

STANISŁAWA FLORJAŃCZYK

ROZDZIELANIE TAK ZWANYCH KWASÓW FULWOWYCH
NA ANIONICIE SILNIE ZASADOWYM

Część II

GLIN WE FRAKCJI KWASÓW FULWOWYCH

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

WSTĘP

Występowanie glinu w kwaśnym roztworze substancji humusowej, zwanej umownie „kwasami fulwowymi”, jest w świetle dotychczasowych badań bezsporne. Związki organiczne zawarte w tej frakcji wydają się silniej wiązać glin i żelazo niż roztwór kwasu solnego o tym samym aktualnym stężeniu jonów wodorowych [3]. Jonity obsadzone glinem mogą być od niego uwolnione przez przemywanie kwasami fulwowymi [6]. Otrzymany roztwór [6] miareczkowany konduktometrycznie wskazuje na kompleksowe wiązanie glinu. Wielkocząsteczkowe układy zawarte w kwasach fulwowych zawierają glin w makroanionowej części [1].

Badania związków glinu w glebie napotykają na ogromne trudności głównie dlatego, że pierwiastek ten wchodzi w skład jej mineralnej i organicznej części. Różne formy krystaliczne tlenku i wodorotlenku glinu, ich charakter amfoteryczny i wynikające stąd różne własności fizyczne i chemiczne stanowią dodatkową przeszkodę w badaniach glinu w glebie.

W większości prac badania związków glinu były prowadzone łącznie ze związkami żelaza. Istnieje nawet nazwa „związki glino-żelazo-organiczne”. Postępowanie to nie wydaje się słuszne z punktu widzenia chemicznego. Własności chemiczne glinu, tworzącego tylko jeden tlenek

o charakterze amfoterycznym, są zgoła różne od własności żelaza, tworzącego 2 tlenki. Tlenek glinu wykazuje silne działanie jako katalizator dehydratacyjny. Tlenek żelaza trójwartościowego katalizuje procesy dehydrogenacji. Łatwość przechodzenia związków żelazowych w żelazawe i na odwrót ma z pewnością ogromne znaczenie dla procesów utleniania i redukcji, odbywających się w glebie. Zarówno żelazo, jak i glin mogą tworzyć związki mineralno-organiczne o bardzo podobnych własnościach, co utrudnia ich rozdzielenie. Należy podkreślić, że dotychczas nie udało się wyizolować związków glino-żelazo-organicznych z gleby, i tylko przypuszcza się, że takie istnieją. Na istnienie trwałego połączenia żelazo-organicznego wskazują opisane poprzednio badania [4], przy których wyłoniła się właśnie sprawa związków z glinem.

Tak zwane kwasy fulwowe z punktu widzenia chemicznego są mieszaniną związków, których wspólną cechą jest rozpuszczalność w wodzie zarówno w środowisku kwaśnym, jak i alkalicznym. Ilość związków, charakteryzujących się taką własnością, jest ogromna. Przede wszystkim należy tu zaliczyć związki amfoteryczne, a więc właśnie tlenek i wodorotlenek glinu, związki organiczne o funkcjach obojnaczących, jak np. aminokwasy oraz wiele związków organicznych o charakterze słabych kwasów czy słabych zasad, tworzących rozpuszczalne sole lub kompleksowe połączenia typu chelatowego. Rozdzielenie takiej mieszaniny substancji mineralnych, mineralno-organicznych i organicznych wydaje się jedynie możliwe przy zastosowaniu subtelnych metod fizyko-chemicznych, jak sorpcja, chromatografia czy elektroforeza bibułowa. Dotychczasowe badania kwasów fulwowych tymi metodami [5, 7, 15] wykazują, że jest to mieszanina wielkocząsteczkowych związków o bardzo zbliżonych własnościach chemicznych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do rozdzielania kwasów fulwowych zastosowano anionit silnie zasadowy, o małym stopniu usieciowienia, Amberlit IRA-400. Jonit taki zdolny jest do wymiany jonów wielkocząsteczkowych, nawet o bardzo słabo wyrażonej funkcji kwasowej, z roztworów zarówno kwaśnych, obojętnych, jak słabo alkalicznych. Dodatkowe własności absorpcyjne anionitu, poza własnościami jonowymiennymi, mogą być bardzo pomocne przy chromatografii kwasów fulwowych.

W celu uniemożliwienia wymiany jonów mineralnych do sączenia roztworów kwasów fulwowych, otrzymanych z alkalicznego wyciągu, w którym kwasy huminowe strącono kwasem siarkowym, zastosowano Amberlit IRA-400 SO_4^{2-} .

Analogiczne badania z kwasami fulwowymi pozostałymi w kwaśnym

roztworze przeprowadzono na kolumnie z Amberlit IRA-400 Cl^- , po strąceniu kwasów huminowych za pomocą HCl . W obu przypadkach wyniki były identyczne.

Przeprowadzone poprzednio badania kwasów fulwowych na kationicie wykazały jedynie, że część substancji organicznej wiąże się z nim trwale [12].

Anionity są bardziej predestynowane do rozdzielania związków zawierających czynne grupy kwasowe [14].

Kwasy fulwowe ekstrahowano z czarnej ziemi po usunięciu bitumin i następnej dekalcytacji za pomocą 0,1n NaOH . Roztwór zakwaszono następnie do pH ok. 2 stężonym kwasem siarkowym i po godzinnej koagulacji na gorącej łaźni wodnej odsączono kwasy huminowe przez filtr szklany G4. Kolejne wyciągi kwasów fulwowych sączono przez kolumnę, w której znajdował się Amberlit IRA-400 SO_4^{2-} . Zasorbowane na złożu jonitu związki po odmyciu od jonu SO_4^{2-} wodą destylowaną, eluowano 1 m roztworem NaHCO_3 . Zbierany w próbkach umieszczonych w kolektorze eluat badano kolorometrycznie oznaczając gęstość optyczną przez filtr zielony w kolorymetrze Leitza i potencjometrycznie na potencjometrze lampowym, elektrodami szklaną i kalomelową. Dokładny opis preparowania kwasów fulwowych, wykresy przebiegu sorpcji i eluowania części związków zasorbowanych na jonicie, podano w poprzedniej pracy [4].

Eluat zawierał Na_2SO_4 i Na_2CO_3 , naturalne składniki wymiany jonów mineralnych i przechodzącego roztworu oraz nieznaną substancję, składową część kwasów fulwowych.

Po nieudanych próbach ekstrakcji substancji glebowych rozpuszczalnikami organicznymi roztwór poddano statycznej demineralizacji jonitacyjnej. Wprowadzając do roztworu na przemian kationit H^+ i anionit OH^- wypierano stopniowo jony Na^+ i SO_4^{2-} . Jony CO_3^{2-} samorzutnie opuszczały układ w środowisku kwaśnym.

Tego rodzaju metoda pozwala zmieniać odczyn roztworu bez wprowadzania nowych jonów mineralnych. Dzięki temu udało się uchwycić wytrącający się przy pH ok. 5 biały, koloidalny osad zarówno przy przejściu ze środowiska alkalicznego w kwaśne (kationit), jak i z kwaśnego w alkaliczne (anionit). Osad ten rozpuszczał się w środowisku silnie kwaśnym i silnie alkalicznym. Z roztworu kwaśnego był sorbowany przez anionit w formie OH^- . Z anionitu można go było eluować 1n roztworem NaOH , a w eluacie ponownie wytrącić zakwaszając kationitem H^+ do pH ok. 5—6. Nie udało się natomiast zauważyć absorpcji na kationicie z roztworu alkalicznego.

Odsączony galaretowaty osad rozpuszczony w kwasie strąca się wodorotlenkiem amonu i nie rozpuszcza w jego nadmiarze. Po wyprażeniu daje błękit Thenarda z $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. W obojętnym roztworze z azyną wa-

niliny daje żółty osad charakterystyczny dla jonów Al^{3+} w odróżnieniu od cynku, który w tych warunkach daje osad pomarańczowo-czerwony [10]. Wyprażony biały osad, oglądany pod mikroskopem, przedstawia słupki; byłyby to więc γ Al_2O_3 .

Drugim produktem wytrącającym się w kwaśnym środowisku jest barwny związek chelatowy żelazowo- β -poliglikozowy, rozpadający się na żelazo i nitki wielocukru glebowego [4].

Jednakże w bezbarwnym eluacie, a więc nie zawierającym chelatu żelazowego, po zakwaszeniu kationitem H^+ do pH ok. 5 powstaje najpierw osad $Al(OH)_3$, a po dalszym zakwaszaniu łatwo wytrącają się również nitki wielocukru glebowego. Fakt ten przemawiałby więc za słabym wiązaniem glinu z wielocukrami glebowymi. Za istnieniem tego rodzaju więzi przemawia również analiza spektrofotometryczna w podczerwieni, wykonana na aparacie U.R.10, Karl Zeiss, Jena, w zawiesinie w oleju parafinowym. W zakresie 2,6 do 5 mikronów badania trzeba prowadzić przez pryzmat KBr, widmo dla dłuższych fal uzyskuje się przez pryzmat NaCl.

Uderzające jest podobieństwo widma sorpcji promieni podczerwonych przez drobne nitki wyodrębnione z roztworu, z którego nie usunięto glinu (krzywa B i C rys. 5 w pracy [4] z widmem najczystszej celulozy bawełnianej, zwanej lintersem (krzywa O). Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że zarówno w widmie celulozy (krzywa O), jak i wielocukrów glebowych (krzywe B i C), występuje pasmo sorpcji dla $990-970\text{ cm}^{-1}$. Pasma to nie pojawia się w przypadku analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni wielocukrów glebowych, uwolnionych od glinu (dużych, dokładnie oczyszczonych nitek). Urbaniński i współpracownicy [16] wykryli pasmo $990-970\text{ cm}^{-1}$ w widmach laktozy i rafinozy i przypisują je strukturze $-O-C-O-C-O-$. Wynikałoby stąd, że tego rodzaju struktury występują zarówno w celulozie, jak i w połączeniach glinu z β -poliglikozą.

Badania sorpcji glikozy przez minerały ilaste [2] oraz sorpcji celulozy przez te minerały [8, 9], przemawiałyby również za wiązaniem, glin-poliglikoza.

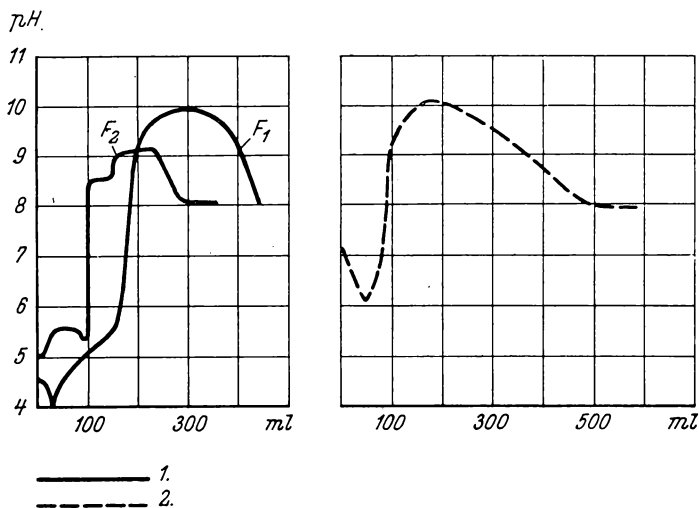
Tak przeprowadzona analiza roztworów kwasów fulwowych wykazuje jedynie, że glin i poliglikoza w otrzymanym eluacie tworzą, być może, nietrwałe połączenia, lecz nie odpowiada na pytanie, czy połączenie to istniało już w kwasach fulwowych.

Aby ustalić, czy zawarte w badanym roztworze glin i żelazo pochodziły ze składników mineralnych gleby, czy też związane były z substancją organiczną, przeprowadzono następujące badania. Mieszaninę 5 g $Fe_2(SO_4)_3$ i 5 g $Al_2(SO_4)_3$ rozpuszczono na gorąco w 400 ml wody. Roztwór ten przez stopniowe dodawanie na zimno stężonego NaOH dopro-

wadzano do stężenia 0,1n (analogia z ekstrakcją związków humusowych). Po przesączeniu przez filtr szklany G4 można było od razu stwierdzić, że w tych warunkach roztwór nie zawiera jonów Fe^{3+} . Zawarte więc w roztworze kwasów fulwowych żelazo może jedynie stanowić składową część bardzo trwałych połączeń z substancją organiczną.

Zgoła odmiennie przedstawia się zagadnienie glinu. Jak łatwo było przewidzieć, w środowisku alkalicznym glin przechodzi do roztworu. Traktując kolejno alkaliczny roztwór stężonym kwasem siarkowym do osiągnięcia pH ok. 2 również pozostawia się glin w roztworze.

Kwaśny roztwór zawierający Al^{3+} (analogia kwasów fulwowych) wprowadzono następnie na złożę jonitu Amberlit IRA-400 SO_4^{2-} . Pro-



Przebieg eluowania za pomocą 1m NaHCO_3 zasorbowanego na anionicie

1 kwasów fulwowych, 2 — soli glinu

Course of elution with 1m NaHCO_3 of fulvic acids and aluminium salts absorbed by Ambrelit IRA-400 SO_4^{2-}

1 — fulvic acids, 2 — aluminium salts

wadząc sączenie w tych samych warunkach, jak to miało miejsce z kwasami fulwowymi [4], stwierdzono, że część glinu zatrzymywana jest na jonicie.

Zaabsorbowany na Amberlit IRA-400 SO_4^{2-} glin w procesie eluacji 1m roztworem NaHCO_3 przechodzi do wycieku, którego odczyn jest silnie alkaliczny (pH wynosi ok. 10), tak jak eluat w przypadku kwasów fulwowych (rys.).

Z alkalicznego wycieku przy pH ok. 5 można wytrącić $\text{Al}(\text{OH})_3$ zarówno przez dodanie kwasu, jak dodanie kationitu H^+ .

Przeprowadzone badania pomocnicze dają więc wyraźną wskazówkę, że glin zawarty w roztworze tzw. kwasów fulwowych może pochodzić, przynajmniej częściowo, z mineralnej części gleby i nie musi być związany z substancją organiczną. Wydaje się, że amfoteryczny wodorotlenek glinu ma podobne własności do poliheksozy, z którą może tworzyć nie-trwałe połączenia.

Jak wiadomo, glin w glebie występuje w bardzo wielu związkach i zależnie od użytego ekstrahenta ekstrahuje się różne jego ilości [17].

Obok poglądów, jakoby glin migrował w profilu glebowym w postaci połączeń organicznych [1], R a u p a c h [13] wskazuje na ruchliwość mineralnych związków glinu, uzależnioną od odczynu gleby i zawartości w niej buforów. W glebie wg R a u p a c h a [13] należy liczyć się z obecnością jonów $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ i $(\text{Al}_3(\text{OH})_7^{2+})_n$, gdzie n najczęściej równa się 2. Wyniki badań P a H o H s u i R i c h [11] wskazują na istnienie w glebie bardzo trwałych kompleksowych jonów $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$. Jony te mają najprawdopodobniej budowę pierścieniową i występują w formie uwodnionej $12\text{H}_2\text{O}$ [11]. Świadczyłyby to o dużym podobieństwie strukturalnym poliglikozy i związków glinu.

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

LITERATURA

- [1] Aleksandrowa L.: Sowremiennyje predstavlenije o prirode gumusowych wieszczestw i ich organo-mineralnych proizwodnych. Problemy Poczwoiwied., Moskwa 1962.
- [2] De S., Rastogi R.: Adsorptive behaviour of d-glucose with clay minerals. Zeitschr. f. Pflanzenern., D. u. B., 98, 1962, 121.
- [3] Fatianow A.: Niekotoryje osobienosti reakcji mezdru poczwami i rastworami fulwokislot. Poczwoiwiedien., 8, 1958, 102.
- [4] Florjańczyk S.: Rozdzielanie tak zwanych kwasów fulwowych na anionie silnie zasadowym. Część I. Związki żelazowo-glikozowe. Roczn. Glebozn., t. XV, z. 1, s.
- [5] Forsyth W.: Studies on the more soluble complexes of soil organic matter. The Biochem. J., 46, 1950, 141.
- [6] Kawaguchi K., Kyuma K.: On the complex formation between soil and polyvalent cations. Soil a. Plant Food, 54, 1959.
- [7] Kononowa M., Bielczikowa N.: K izuczeniju prirody gumusowych wieszczestw poczwy prijemami frakcionirowanija. Poczwoiwiedien. 11, 1960, 1.
- [8] Lynch D., Wright L., Cotnoir L. jr.: The adsorption of carbonhydrates and related compounds on clay minerals.
- [9] Lynch D., Wright L., Cotnoir L., jr.: Some factors affecting the adsorption of cellulose compounds, pectins and hemicelulose compounds on clay minerals. Soil Sci., 84, 1957, 113.

- [10] Matyja R.: Azyna waniliny i możliwość jej zastosowania w analizie chemicznej. *Chemia Analit.*, 8, 1963, 437.
- [11] Pa Ho Hsu, Rich C.: Aluminium fixation in a synthetic cation exchanger. *Soil. Sci. Amer.*, 24 1960, 21.
- [12] Proch J.: O primirni rni jonoobmiennych smoł dla izuczenija gumusowych wieszczstw. *Poczwo wieden.*, 1, 1961, 95.
- [13] Raupach M.: Aluminium ions in aluminium hydroxide, phosphate, and soil-water system. *Nature* 188, 1960, 1049.
- [14] Samuelson O.: Jonity w chemii analitycznej. PWN. Warszawa 1958.
- [15] Scheffer F., Ziechmann W., Scholz H.: Die Anwendung der Säulenadsorptionschromatographie zur Trennung von Huminsäuren. *Zeitsch. f. Pflanzenern., D. u. B.*, 85, 1959, 50.
- [16] Urbański T., Hofman W., Witanowski M.: The infrared spektra of some carbonhydrates. *Bull. Polon. Acad. Polon. Sci., ser. Sci. Chim. Geolog. Geogr.*, 7, 1959, 619.
- [17] Yunan T., Fiskell J.: Aluminium Studies. II. The ekstraktion of aluminium from Florida soils. *J. Proc. Soil Sci. Amer.*, 23, 1959, 202.

С ФЛОРЬЯНЬЧИК

РАЗДЕЛЕНИЕ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ НА СИЛЬНО ЩЕЛОЧНОМ АНИОНИТЕ
ЧАСТЬ II. АЛЮМИНИЙ ВО ФРАКЦИИ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ

ЧАСТЬ II. АЛЮМИНИЙ ВО ФРАКЦИИ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ

Кафедра Почвоведения Варшавской Сельскохозяйственной Академии
Кафедра Общей Химии Варшавской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

Так называемые фульвовые кислоты извлеченные из темноцветной почвы подвергаются частичной адсорбции на анионите „Amberlit IRA-400 SO₄²⁻”. Как показано прежде [4] с помощью 1 м раствора NaHCO₃ отмывается из ионита часть адсорбированного вещества. Анализ элюата показывает присутствие прочного окрашенного соединения железо-полиглюкозы [4] и лабильного бесцветного соединения алюминия с полиглюкозой. Проводили диагностические исследования с раствором содержащим соль алюминия и железа, трактую его как почвенный раствор. Исследования показали, что во время приготавливания так называемых фульвовых кислот в этот раствор может переходить алюминий из минеральных соединений. Дальнейшее исследование подкисленного раствора содержащего Al³⁺ на анионите „Amberlit IRA-400 SO₄²⁻” (аналогично фульвовым кислотам) показали, что алюминий частично адсорбируется анионитом и подлежит элюации из него 1 м раствором NaHCO₃. Это свидетельствует о том, что переходящий в раствор фульвовых кислот алюминий реагирует как полиглюкоза. Результаты эти убедительно доказывают, что алюминий находящийся в растворе фульвовых кислот не должен быть в связи с полиглюкозой. Однако спектрофотометрические исследования в инфракрасной части показывают возможность существования связи между почвенной полиглюкозой и алюминием. Эта связь была бы такого типа, как связь полиглюкозы в целлюлозе (адсорбция в пределах 990—970 см⁻¹).

S. FLORJAŃCZYK

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

PART II. ALUMINIUM IN THE FULVIC-ACIDS FRACTION

Department of General Chemistry, Warsaw Agricultural University

S u m m a r y

The so called fulvic acids obtained from black earths undergo partial sorption on the anionite Amberlit IRA-400 SO_4^{2-} . As was mentioned before [4], the absorbed part of the substance was eluted from the anionite by means of 1m NaHCO_3 solution. Analysis of the eluate indicated the presence of the stable colored ferric polyglycose compound [4] and an unstable colorless aluminium-polyglycose compound. Diagnostic tests were performed with the solution containing the aluminium and the ferric salt, treating it as soil solution. It was found that during the process of preparation of the so called fulvic acids, aluminium may pass from mineral compounds of those solutions. Further investigations of an acid solution containing Al^{3+} on the anionite Amberlit IRA-400 SO_4^{2-} (similarly as in the case of fulvic acids) have shown that the aluminium is partly absorbed by the anionite, from which it was eluted with 1m NaHCO_3 solution. This indicates that the aluminium passing to the so called fulvic acids solution behaves similarly as polyglycose. Those findings prove definitely that the aluminium contained in the fulvic-acids solution was not necessarily bound with the polyglycose. Spectrophotometric tests in the infrared spectra seem on the other hand to indicate the existence of a bond between the soil polysaccharide and the aluminium. Such a bond is presumably of the same type as that between polyglycose and cellulose (sorption in the range 990—970 cm^{-1}).