} = \frac{c}{55,5} \exp \left\{ \frac{-\Delta G}{RT} \right\} \quad (4)$$

ahol c a moláris koncentráció. A (4) egyenlet baloldalát c -vel szemben felvéve, az origón átmenő egyenest nyerünk, amelynek irántangense meghatározza ΔG értékét.

Ekkor könnyen megkaphatjuk az olaj–víz felületen lejátszódó adszorpció entalpia változásának értékét a jólismert

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5)$$

termodinamikai összefüggés alapján.

Korábban már közöltünk egy tanulmányt [5] bizonyos fajta talaj és szintetikus humatomelánsavak (melyek a humusz alkáli és alkohol oldható, de savban oldhatatlan frakciói) levegő–víz és olaj–víz felületeken történő adszorpcióiról. Jelen dolgozatban beszámoltunk vizsgálatainkról, melyeket nemcsak a humatomelánsavakkal, hanem más, alkáliakkal extrahálható humuszfrakciókkal, mint humin- és fulvosavakkal is végeztünk.

Vizsgálati anyag és módszer

A humusz anyagokat egy Darjeeling közelében lévő tea-kert talajból extraháltuk és a szokásos úton frakcionáltuk huminsavakra, fulvosavakra és humatomelánsavakra.

Ezeket a savakat elektrodiálízissel tisztítottuk, majd átalakítottuk a megfelelő nátriumsókká, végül vákuumban szárítottuk.

A használt benzol és nátrium-klorid a német Merck cég reagens minőségű és az angol B. D. H. cég analitikai tisztaságú készítménye volt. A kísérletekhez kétszer desztillált, vezetőképességű vizet használtunk.

A huminsavak mint polielektrolit jellegű anyagok ismeretesek [6], így a méréseket állandó, 0,1 M nátrium-klorid koncentráció mellett végeztük, amikor teljesen merev molekulákként viselkedtek, amit viszkozitás adataik bizonyítottak.

Statisztikus módszer segítségével, amely a Wilhelmy-féle lemez módszer csekély módosításán alapszik, megmértük a levegő–víz és az olaj–víz felületén adszorbeálódott minták felületi feszültségét (γ) állandó szubsztrát koncentráció (0,1 M nátrium-klorid) mellett $30 \pm 0,1$ °C-on.

A felületi nyomás π , bármely oldatkonzentrációnál a $y = \gamma_0 - \gamma$ összefüggés alapján kiszámítható, amikor γ_0 és γ az oldószer és az oldat mért felületi feszültsége.

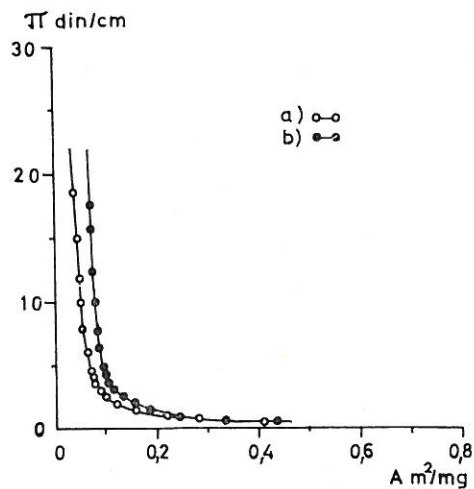
A filmet alkotó makromolekula számára rendelkezésre álló felület A a jól ismert GIBBS egyenletből értékelhető ki, ha γ -t a koncentráció logaritmu-

sával szemben vesszük fel (nincs bemutatva). Ezen A felület nagysága bármely y felületi nyomás mellett független volt az időtől. Az egyensúly eléréséhez szükséges idő 15 perc volt.

Eredmények értékelése

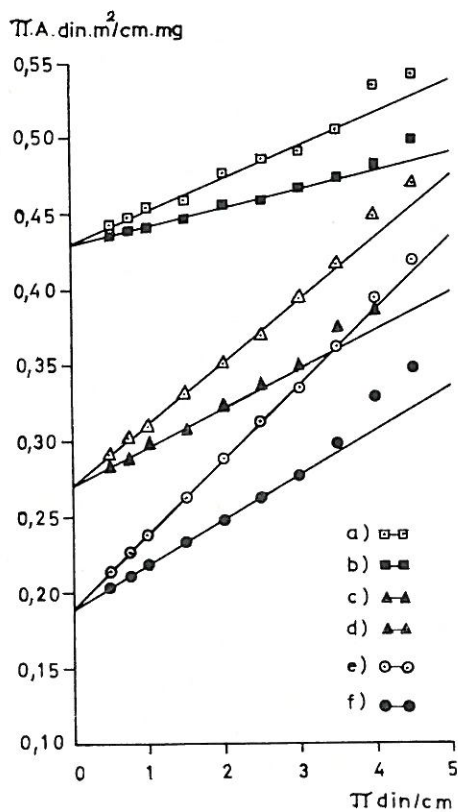
Amint az előző közleményünkben rámutattunk [5], a VAN DER WAALS-féle vonzó és kohéziós erők jelenlétére a levegő-víz felületen a $\pi \rightarrow A$ ábrázolásból következtetünk (1. ábra), ahol ugyanahhoz az A értékhez olaj-víz felületnél nagyobb π érték tartozik, mint levegő-víz esetében.

A $\pi A \rightarrow \pi$ ábrázolásból világos (2. ábra), hogy makromolekulás filmekre mind a levegő-víz, mind az olaj-víz felületeken 3 din/cm nyomás felett linearitás tapasztalható, összhangban az előző közlésekkel [5]. Minden egyes nagymolekula esetén az ordináta tengelymetszet ugyanaz marad mindkét felület esetén, míg az iránytangensek különböző nagyságúak. A szám szerinti átlagmolekulásúly M_n értékei mindkét felület adataiból így kiszámíthatók: 13042 huminsavakra, 9147 hmatomelánsavakra és 5763 fulvosavakra. Ezek az adatok nemcsak jól megfelelnek a hmatomelánsavakra közölt értékeknek [5], hanem alá-



1. ábra

Huminsavak $\pi \rightarrow A$ görbéi levegő-víz és benzol-víz felületeken 30 °C-on. a) Levegő-víz. b) Benzol-víz



2. ábra

Huminsavak $\pi A \rightarrow \pi$ görbéi levegő-víz és benzol-víz felületeken 30 °C-on. Fulvosav: a) benzol-víz, b) levegő-víz. Hmatomelánsav: c) benzol-víz, d) levegő-víz. Huminsav: e) benzol-víz, f) levegő-víz

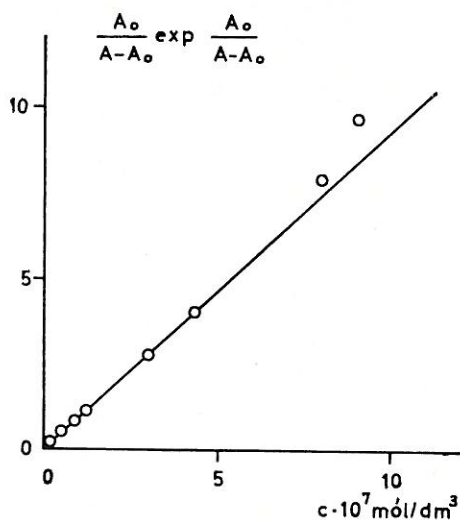
1. táblázat

Huminsavak, hymatomelánsavak és fulvosavak levegő/víz, ill. olaj/víz határfelületén kialakuló egymolekulás filmekben való adszorpciójának termodinamikai adatai

(1) Termodinamikai adatok	(2) Huminsavak		(3) Hymatomelánsavak		(4) Fulvosavak	
	<i>l/v</i>	<i>o/v</i>	<i>l/v</i>	<i>o/v</i>	<i>l/v</i>	<i>o/v</i>
M_n	13042	13042	9147	9147	5763	5763
A_0 , m ² /mg	0,026	0,049	0,025	0,041	0,011	0,021
z	2	2	2	2	2	2
w , %	0	0	0	0	0	0
a) Makromolekulás lánc flexibilitása a filmen						
ΔS , eu	b) Merev	Merev	Merev	Merev	Merev	Merev
ΔG , k · cal/mól	0	0	0	0	0	0
ΔH , k · cal/mól	—	13,72	—	12,11	—	11,83
	—	13,72	—	12,11	—	11,83

támasztják a molekulásúlyok alapján meghatározott, az irodalomból jól ismert huminsavak > hymatomelánsavak > fulvosavak sort. Az iránytangensek értékeinek különbségei és itt az A_0 értékeké, melyek a felületen filmet alkotó makromolekula által használt felület határértékeinek különbségei — amint a táblázatból látható — az elektrosztatikus tisztítással és makromolekuláris filmek olaj–víz felületén kezdődő oldódásával értelmezhetők [7]. Ezenfelül a DAVIES [2] által javasolt elmélet tükrében valószínűsíthető, hogy a makromolekulárisnak az olaj–víz felületén fellépő feszülését a poláris és nem-poláris csoportoknak a vizes és az olaj fázisba történő belépési törekvésében jelentkező különbségek okozzák. Az 1. táblázatból könnyen megállapítható, hogy A_0 értékei mindkét felület esetén követik a

huminsavak > hymatomelánsavak > fulvosavak



3. ábra

Huminsavak adszorpcióis izotermája benzol–víz felületen 30 °C-on

sorrendet, ami összhangban van a molekulásúly értékeivel.

A makromolekuláris film kis nyomás tartományban ideális gáz módjára viselkedik. De nagy nyomás tartományban az ideális viselkedéstől eltérések tapasztalhatók. Ezeket főleg az intramolekuláris kölcsönhatások okozzák [7].

A z ($= 2$) érték, amint az a $\pi A \rightarrow 1/A$ ábrázolásból számítható (nincs bemutatva), azt mutatja, hogy a felületen a nagymolekulás fázis merev, és minden ΔS érték — melyet a (3) egyenletből számítottunk — zérus.

A mólontkénti adszorpcióis energia, a szabad entalpia változás (ΔG) mindhárom nagymolekulánál olaj–víz felület esetén, melyet a (4) egyenlet felhasználásával nyert egyenes (3. ábra) iránytangenséből számítottunk,

a táblázatban látható. Az adszorpció tökéletes mozgékony természetét a nagyobb koncentrációknál a linearitástól történő eltérés tükrözi [8]. Mivel a netto entropia változás zérus, az entalpia és a szabad entalpia változás (ΔH ill. ΔG) egyenlő nagyságú. Az így nyert értékek ΔH ill. ΔG — 11,83 kkal/móltól — 13,78 kkal/mólig a hidrogénhid kötés energiájának tartományába esnek.

A szerzők köszönettel tartoznak az University Grant's Commission-nak az anyagi támogatásért.

Összefoglalás

Egy speciális indiai talajból izolált huminsavak adszorpciós sajátosságait vizsgáltuk mind levegő — víz, mind olaj — víz felületeken a módosított Wilhelmy féle lemez módszerrel. Meghatároztuk a hártálybeli makromolekulák szám-átlag molekulatömegét, flexibilitását és alakját, valamint a megfelelő termodinamikai paramétereiket.

Irodalom

- [1] BULL, H. B.: Spread monolayers of protein. *Adv. Protein Chem.* **3**. 95—137. 1947.
- [2] DAVIES, J. T.: Interfacial potentials. Part 2. Molecular orientations of ω -substituted fatty acids and of poly-amino acids. *Trans. Faraday Soc.* **49**. 949—955. 1953.
- [3] DAVIES, J. T. & RIDEAL, E. K.: *Interfacial Phenomena*. Acad. Press. New York. 1963.
- [4] FRISCH, H. L. & SIMHA, R.: Monolayers of linear macromolecules. *J. Chem. Phys.* **24**. 652—655. 1956.
- [5] GHOSH, K., CHATTERJEE, B. C. & MUKHERJEE, S. K.: Studies on adsorption of natural and synthetic hymatomelanic acids at air-water and at oil-water interfaces. *J. Polymer Sci. A-1*. **9**. 2503—2509. 1971.
- [6] GHOSH, K. & MUKHERJEE, S. K.: Hymatomelanic acids as polyelectrolytes. I. Viscometric and osmometric studies. *J. Appl. Polymer Sci.* **15**. 2073—2077. 1971.
- [7] MILLER, I. R.: Properties of polyelectrolyte monolayers. *J. Colloid Sci.* **9**. 579. 1954.
- [8] TOKIWA, & OHKI, K.: Surface chemical properties in aqueous solutions of sodium alkylbenzene sulfonates. *J. Colloid and Interface Sci.* **26**. 457. 1968.

Érkezett: 1973. április 28.

Adsorption of Humic Acids at Air-Water and Oil-Water Interfaces

S. G. DASTIDAR and K. GHOSH

Department of Chemistry, MMC College and Department of Agricultural Chemistry, University College of Science, Calcutta (India)

Summary

The adsorption properties of humic acids isolated from a special Indian soil were investigated both at air-water and oil-water interfaces using a modified Wilhelmy plate method. The number-average molecular weight, the flexibility and shape of the macromolecules at the interfaces as well as the related thermodynamic parameters were evaluated.

Table 1. Thermodynamic data of the adsorption of humic, hymatomelanic and fulvic acids on unimolecular films formed at air-water and oil-water interfaces. (1) Thermodynamic data. a) Flexibility of the macromolecular chain on the film. b) Rigid. (2) Humic acid. (3) Hymatomelanic acid. (4) Fulvic acid. $1/v$ = air-water; o/v = oil-water.

Fig. 1. π - A curves of humic acids at air-water and benzene-water interfaces at 30 °C. a) Air-water. b) Benzene-water.

Fig. 2. $\pi A \rightarrow \pi$ curves of humic acids at air-water and benzene-water interfaces at 30 °C. Fulvic acid: a) benzene-water; b) air-water. Hymatomelanic acid: c) benzene-water; d) air-water. Humic acid: e) benzene-water; f) air-water.

Fig. 3. Adsorption isotherm for humic acid at benzene-water interfaces at 30 °C.

Adsorption des acides humiques sur les interfaces air-eau et huile-eau

S. G. DASTIDAR et K. GHOSH

Département de Chimie, Collège MMC et Département de Chimie Agricole, Université Calcutta (Indes)

Résumé

Les propriétés d'adsorption des acides humiques isolées d'un sol spécial des Indes étaient étudiées sur des interfaces air-eau et huile-eau à l'aide de la méthode à plaque modifiée selon Wilhelmy. On a déterminé les poids moléculaires moyens, la flexibilité et la forme des macromolécules sur des interfaces, ainsi que les paramètres thermodynamiques relatives.

Tableau 1. Données thermodynamiques de l'adsorption des acides humiques, hymatomélaniques et fulviques sur des films formés aux interfaces air-eau et huile-eau. (1) Données thermodynamiques. a) Flexibilité de la chaîne macromoléculaire sur le film. b) Rigide. (2) Acide humique. (3) Acide hymatomélanique. (4) Acide fulvique. l/v = air-eau; o/v = huile-eau.

Fig. 1. Courbes $\pi \rightarrow A$ des acides humiques sur des interfaces air-eau et benzène-eau à 30 °C. a) Air-eau. b) Benzène-eau.

Fig. 2. Courbes $\pi A \rightarrow \pi$ des acides humiques sur des interfaces air-eau et benzène-eau à 30 °C. Acide fulvique: a) benzène-eau; b) air-eau. Acide hymatomélanique; c) benzène-eau; d) air-eau. Acide humique: e) benzène-eau; f) air-eau.

Fig. 3. Isotherme d'adsorption de l'acide humique sur des interfaces benzène-eau à 30 °C.

Адсорбция гуминовых кислот на поверхности раздела воздух-вода и масло-вода

С. Д. ДАСТИДАР и К. ГХОШ

Калькуттский Университет, Кафедра химии и агрохимии, Калькутта (Индия)

Резюме

Изучали адсорбционные свойства гуминовых кислот, выделенных из своеобразной индийской почвы, на поверхности раздела воздух-вода и масло-вода, используя модифицированный метод пластинок Бильгельми. Определили средний молекулярный вес макромолекул пленки, флексибельность и форму, а также соответствующие термодинамические параметры.

Табл. 1. Термодинамические показатели адсорбции гуминовых, гематомелановых и фульвокислот на одномолекулярной пленке поверхности раздела воздух-вода и масло-вода. (1) Термодинамические показатели. а) флексибельность макромолекулярной цепи на пленке. б) неподвижный. (2) С гуминовой кислотой, воздух-вода, или масло-вода. (3) Гематомелановые кислоты. (4) Фульвокислоты.

Рис. 1. Кривые $\pi - A$ гуминокислот на поверхности раздела воздух-вода и бензол-вода при температуре 30 °C. а) воздух-вода, б) бензол-вода.

Рис. 2. Кривые $\pi A - \pi$ гуминокислот на поверхности раздела воздух-вода и бензол-вода при температуре 30 °C. Фульвокислота: а) бензол-вода, б) воздух-вода. Гематомелановая кислота: с) бензол-вода, д) воздух-вода. Гуминокислоты: а) бензол-вода. ф) воздух-вода.

Рис. 3. Адсорбционная изотерма гуминовых кислот на поверхности раздела бензол-вода при температуре 30 °C.