

Huminsavak adszorpciója levegő-víz és olaj-víz határfelületen. II.

DASTIDAR, S. G., GUPTA, S. K. és GHOSH, K.

MMC Kollégium, Kémiai Tanszék, Kalkutta;
Patta Vízügyi Laboratórium, Barrackpore
és Kalkuttai Egyetem, Agrokémiai Tanszék (India)

Korábbi közleményünkben [1] a huminsavak levegő-víz és olaj-víz határfelületen történő adszorpciójának elméleti alapjait és mérési eredményeinket ismertettük. A jelen közlemény a szintetikus humusz különböző frakcióival folytatott vizsgálataink eredményeit tárgyalja.

A humuszanyagok kialakulása nem tekinthető tisztázott kérdésnek. WAKSMAN [5] és mások szerint aromás vegyületekből keletkeznek, míg VINOGRADSKIJ [4] úgy véli, hogy csupán szénhidrátokból képződnek. Ezért a humusz előállítását részint aromás vegyületek, részint szénhidrátok oxidációja és polikondenzációja útján végeztük; nitrogénforrásként aminosavakat adtunk hozzá mindkét esetben.

Anyag és módszer

A humuszt a ROY [3] által leírt eljárással állítottuk elő. Humusz készítése aromás vegyületből: 6 g katechint és 6 g glicint 0,1 n nátrium-hidroxidban feloldottunk, az oldatot vízfürdön egy órán át melegítettük és részletekben kálium-persulfátot adtunk hozzá. Az így kapott szintetikus humuszt a szokásos módon huminsav, hmatomelánsav és fulvósav frakciókra bontottuk. A szénhidrát-vegyületekből készített humusz esetében 25 g glükózt és 25 g glicint 9-10%-os sósavban, vízfürdön visszafolyó hűtővel ellátva 30 órán át melegítettünk. A frakciók szétválasztása az előbbihez hasonló módon történt.

A vizsgálatokban analitikai tisztaságú benzolt és nátrium-kloridot, valamint kétszer desztillált vizet használtunk.

Előbbi közleményünkben [1] részletesen ismertettük az adszorpció kísérleteket, valamint a π (felületi nyomás), A (a filmfelület nagysága), A_0 (a filmfelület határértéke), \bar{M}_n (az átlagos molekulásúly), Z (a koordinációs szám a kétdimenziós kvázi-rács felületén), $w\%$ (flexibilitás százalék), ΔS (entrópia változás), ΔG (szabad energia változás), ΔH (entalpia változás) kiszámításának módszereit.

Korábbi dolgozatunkban [1] megállapítottuk, hogy azonos π érték esetén az A értéke a levegő-víz határfelületen nagyobb, mint az olaj-víz határfelületen, amit a *van der Waals*-féle és a kohéziós erők hatásával magyarázhatunk.

A szintetikus huminsavak $\pi A - \pi$ görbéi a talaj huminsavainak görbéihez nagyon hasonló jellegűek [1]. A huminsavfilmek előbb említett ideális viselkedése a kis nyomású tartományban, azaz 3 din.cm^{-1} -ig, és a nyomás-

1. táblázat

Mesterséges huminsavak, hymatomelánsavak és fulvósavak levegő/víz, ill. olaj/víz határfelületén kialakuló egymolekulás filmeknek való adszorpciójának termodinamikai adatai

(1) Termodinamikai adatok	(2) Huminsavak		(3) Hymatomelánsavak		(4) Fulvósavak	
	l/v	o/v	l/v	o/v	l/v	o/v
A) Aromás vegyület + aminosav						
\bar{M}_n	7210	7210	5810	5810	3916	3916
A_0 , m ² /mg	0,024	0,037	0,013	0,021	0,009	0,018
Z	2	2	2	2	2	2
w, %	0	0	0	0	0	0
a) Makromolekulás lánc flexibilitása a filmen	mercv	mercv	mercv	mercv	mercv	mercv
ΔS , eu	0	0	0	0	0	0
$-\Delta G$, k · cal/mól	—	12,06	—	11,02	—	10,90
$-\Delta H$, k · cal/mól	—	12,06	—	11,06	—	10,90
B) Szénhidrát + aminosav						
\bar{M}_n	7432	7432	5800	5800	2115	2115
A_0 , m ² /mg	0,026	0,040	0,010	0,018	0,008	0,015
Z	2	2	2	2	2	2
w, %	0	0	0	0	0	0
a) Makromolekulás lánc flexibilitása a filmen	mercv	mercv	mercv	mercv	mercv	mercv
ΔS , eu	0	0	0	0	0	0
$-\Delta G$, k · cal/mól	—	11,98	—	11,06	—	11,86
$-\Delta H$, k · cal/mól	—	11,98	—	11,06	—	10,86

emelkedés hatására bekövetkező eltérés a linearitástól ismét megfigyelhető. Hasonlóan a talajhuminsavakhoz [1] az átlagos molekulásúly (\bar{M}_n) mindkét határfelületen ugyanaz maradt, míg az A_0 értékek az olaj—víz határfelületen nagyobbak az elektrosztatikus taszító erők és a polimer film kezdődő oldódása miatt. A szintetikus huminsavak molekulásúlya (\bar{M}_n) valamivel kisebb, mint a talajhuminsavaké. Ez megegyezik a GOSH et al. [2] által megfigyeltelkkel. Amint ez várható [1], a szintetikus huminsavak molekulásúlya a huminsav > hymatomelánsav > fulvósav sorrendben csökken.

Mind a w%, mind a ΔS értékek jól mutatják [1], hogy a polimer fázis teljesen mercv mindkét típusú határfelületen.

A ΔG értékei, melyeket az $\frac{A_0}{A - A_0} \exp \frac{A_0}{A - A_0}$ kifejezésből a c (moláris koncentráció) függvényében ábrázolva kaphatunk, és a H értékek a hidrogén kötési energiájának megfelelő értékek. Ez szintén megegyezik a már közölt adatokkal [1].

Összefoglalás

Szintetikus humuszvegyületek különböző frakcióinak adszorpciós sajátosságait vizsgáltuk levegő-víz és olaj-víz határfelületen. Modellanyagainkat részint aromás vegyületek, részint szénhidrátok oxidációja és polikondenzációja útján állítottuk elő; nitrogénforrásként aminosavakat használtunk.

Az adszorpciós vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a szintetikus huminsavak molekulásúlya valamivel kisebb, mint a talajhuminsavaké, a megfelelő termodinamikai paraméterek pedig mindkét esetben közel azonosak.

Irodalom

- [1] DASTIDAR, S. G. & GHOSH, K.: Huminsavak adszorpciója levegő-víz és olaj-víz felületen. *Agrokémia és Talajtan*. **23**. 307-312. 1974.
- [2] GHOSH, K. & MUKHERJEE, S. K.: Hymatomelanin acids as polyelectrolytes. I. Viscometric and osmometric studies. *J. Appl. Polymer Sci.* **15**. 2073-2077. 1971.
- [3] ROY, K. B.: Studies on synthetic humus. D. Phil. Thesis. Calcutta University. 1965.
- [4] VINOGRADSKII, S. N.: Etude sur la microbiologie du sol. Sur la dégradation de la cellulose dans le sol. *Ann. Inst. Pasteur*. **43**. 549. 1929.
- [5] WAKSMAN, S. A.: *Humus*. Baillière, Tindall & Cox. London. 1936.

Érkezett: 1974. december 10.

Adsorption of Synthetic Humic Acids at Air-Water and at Oil-Water Interfaces. II.

S. G. DASTIDAR, S. K. GUPTA and K. GHOSH

Department of Chemistry, MMC College, Calcutta; Palta Water Laboratory, Palta Water Works, Barrackpore, West Bengal; Department of Agricultural Chemistry, Calcutta University, Calcutta (India)

Summary

The adsorption properties of synthetic humic acids were studied at air-water and oil-water interfaces. The model substances were prepared by oxidation and polycondensation of aromatic compounds and carbohydrate materials. Amino acids were used as N sources.

According to the adsorption analyses the molecular weights of synthetic humic acids were somewhat lower than those of the soil's humic acids. The corresponding thermodynamic parameters were similar in both cases.

Table. 1. Thermodynamic data on the adsorption of synthetic humic-, hymatomelanin- and fulvic acids on films formed at air-water and oil-water interfaces. (I) Thermodynamic data: A) Aromatic compound + amino acids. B) Carbohydrate + amino acids. a) Interfacial shape of the molecule in relation to flexibility of the macromolecular chain: rigid. (2) Humic acids. (3) Hymatomelanin acids. (3) Fulvic acids.

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

S. G. DASTIDAR, S. K. GUPTA et K. GHOSH

Département de Chimie, Collège MMC, Calcutta; Laboratoire pour l'Analyse des Eaux, Usine des Eaux Palta, Barrack-pore, Bengale d'ouest et Département de Chimie Agricole, Université de Calcutta (l'Inde)

Résumé

Les propriétés d'adsorption des fractions des composés humiques synthétiques étaient étudiées sur des interfaces air-eau et huile-eau. Les substances modèles étaient préparées par oxydation et polycondensation des composés aromatiques et carbohydrates; comme source d'azote on se servait des amino-acides.

On a établi que le poids moléculaire des acides humiques synthétiques était quelque peu inférieur à celui des acides humiques du sol; les paramètres thermodynamiques étaient presque similaires dans tous les deux cas.

Tableau 1. Données thermodynamiques de l'adsorption des acides humiques, hymatomélaniques et fulviques synthétiques sur des films formés aux interfaces air-eau et huile-eau. (1) Données thermodynamiques: A) Composé aromatique + amino-acide. B) Carbohydrate + amino-acide. a) Flexibilité de la chaîne macromoléculaire: rigide. (2) Acides humiques. (3) Acides hymatomélaniques. (4) Acides fulviques.

Адсорбция гуминовых кислот на поверхности раздела воздух—вода и масло—вода. II.

С. Д. ДАСТИДАР, С. К. ГУПТА и К. ГХОШ

Высшая Школа ММС, Кафедра химии, Калькутта; Лаборатория Водного Хозяйства Палта, Баррацкпоре и Кафедра агрохимии Калькуттского Университета (Индия)

Резюме

Изучали адсорбционные свойства различных фракций синтетических гумусовых соединений на поверхности раздела воздух—вода и масло—вода. В качестве модельных материалов служили частью ароматические соединения, частью углеводы, полученные путем оксидации и поликонденсации; в качестве источника азота использовали аминокислоты.

На основании адсорбционных исследований установили, что молекулярный вес синтетических гуминовых кислот меньше, чем почвенных гуминовых кислот, а соответствующие термодинамические параметры во всех случаях были почти одинаковыми.

Табл. 1. Данные по термодинамике адсорбции одномолекулярной пленки синтетических гуминовых, гематомелановых и фульвокислот, образованной на поверхности раздела воздух—вода и масло—вода. (1) Термодинамические показатели: А) Ароматическое соединение + аминокислота. В) Углеводы + аминокислота. а) Флексибельность макромолекулярной цепи, измеренная на пленке. (2) Гуминовые кислоты. (3) Гематомелановые кислоты. (4) Фульвокислоты.