

STANISŁAWA FLORJAŃCZYK

ROZDZIELANIE TAK ZWANYCH KWASÓW FULWOWYCH NA ANIONICIE SILNIE ZASADOWYM

Część I

ZWIĄZKI ŻELAZOWO-GLIKOZOWE

Katedra Gleboznawstwa SGGW Warszawa. Kierownik — prof. dr A. Musierowicz
Katedra Chemii Ogólnej SGGW Warszawa. Kierownik — prof. dr A. Kleszczycki

Problem rozdzielania związków humusowych jest zagadnieniem nie-
zwykle trudnym poczynając już od ekstrakcji substancji organicznej
z gleby. Ciężar tego zagadnienia (możliwość wzbogacenia gleby w próch-
nicę czy zahamowanie procesu bielicowania) sprawia, że interesuje się
nim od przeszło 100 lat wielu badaczy różnych krajów.

Współczesna chemia rozporządza metodami pozwalającymi rozdzie-
lać związki o bardzo zbliżonych właściwościach chemicznych i budowie
strukturalnej. Do takich metod należy przede wszystkim chromatografia
w ogóle, a chromatografia jonowymienna w szczególności. Ponieważ
jonity łączą w sobie własności sorpcyjne i jonowymienne, próbowano
rozdzielić przy ich pomocy związki humusowe.

Próby rozdzielania związków humusowych na kationicie [12] należą
właściwie do nieudanych, gdyż stwierdzono jedynie, że część substancji
organicznej wiąże się z nim trwale i nie daje się wymyć.

Jak wykazały dotychczasowe badania jonitów [13], do rozdzielania
substancji posiadających czynne grupy kwasowe najlepiej nadają się
anionity. Z analitycznego punktu widzenia dostępna do badań na joni-
tach jest frakcja próchnicy, zwana kwasami fulwowymi, zarówno dzięki
stosunkowo mało spolimeryzowanej formie, jak i silniej wyrażonym
właściwościom kwasowym.

W niniejszej pracy zastosowano do rozdzielania kwasów fulwowych
anionit silnie zasadowy Amberlit IRA-SO₄²⁻. Tego typu żywica pozwala

zasorbować wielkocząstkowe jony o charakterze kwasu. Forma jonitu SO_4^{2-} pozwoliła uniknąć wymiany jonów mineralnych z sączonego roztworu, zawierającego obok substancji organicznej jedynie mineralne aniony SO_4^{2-} ¹. Wyniki badań wskazują, że tą drogą można uzyskać ciekawe informacje o samej substancji organicznej gleby oraz o połączeniach organiczno-mineralnych.

OTRZYMANIE ROZTWORU ZWANEGO KWASAMI FULWOWYMI I JEGO CHARAKTERYSTYKA

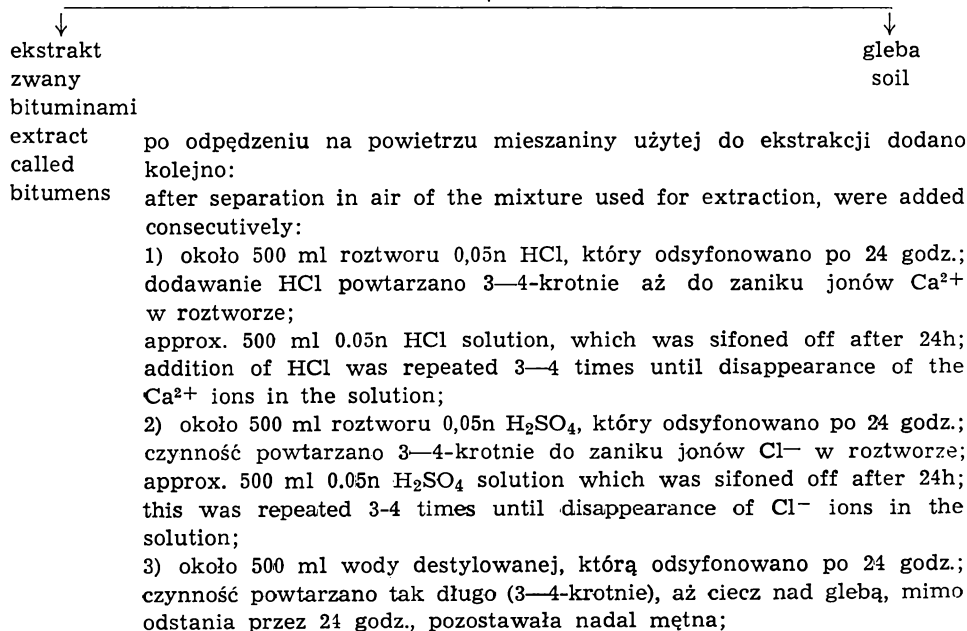
Badania prowadzono na czarnej ziemi z Oryszewa, powiat Sochaczew. Próbkę pobrano z poziomu 0—10 cm, po usunięciu korzeni glebę przesiano przez sito o ϕ oczek 1 mm². Otrzymanie kwasów fulwowych przedstawia schemat.

Schemat otrzymywania kwasów fulwowych

Scheme for obtaining fulvic acids

100 g gleby + 400 ml mieszaniny $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1:1 objętościowo); ekstrakcja w aparacie Soxhleta przez 16 godzin

100 g soil + 400 ml of mixture $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1:1 volumetr); extraction with Soxhlet apparatus during 16 hours



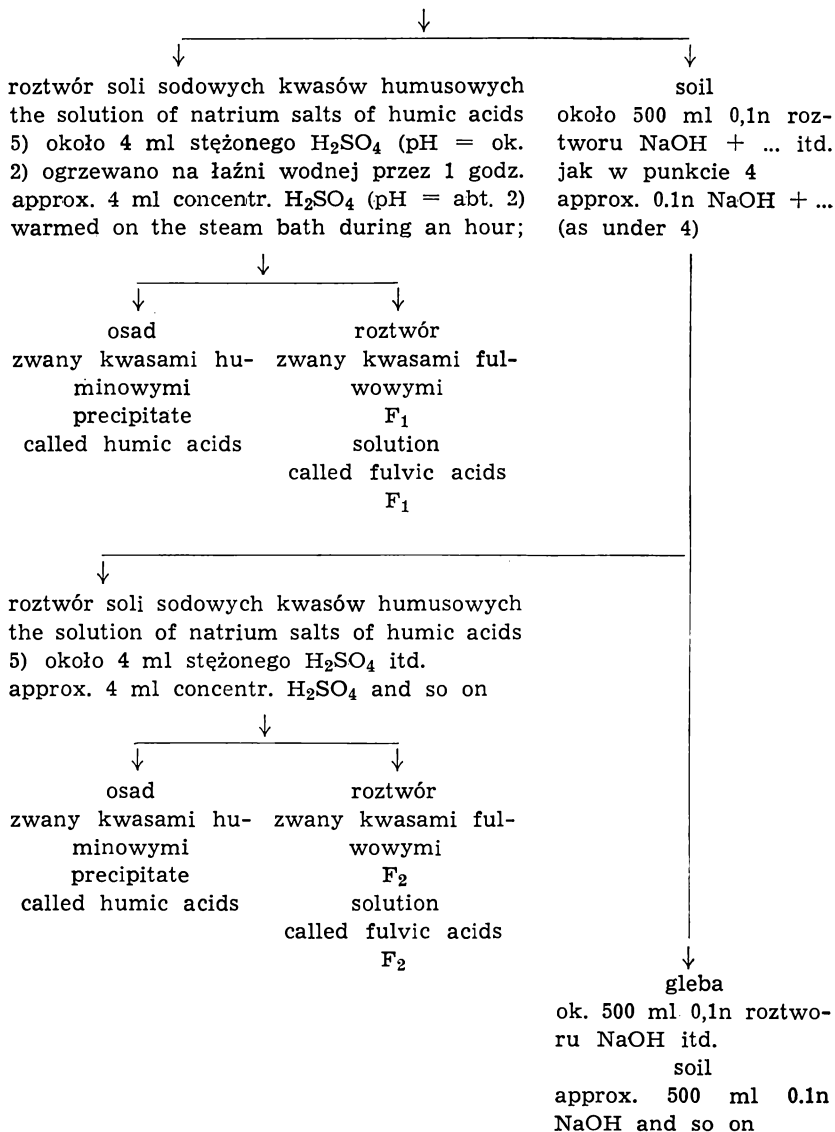
¹ Analogiczne badania przeprowadzone z rozdzielaniem kwasów fulwowych, pozostałych w roztworze po strąceniu kwasów huminowych HCl, za pomocą Amberlit IRA-400 Cl^- prowadzą do tych samych wyników.

(Roztwory odsyfonowane w operacjach 1, 2, 3 nie były analizowane); approx. 500 ml distilled water, sifoned off after 24h; this procedure was repeated 3-4 times until the fluid over the soils remained turbid even after 24 hrs

(The solutions sifoned off in operation 1, 2, 3 were not analyzed);

4) około 500 ml roztworu 0,1n NaOH + ok. 10 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, i pozostawiono na noc; approx 500 ml 0,1n NaOH solution + abt. 10 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, left overnight;

po odsyfonowaniu
after sifoning off



W kolejno otrzymywanych roztworach kwasów fulwowych oznaczono zawartość węgla za pomocą mieszaniny chromowej i miareczkowania roztworem $(\text{FeNH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$; oznaczono także zawartość azotu metodą Kieldahla [1]. pH roztworów badano potencjometrem lampowym produkcji polskiej (Tychy), za pomocą elektrody szklanej i kalomelowej. Ekstynkcję roztworów kwasów fulwowych przed wprowadzeniem na kolumnę oraz po przejściu przez złożę jonitu oznaczono na kolorymetrze Leitza przy filtrze zielonym. Zawartość żelaza zarówno w kwasach fulwowych, jak i w roztworze przechodzącym przez kolumnę (wycieku) oznaczono metodą rodankową w alkoholu izoamylowym na kolorymetrze Leitza przy filtrze zielonym (tabela).

Charakterystyka roztworów kwasów fulwowych wprowadzanych na kolumnę z jonitem Amberlit IRA-400 SO_4^{2-}
 Characteristics of fulvic-acid solutions introduced in a column with the ionite Amberlit IRA-400 SO_4^{2-}

Frakcja wg schematu Fraction after scheme	mg C ml	mg N ml	mg Fe ml	pH	$\frac{E}{\lg \frac{I_0}{I}}$	Objętość Volume ml
F ₁ kwas fulwowy otrzymany z pierwszego alkalicznego wyciągu fulvic acids obtained from first alkaline extract	0,220	0,048	0,017	1,4	33,5	850
F ₁ rozcieńczony roztwór F ₁ dilute F ₁ solution	0,088	0,019	0,007	2,2	77,0	1000
F ₂ kwas fulwowy otrzymany z drugiego alkalicznego wyciągu fulvic acids obtained from second alkaline extract	0,077	0,017	0,012	2,2	65,0	1000
F ₃ kwas fulwowy otrzymany z trzeciego alkalicznego wyciągu fulvic acids obtained from third alkaline extract	0,065	0,014	0,010	1,55	81,0	950
F ₄ kwas fulwowy otrzymany z czwartego alkalicznego wyciągu fulvic acids obtained from fourth alkaline extract	nie oznaczone n.d.	nie oznaczone n.d.	0,006	2,0	88,0	700

PRZYGOTOWANIE KOLUMNY ANIONITOWEJ

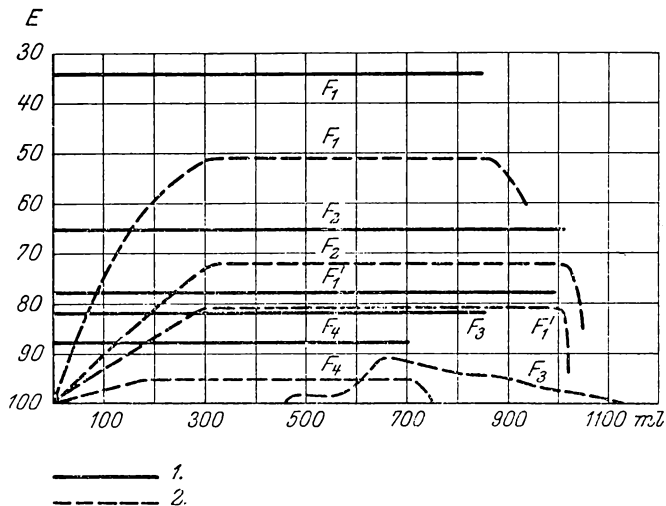
Techniczny jonit Amberlit IRA-400 Cl^- 16/50 mesh umieszczony był w kolumnie szklanej z dnem ze szkła porowatego G3. Średnica wewnętrzna kolumny wynosiła 35 mm, wysokość 600 mm, zaś wysokość złoża jonitu 400 mm. Zamknięcie u dołu stanowił szklany kran, u góry zaś przez korek gumowy wprowadzony był rozdzielacz szklany pojemności 1000 ml. Nad złożem jonitu utrzymywany był 100 mm słup cieczy. Korek gumowy nie stykał się z cieczą. Jonit przeprowadzano najpierw

w formę OH^- przepuszczając ln roztwór NaOH do zaniku jonów Cl^- w wycieku. Następnie złożę przemywano wodą destylowaną, wolną od CO_2 , do zaniku jonów Na^+ . W formę SO_4^{2-} przeprowadzano wymiennic przepuszczając roztwór ln H_2SO_4 tak długo, aż pH wycieku było równe 0,0.

Odmycie kolumny od kwasu siarkowego wodą destylowaną należy do bardzo długotrwałych czynności. Kwas siarkowy sorbowany jest przez złożę jonitu fizycznie i należało przepuścić około 10 litrów wody z szybkością 10 ml na godzinę, aby wyciek nie zawierał jonów SO_4^{2-} .

PRZEBIEG SORPCJI ROZTWORÓW KWASÓW FULWOWYCH
NA ANIONICIE AMBERLIT IRA-400 SO_4^{2-}

Roztwory kwasów fulwowych wprowadzono do rozdzielacza umieszczonego u góry kolumny i regulowano szybkość sączenia kranem zamykającym kolumnę na 20 ml/godz. Wyciek w ilości 10 lub 20 ml zbierano do probówek umieszczonych w kolektorze produkcji polskiej. Wstępną analizę wycieku przeprowadzono za pomocą potencjometru i kolorymetru przy filtrze zielonym. pH wycieku we wszystkich przypadkach wynosiło 6,0—6,2. Mniejsza ekstynkcja wycieku niż wprowadzonych na kolumnę roztworów kwasów fulwowych wskazywała na zasorbowanie na anionicie pewnej ilości związków barwnych (rys. 1).



Rys. 1. Zmiana barwy roztworów fulwowych po przejściu przez kolumnę

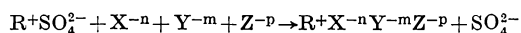
1 — wciek (fulwokwasy), 2 — wyciek

Color change in fulvic acid solutions after passing through column

1 — influent (fulvic acid), 2 — effluent

Analiza wycieków wskazuje, że około 50% węgla i 60% azotu zawartego w kwasach fulwowych z czarnej ziemi z poziomu 0—10 cm jest zasorbowana na kolumnie. Również zawartość żelaza w roztworze przechodzącym przez złożę jonitu jest o połowę mniejsza niż w kwasach fulwowych.

Wymianę jonów z roztworu z jonami jonitu można zilustrować następującym schematem:



gdzie: R^+ — wielkocząsteczkowy kation anionitu,

X^{-n} , Y^{-m} , Z^{-p} — aniony substancji organicznej, składowe części tzw. kwasów fulwowych.

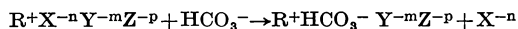
Po przepuszczeniu badanego roztworu kolumnę przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów SO_4^{2-} (około 10 litrów z szybkością około 10 mg/godz.).

ROZDZIELANIE NA POSZCZEGÓLNE FRAKCJE

Po nieudanych próbach eluowania zasorbowanych na anionicie substancji roztworem kwasu lub zasady, przeprowadzono próby eluowania za pomocą rozpuszczalników organicznych. Otrzymane po odpędzeniu rozpuszczalników organicznych (alkohol etylowy, aceton) substancje miały barwę brunatną i były maziste jak smoły. Samuelson [13] do rozfrakcjonowania kwasów organicznych na anionitach zaleca stosowanie roztworów węglanu amonu, węglanu sodu lub dwuwęglanu sodu. Najlepsze wyniki w opisywanym przypadku daje 1m roztwór $NaHCO_3$.

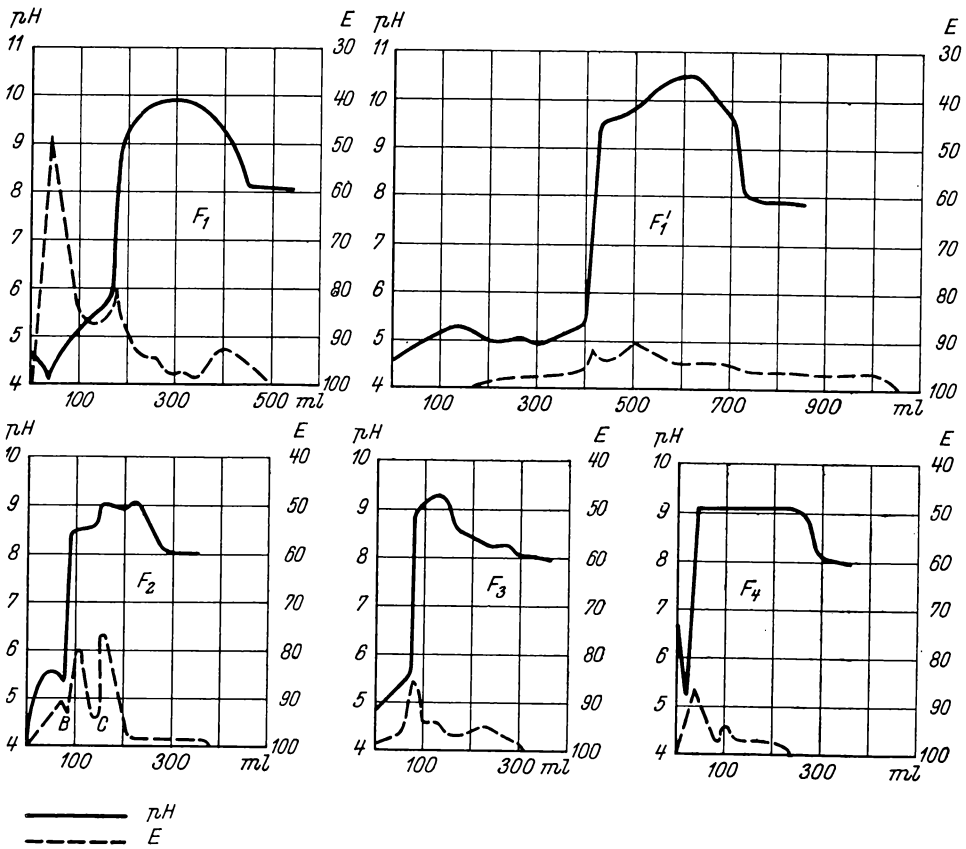
Elucję prowadzono z szybkością 8—10 ml/godz., a frakcje w objętości 5 ml analizowano wstępnie mierząc pH i ekstynkcję przy filtrze zielonym (rys. 2).

Przebieg eluowania tej produkcji można zilustrować następującym schematem:



gdzie X^{-n} — anion (aniony) nieznannej substancji organicznej eluowanej z jonitu.

Barwny eluat zawiera obok substancji X^{-n} aniony SO_4^{2-} , CO_3^{2-} i kation Na^+ . Analiza roztworu wykazuje brak azotu, również ujemna jest reakcja na aminokwasy z ninhydryną. Zawartość węgla wynosi około 15% ilości zasorbowanej na kolumnie. Roztwór po silnym zakwaszeniu (stężony HCl) daje reakcję na jony Fe^{3+} z NH_4CNS . Zagęszczony do małej objętości daje reakcje na węglowodany z 15% roztworem α -naftolu i stężonym H_2SO_4 [16]. Ekstynkcja substancji X^{-n} za pomocą takich rozpuszczalników, jak eter etylowy, benzen, dioksan, alkohol etylowy czy octan etylu nie powiodła się.

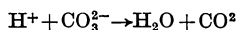
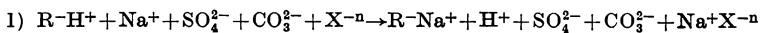


Rys. 2. Przebieg eluowania związków z jonami za pomocą 1m roztworu NaHCO_3
Course of elution compounds from ionite with 1m NaHCO_3 solution

DEMINERALIZACJA JONITACYJNA

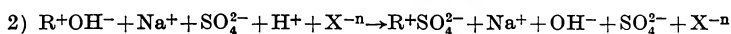
W celu izolowania nieznannej substancji glebowej z roztworu zastosowano przemianą demineralizację za pomocą kationitu Dowex 50W X8 50/100 mesh w formie wodorowej i Amberlit IRA-400 OH^- .

Do alkalicznego roztworu wprowadzono w woreczku celofanowym Dowex H^+ , wymieniając w ten sposób część jonów sodowych z roztworu na jony wodorowe:

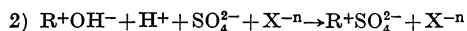
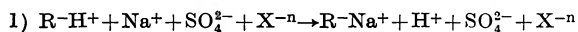


W kwaśnym roztworze kationit H^+ przestawał działać. Dlatego w od-

powiednim momencie wprowadzono anionit OH^- usuwając w ten sposób jony SO_4^{2-} .

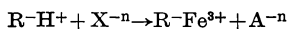


Następnie ponownie wprowadzono kationit H^+ i anionit OH^- do wyczerpania Na_2SO_4 . Ostatni cykl miał przebieg:



Po każdej sorpcji kationit regenerowano ok. 6n HCl, zaś anionit 1m roztworem NaOH, a wycinek analizowano na zawartość jonów.

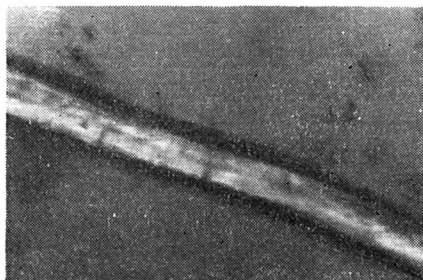
W czasie prowadzonej demineralizacji po wprowadzeniu kationitu i zmianie odczynu na kwaśny (pH ok. 1,5) roztwór mętnieje, a po odstawieniu osadza się na dnie czerwony, lekki, bezpostaciowy osad. Osad ten rozpuszcza się przy zmianie odczynu na alkaliczny (pH ok. 9). W miarę postępu demineralizacji (wyczerpanie jonów Na^+) osad zanika, natomiast kationit przy regeneracji 6n HCl zawiera w wycieku jony Fe^{3+} . Równocześnie z tym zjawiskiem w roztworze nad kationitem (wprowadzany bezprzeponowo w następnych cyklach) pojawia się osad bezbarwnych nitek. Proces ten można by ująć następującym schematem:



gdzie A^{-n} oznacza osad bezbarwnych nitek.

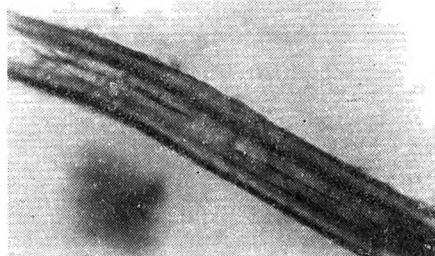
ANALIZA OSADU BEZBARWNYCH NITEK

Jedyną dostępną drogą oddzielenia wytrąconego w roztworze nad jonitem osadu była dekantacja. Otrzymany osad po przemyciu wodą ma barwę szarą i przypomina watę. Nitki oglądane pod mikroskopem mają taki wygląd jak celuloza bawełniana (rys. 3 i 4). Nitki te z roztworem



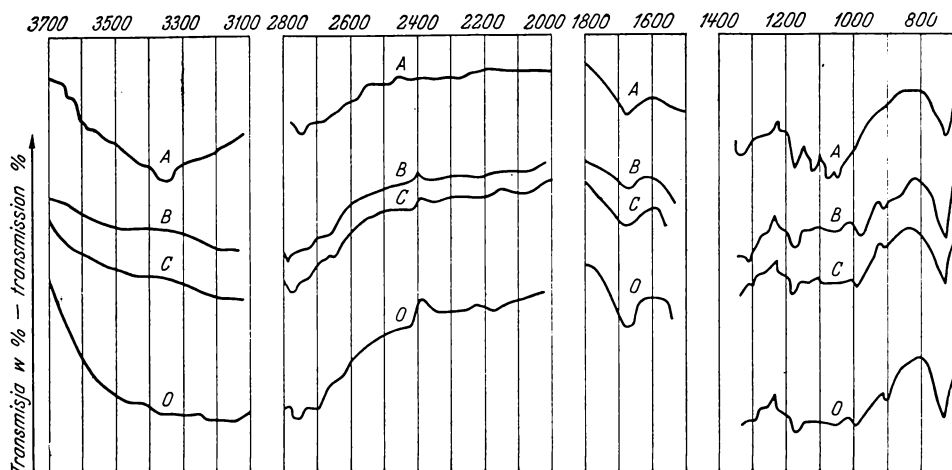
Rys. 3. Nitka wielocukru glebowego.
Pow. 160 ×

A soil polysaccharide filament. Magn.
160 ×



Rys. 4. Nitka wielocukru glebowego.
Pow. 320 ×

A soil polysaccharide filament. Magn.
320 ×



Rys. 5. Widma sorpcji promieni podczerwonych

A — wielocukry glebowe, B i C — wielocukry glebowe — Al(Na), O — linters

Infrared absorption spectra

A — soil polysaccharides, B, C — soil polysaccharides — Al(Na), O — linters

jodu w roztworze $ZnCl_2$, zależnie od grubości i długości, przyjmują barwę od żółtej przez niebieską do fioletowej i czarnej (najdrobniejsze mają kolor żółty). Nitki ogrzewane w tyglu porcelanowym najpierw ulegają zwęgleniu, a następnie spalają się nie zostawiając popiołu. Pod działaniem stężonego H_3PO_4 po ogrzaniu oddestylowuje z nich hydroksymetylofurfurol, barwiący bibułę nasyconą octanem aniliny na kolor czerwonożółty [16], charakterystyczny dla heksoz. Po przeprowadzeniu acetolizy (bezwodnik kwasu octowego i kwas siarkowy), osad ulega hydrolizie w kwasie siarkowym [10]. Systematyczna analiza hydrolizatu metodą Dische [16] wykazuje obecność glikozy i kwasów uronowych. Przeprowadzone badania na pentozy z floroglucyną, orcyną i octanem aniliny wykazują brak tych związków w hydrolizacie. Zawiesina nitek w wodzie destylowanej nie redukuje roztworu Fehlinga. Ze względu na małe ilości otrzymanej substancji nie można było wykonać analizy ilościowej nitek, lecz przeprowadzono spektrofotometryczne badania otrzymanej substancji w podczerwieni. Zawiesinę nitek w oleju parafinowym analizowano na aparacie U.R.10 Karl Zeiss, Jena. Próbkę były suszone w temperaturze $50^\circ C$. W celu porównania wykonano w tych samych warunkach analizę sorpcji promieni podczerwonych przez celulozę bawełnianą, zwaną lintersem.

Na rysunku 5 krzywa A przedstawia widmo dobrze oczyszczonych długich nitek substancji Aⁿ. Krzywe B i C są to widma nitek niedokładnie zdeminalizowanych, wytrąconych z roztworów o różnym na-

tężeniu barwy, zaznaczonych na rys. 2. Roztwory te zawierały kationy Na^+ i Al^{3+} ². Krzywa *O* przedstawia widmo sorpcji promieni podczerwonych dla najczystszej celulozy bawełnianej, zwanej lintersem.

Ten sam charakter krzywej sorpcji promieni podczerwonych dla celulozy bawełnianej w oleju parafinowym w aparacie U.R.10 Karl Zeiss, Jena, otrzymali *U r b a ń s k i* i współpracownicy [17]. Krzywe *O*, *B* i *C* mają identyczny przebieg.

W obszarze 3500—3200 cm^{-1} szerokie pasma sorpcji, występujące w widmie lintersu i wielocukrów glebowych, wskazują na obecność wiązanych wodorowo grup OH. Mogą to być wiązania polimeryzacyjne, chelatowe i asocjacyjne (międzycząsteczkowe). Wyraźne pasmo sorpcji 3380—3320 cm^{-1} , występujące w widmie czystych nitek wielocukru glebowego, jak wskazują badania *K u h n a* [za 3]; odpowiada spolimeryzowanym alkoholom. Obecne we wszystkich widmach ostre pasmo 1630 cm^{-1} sygnalizuje obecność grup karboksylowych. Zasadniczo widmo to odpowiada grupom karbonylowym, zawartym zarówno w aldehydach, jak w ketonach i kwasach. *U r b a ń s k i* i współpracownicy [18] badając w tych warunkach cukry proste, dwu- i trójcukry, stwierdzili brak tego pasma, co świadczy, że związki te w stanie stałym mają budowę cykliczną.

Na brak grup karbonylowych w badanych wielocukrach glebowych wskazuje również negatywna reakcja z roztworem Fehlinga. Natomiast obecność grup karboksylowych sygnalizowana jest w systematycznej analizie metodą *Dische*.

W najbardziej charakterystycznym obszarze widma w zakresie 1300—900 cm^{-1} czyste wielocukry glebowe (krzywa *A*) wykazują wyraźne pasma sorpcji dla 1190—1150 cm^{-1} , 1143—1124 cm^{-1} , 1098—1063 cm^{-1} i 1056—1063 cm^{-1} . Dokładnie takie pasma sorpcji podają *B e r g m a n n* i *P i n c h a s* [4] dla acetalu i ketali. Wskazuje to więc, że wytrącone wielocukry glebowe należą do polipiranoz.

Występujące we wszystkich silne pasmo sorpcji o długości fali 13,8 mikrona (725 m^{-1}) przypisuje się β odmianom cukrów [18].

WNIOSKI

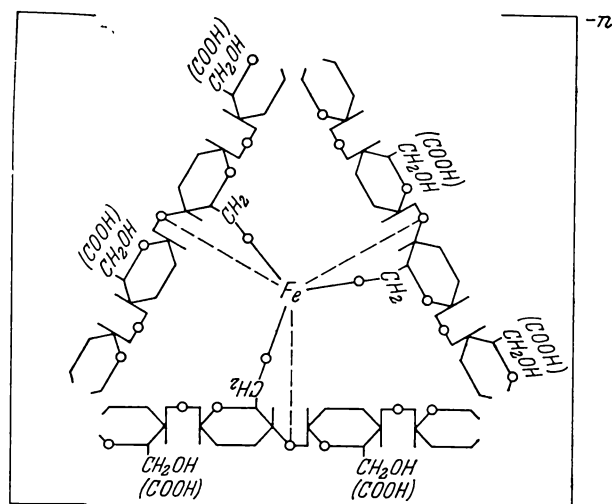
Dotychczasowe badania związków żelaza w glebie dowodzą, że tworzy ono trwałe, najprawdopodobniej chelatowe połączenia z substancją organiczną [2, 6, 7, 14, 15]. Badania *L y n c h a* i współpracowników [9] wykazują, że istnieje pewna optymalna długość łańcucha celulozy, która

² O występowaniu glinu w kwasach fulwowych podano w następnej publikacji.

warunkuje jej sorpcję przez montmorylonit. Badacze ci uważają, że dla sorpcji celulozy niezbędna jest jej rozpuszczalność. Kononowa [8] stosując elektroforezę bibułową do analizy kwasów fulwowych stwierdziła, że kation żelazowy wchodzi w skład makroanionu, który przesuwana się ku anodzie.

Badacze szwajcarscy Müller i współpracownicy [11] oczyszczając na kationicie Dowex 50W X12 podfrakcję cukrów, zawartą w kwasach fulwowych (wg Forsytha [5]), otrzymali również cukry podobne do waty.

Zestawiając powyższe z wynikami niniejszych badań można by zaproponować wzór hipotetyczny makroanionu żelazowo- β -poliglikozowego (rys. 6).



Rys. 6. Hipotetyczny wzór chelatu żelazowo- β -poliglikozowego; n — ilość grup COOH

Hypothetical structure of the ferric polyglycose chelate ring; n — number of COOH groups

W zaproponowanym wzorze żelazo wchodzi w skład nowo powstałego sześciocząłowego pierścienia, co tłumaczyłoby trwałość, jaką odznaczają się te związki. Właściwości anionu nadają grupy karboksylowe podane w nawiasach, które wg badaczy szwajcarskich zawiera co piąty-siódmy segment wielocukrów glebowych [11]. Grupy karboksylowe i wodorotlenowe predystynowałyby taki makroanion do dwustopniowej wymiany kationów, jak to wykazują związki humusowe. Sól sodowa tego związku jest rozpuszczalna w wodzie, jego kwas zaś jest związkiem nierozpuszcz-

czalnym. Tego rodzaju makroanion mógłby tworzyć pochodne zawierające azot (amidy), którego obecność w kwasach fulwowych jest bezdyskusyjna.

Promotorowi Prof. Dr A. Musierowiczowi dziękuję za życzliwą opiekę i wskazówki z dziedziny gleboznawstwa. Prof. Dr A. Kleszczyskiemu wyrażam serdeczne podziękowanie za cenne wskazówki w czasie wykonywania niniejszych badań.

LITERATURA

- [1] Arnieszka E.: Rukowodstwo po chemiczeskomu analizu poczw. Izdat. Moskows. Uniwiersit., 1961.
- [2] Atkinson J., Wright J.: Chelation and the vertical movement of soil constituents. *Soil Sci.*, 84, 1957, 1.
- [3] Bellami L.: Infrakrasnyje spektry molekuł. Izdat. Inostr. Literat. Moskwa 1957.
- [4] Bergman E., Pinchas S.: Investigation the structure of carbonhydrates by infrared spectra. *Res. Trav. Chim.*, 71, 1958, 161.
- [5] Forsyth W.: Studies on the more soluble complexes of soil organic matter. *The Biochem. J.*, 46, 1950, 141.
- [6] Kauriczew J., Kułakow E., Nozdrunowa N.: O prirodie kompleksnych żelezo-organiczeskich sojedineniji w poczwie. Dokł. Sowiets. Poczwow. k VII Meždunarodnomu Kongresu w S. Sz. A., Moskwa 1960.
- [7] Kawaguchi K., Kyuma K.: On the complex formation between soil and polyvalent cations. *Soil a. Plant Food*, 54, 1959, 63.
- [8] Kononowa M., Titowa N.: Primienienije elektroforeza na bumagie dla frakcjonowania gumusowych wieszczestw poczwiy i izuczenije ich kompleksnych coneksnych sojedineniji s żelezom. *Poczwowiedien.*, 11, 1961, 81.
- [9] Lynch D., Wright L., Cotnoir L.: The adsorption of carbonhydrates and related compounds on clay minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 20, 1959, 6.
- [10] *Methods in carbonhydrate Chemistry*, vol. 3, Celulose. New York—London, 1963.
- [11] Müller M., Mehta N., Deuel H.: Chromatographische Fraktionierung von Bodenpolysacchariden an Cellulose-Anionenaustauschern. *Zeitschr. f. Pflanzenern., D. u. B.*, 90, 1960, 139.
- [12] Proch J.: O primienieniji jonoobmiennych smoł dla izuczenija gumusowych wieszczestw. *Poczwowiedien.*, 1, 1961, 95.
- [13] Samuelson O.: Jonity w chemii analitycznej. PWN, Warszawa 1958.
- [14] Schnitzer N., Skinner S.: Organo-metalic interactions in soils. I. Reactions between a number metal ions and the organic matter of a podzol B_h horizon. *Soil Sci*, 96, 1963, 86.
- [15] Schnitzer N., Skinner S.: Organo-metalic interactions in soils. II. Reactions between different forms of iron and aluminium and the organic matter of podzol B_h horizon. *Ibid.* 181.
- [16] Struszyński M.: Jakościowa analiza organiczna. PWN, Warszawa 1957.
- [17] Urbański T., Hofman W., Ostrowski T., Witanowski M.: Infrared absorption spectra of products of carbonisation of cellulose. *Bull. Acad. Polon. Sci., ser. Sci., Chim., Geolog., Geogr.*, 7, 1959, 851.
- [18] Urbański T., Hofman W., Witanowski M.: The infrared spectra of some carbonhydrates. *Ibid.* 619.

С. ФЛОРЬЯНЬЧИК

РАЗДЕЛЕНИЕ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ НА СИЛЬНО ЩЕЛОЧНОМ АНИОНИТЕ

ЧАСТЬ I. ЖЕЛЕЗО-ГЛЮКОЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кафедра Почвоведения Варшавской Сельскохозяйственной Академии
Кафедра Общей Химии Варшавской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

Раствор так называемых фульвовых кислот из темноцветной (черной) почвы, полученный по схеме помещенной на стр. 2 и 3 (характеристика в таб. 1), фильтровали через ионитовый фильтр, наполненный анионитом „Amberlit IRA-400 SO_4^{2-} ”. Скорость фильтрации — 20 мм в час или того меньше. В этих условиях адсорбировалось на слое анионита около 50% органического вещества, в пересчете на углерод. Предварительное исследование оптической плотности (рис. 1) показывает, что в колонне задерживаются окрашенные соединения.

После удаления иона SO_4^{2-} , часть адсорбированных соединений отмывали 1 м раствором NaHCO_3 . Ход элюации по предварительной оценке измерения экстинкции показан на рис. 2. Химическими определениями установлено, что содержание углерода в элюате составляет около 15% от количества адсорбированного на ионите.

Соединения элюированные из ионита 1 м раствором NaHCO_3 не содержат азота. Ввиду неудавшейся попытки экстрагирования органического вещества из элюата органическими растворителями, проведена деминерализация с помощью катионита H^+ и анионита OH^- . В ходе этого процесса осаждается в кислой среде очень мелкий осадок красного цвета, растворимый в щелочной среде. Взбалтывание этого осадка с избыточным количеством катионита вызывает его разложение на катион Fe^{3+} , адсорбированный на катионите и на осадок очень мелких нитей. Нити, оставленные над катионитом в течение довольно продолжительного времени, приобретают сверх 10 мм длину (снимки под микроскопом — рис. 3 и 4). Спектрографический анализ в инфракрасной части спектра (рис. 5) показывает, что мелкие нити образовавшиеся из раствора содержащего алюминий и натрий имеют такую же структуру, как целлюлоза хлопка (linters). Длинные нити образовавшиеся из раствора свободного от минеральных соединений обнаруживают структуры β -полиглюкопиранозы.

Проведенные вспомогательные исследования с раствором целлюлозы в железо-растворителя давали на катионите H^+ также осадок красного цвета, нерастворимый в кислой среде. Взбалтывание этого осадка с избыточным количеством катионита H^+ дает катион Fe^{3+} , адсорбированный на катионите и аморфный осадок целлюлозы. Осажденная над катионитом аморфная целлюлоза после подкисления раствора очень медленно переходит в нитевидную форму.

На основании проведенных исследований и учета существовавших до сих под достижений других исследователей, рекомендуется гипотетическая формула макроаниона железо- β -полиглюкозы (рис. 6).

S. FLORJAŃCZYK

SEPARATION OF SO CALLED FULVIC ACIDS ON A STRONGLY
BASIC ANION EXCHANGER

PART I. FERRIC GLYCOSE COMPOUNDS

Department of General Chemistry Warsaw Agricultural University

Summary

A solution of so called fulvic acids obtained from black earths by the procedure given on p. 2, 3 (characteristics in tab. 1) was filtered through a column filled with the anionite Amberlit IRA-400 SO_4^{2-} . Filtration rate was 20 ml/h or less. Under these conditions, about 50% of organic substance (reduced to carbon) is absorbed by the ionite filling. Initial optical density tests (fig. 1) indicated that the column retains the colored compounds.

After elution from the ions SO_4 , part of the absorbed compounds was eluted with 1m NaHCO_3 solution. The progress of elution, estimated from the initial extinction measurements, is illustrated in fig. 2.

The chemical analysis indicated that the carbon content of the eluated amounted to 15% of the quantity absorbed by the ionite.

The compounds eluted from the ionite with 1m NaHCO_3 do not contain nitrogen. Since the attempts to extract the organic substances from the eluate by means of organic solvents had failed, static ionizing demineralization with the cationite H^+ and the anionite OH^- was performed. One of the products precipitated in the acid medium during this process was a minute red substance soluble in an alkaline medium. This precipitate, shaken out with cationite excess, decomposes to cation Fe^{3+} absorbed by the cationite and a sediment of minute filaments. Left on the cation for some length of time, those filaments reach 10 mm length or more (micrographs fig. 3, 4). Spectrophotometric analysis in the infrared spectra (fig. 5) shows tiny filaments, excreted from the solution containing aluminium and sodium, which have a structure similar to that of cotton cellulose (linters). The long filaments, separated from the solution containing no mineral constituents, show the structure of β -polyglycopiranoose.

Supplementary investigations performed with cellulose solution in a ferric solvent on the cationite H^+ gave also a red precipitate insoluble in acid medium. This sediment, shaken out with an excess quantity of cationite H^+ , gives cation Fe^{3+} absorbed by the cationite, and on amorphous cellulose precipitate. The amorphous cellulose shaken out on the cationite takes after acidification of the solution very slowly filament form.

On basis of the above investigations and present findings by other authors, a. hypothetical structure of the ferric-polyglycose macroanions is proposed (fig. 6).