

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Н. М. Ребачук, Г. М. Недашниковская, Л. С. Степаненко,
В. Д. Сорочан, А. К. Дзизенко, О. Б. Максимов

Гуминовые кислоты — полимеры биологического происхождения, входящие в состав почв, торфов и углей, приобретают все большее практическое значение. Несмотря на длительный период времени их изучения, физико-химические свойства данных полимеров недостаточно исследованы. Только в последнее время, благодаря применению седиментационного анализа и гель-хроматографии, было установлено, что молекулярные веса этих веществ лежат в пределах от $3 \cdot 10^3$ до $>200 \cdot 10^3$ [1, 2].

Цель данной работы — определение молекулярного веса, формы и размеров молекул узких фракций гуминовых кислот в среде диметилсульфоксида (ДМСО) с помощью методов ультрацентрифугирования и вискозиметрии.

Исследовали девять фракций гуминовых кислот, выделенных из почвы (П₁—П₃), бурого (Б₁—Б₃) и окисленного каменного (К₁—К₃) углей. Фракционирование проводили на колонках сефадекса разных марок в среде ДМСО [3]. M_w полученных фракций определяли на ультрацентрифуге Г-120 (МОН, Венгрия) по методу Арчибалда в модификации Эренберга в среде ДМСО [4, 5]. Коэффициенты диффузии рассчитывали из опытов с границеобразующей ячейкой при скорости ротора 6000 об/мин в соответствии с методом площадей и максимальных ординат [6]. В пределах концентраций, доступных для определения M и коэффициента диффузии D , концентрационной зависимости обнаружено не было*. Парциальный удельный объем нефракционированных препаратов гуминовых кислот определяли пикнометрически [6]. Вискозиметрические измерения проводили на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,8 мм при 25°.

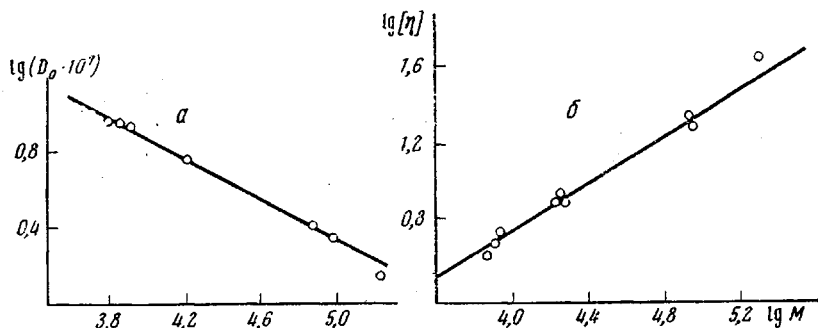
Гидродинамические характеристики фракций гуминовых кислот в ДМСО

Фракция	$M_w \cdot 10^{-3}$, 20°	$[\eta]$, см ³ /г	$D_0 \cdot 10^7$, см ² /сек (20°)	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг/град	$(\bar{R}^2)_D^{1/2}$, А	$(\bar{R}^2)_\eta^{1/2}$, А	$t_{\text{мин}}$
П ₁	165,0	56,2	1,3	18,6	124	147	2,30
П ₂	17,0	8,3	5,2	18,7	31	36	1,23
П ₃	8,1	4,0	8,2	17,8	20	22	1,01
Б ₁	95,0	26,0	2,0	18,6	81	94	1,80
Б ₂	17,5	8,0	5,2	18,1	31	36	1,23
Б ₃	8,6	5,2	8,0	18,1	20	25	1,01
К ₁	80,0	22,0	2,3	18,6	70	84	1,67
К ₂	16,8	7,7	5,2	17,7	31	35	1,20
К ₃	7,0	3,4	8,6	16,9	19	20	1,01

До настоящего времени физико-химические свойства гуминовых кислот изучали, как правило, в водно-щелочных растворах, что могло приводить к ряду аномалий вследствие их полиэлектролитического поведения. Эти трудности удалось в значительной мере устранить при использовании в качестве растворителя ДМСО. В таблице приведены данные опытов ультрацентрифугирования и вискозиметрии для растворов фракций гуминовых кислот в ДМСО. Сочетание этих методов позволило сопоставить ряд молекулярных характеристик гуминовых кислот. Экспериментальные зависимости $[\eta]$ и D от M ($[\eta]=K_\eta \cdot M^a$, $D_0=K_D \cdot M^{-b}$) описываются уравнениями $[\eta]=1,82 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,7}$; $D_0=1,26 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,56}$ (рисунок). Полученные зависимости, а также соответствие экспонент этих зависимостей ($b=(a+$

* Из-за интенсивной окраски растворов гуминовых кислот измерения проводили в пределах концентраций 0,7–1,5 мг/мл.

+1)/3) характерны для гибких гауссовых цепей [7]. Среднее значение гидродинамического параметра $A_0 = D_0 \cdot \eta_0 \cdot T^{-1} (M \cdot [\eta])^{1/2} = (17,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-10}$ эрг/град близко к величинам A_0 для гауссовых клубков с сильным гидродинамическим взаимодействием [7]. Величина экспоненты $a = 0,7$ свидетельствует о том, что ДМСО является для гуминовых кислот хорошим растворителем, и коэффициент Флори, рассчитанный для него по уравнению: $\Phi(\epsilon) = 2,86 \cdot 10^{23} (1 - 2,63\epsilon + 2,86\epsilon^2)$, где параметр $\epsilon = 0,133$



Зависимость $\lg D$ (а) и $\lg [\eta]$ (б) от $\lg M$ для растворов фракций гуминовых кислот в ДМСО

определяется из соотношения $(1 + 3\epsilon = 2a)$, будет равен $2,0 \cdot 10^{23}$ [7]. Радиусы инерции молекул, рассчитанные как из данных диффузии по формуле $(\bar{R}^2)_D^{1/2} = kT / (0,665 \cdot 6\pi\eta_0 D_0)$ [8], так и из данных вискозиметрии — по формуле $(\bar{R}^2)_\eta^{1/2} = 0,408 ([\eta] \cdot M / \Phi(\epsilon))^{1/2}$ [8], близки по величине, особенно для низкомолекулярных фракций (таблица), и согласуются со значениями $(\bar{R}^2)^{1/2}$, полученными в [1] для фракций почвенных гуминовых кислот в специальном аминном буфере. Однако с возрастанием M наблюдается некоторое расхождение величин $(\bar{R}^2)_D^{1/2}$ и $(\bar{R}^2)_\eta^{1/2}$, что можно, вероятно, объяснить изменением гидродинамических свойств молекул, поскольку увеличивается фрикционное отношение

$$\frac{f}{f_{\text{мин}}} = \frac{D_{\text{макс}}}{D_0} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_0} (4\pi N_A / 3\mu_0)^{1/2} \quad [8]$$

Приведенные данные позволяют говорить о сходстве гидродинамических характеристик гуминовых кислот различного происхождения.

Тихоокеанский институт биоорганической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Comeron, B. K. Thornton, R. S. Swift, A. M. Posner, Soil Sci., 23, 395, 1972.
2. Н. М. Ребачук, Л. С. Степаненко, О. Б. Максимов, Химия твердого топлива, 1, 10, 1972.
3. Л. С. Степаненко, ВИНТИ, Деп. № 1114—74 от 26.IV.1974.
4. A. Erenberg, Acta chem. scand., 11, 1257, 1957.
5. Н. М. Ребачук, О. Б. Максимов, Сб. Новые методы исследования гуминовых кислот, Владивосток, 1972.
6. С. Р. Рафигов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
8. Ч. Генфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.