

LEON MICHAJLUK

## BROMOWANIE I NITROWANIE PRÓCHNICY I KWASÓW PRÓCHNICZNYCH JAKO JEDNA Z METOD ICH WYDZIELANIA I FRAKCJONOWANIA

Katedra Gleboznawstwa WSR Poznań

Wydzielanie kwasów próchnicznych odbywa się przeważnie na drodze ich ekstrakcji różnymi odczynnikami nieorganicznymi, a następnie poprzez zmianę pH, chromatografię kolumnową i bibułową, elektroforezę lub za pomocą ultrawirówki rozdziela się kwasy próchniczne na różne frakcje.

Otrzymane w ten sposób kwasy poddawane są dalszym badaniom chemicznym i fizyko-chemicznym.

Obecnie stosowana jest szeroko metoda ekstrakcji związków próchnicznych środkami obojętnymi. Przy tej metodzie oznacza się jedynie węgiel i azot w poszczególnych frakcjach. Ma ona duże zastosowanie w praktyce rolniczej, nie pozwala jednak na prowadzenie badań nad ich budową.

Rozdział i wydzielanie kwasów próchnicznych jest pracą bardzo żmudną, a dla niektórych próbek glebowych jest czasem niemożliwa do wykonania, tym bardziej że do badań chemicznych konieczne jest uzyskanie od 20 do 50 g bezwodnych i bezpopielnych kwasów próchnicznych.

Trzeba również podkreślić, że rozfrakcjonowane kwasy próchniczne w oparciu o metody klasyczne i ich oczyszczenie nie dawało w wyniku końcowym substancji czystej, ale zawsze mieszaninę związków o zbliżonym składzie elementarnym i podobnej budowie. Wszystkie jednak badania chemiczne potwierdzają aromatyczny charakter tych związków.

Aromatyczny charakter kwasów próchnicznych pozwala przypuszczać, że ich pochodne powinny mieć różną rozpuszczalność, co umożliwiłoby ich rozdział przez krystalizację w różnych rozpuszczalnikach organicznych.

Najłatwiejsze jest otrzymanie pochodnych bromowych i nitrowych. Ich otrzymanie przebiega z bardzo dużą wydajnością i nie powoduje żadnych zmian w budowie poza wprowadzeniem podstawników. Jedyłą trudnością było znalezienie odpowiednich warunków bromowania i nitrowania oraz zastosowania odpowiedniego środowiska.

Wstępne próby bromowania nasunęły przypuszczenie istnienia związków aromatycznych wielopierścieniowych. Dlatego całość reakcji bromowania i nitrowania prowadzono stosując metodykę dla pochodnych antracenu.

Do prób użyto kwasów huminowych brunatnych i kwasów hmatome-lanowych z czarnej ziemi kujawskiej, torfu niskiego i węgla brunatnego.

Wydzielone kwasy zostały wysuszone w 50 °C w próżni nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Bromowanie bromem prowadzono w metanolu (99,8<sup>0</sup>/), w temperaturze jego wrzenia, do zaniku wydzielania się bromowodoru stosując proporcję: 1 g kwasu próchnicznego, 5 ml metanolu i 2,5 g bromu. Po zakończeniu bromowania roztwór metanolu odsączono na gorąco, odmyto gorącym metanolem i rozdzielono na poszczególne frakcje. Wydzielone frakcje poddano na gorąco ekstrakcji zmieniając rozpuszczalniki organiczne. Tą drogą uzyskano ze zmienną wydajnością 10 do 30 związków, różniących się barwą i rozpuszczalnością.

Nitrowanie przeprowadzono w zawieszinie kwasu octowego lodowatego stosując następującą proporcję: 1 g kwasu próchnicznego, 4 g kwasu octowego lodowatego i 1,5 g kwasu azotowego (1,45). Nitrowanie prowadzono w temperaturze 100 °C przez 5 godzin. Roztwór kwasu octowego lodowatego przesączono na gorąco, odmyto gorącym kwasem octowym lodowatym i poddano krystalizacji. Uzyskane produkty rozfrakcjonowano stosując ekstrakcję na gorąco za pomocą różnych rozpuszczalników organicznych. Podobnie jak przy pochodnych bromowych wiedziono tą drogą wiele związków o różnej rozpuszczalności i barwie.

Równocześnie w celu potwierdzenia przydatności bromowania i nitrowania do rozdziału związków próchnicznych przeprowadzono te reakcje na torfie niskim i węglu brunatnym, zachowując podany poprzednio stosunek bromu i kwasu azotowego oraz ten sam tok postępowania przy rozdziale poszczególnych związków.

Do badań wzięto tylko niektóre frakcje pochodnych bromowych i nitrowych. Wyniki analiz przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń można stwierdzić, że bromowanie i nitrowanie pozwala na wydzielenie substancji organicznych o bardziej prostej budowie. Wszystkie wyodrębnione związki są bezopielne, a pochodne bromowe są bezazotowe. Przeważnie są to związki wielopierścieniowe typu chinoidowego z grupami hydroksylowymi, metoksyłowymi i jedną grupą karboksylową.

## Bromowe pochodne kwasów próchnicznych - Bromo derivatives of humic acids

Nr próbki Sample Nr.	Rodzaj kwasu Acid	Typ gleby bądź gatunek Soil type or kind	Temperatura topnienia Melting temperature	Skład elementarny Elementary composition %						Ciężar cząsteczki Molec. weight	Barwa Colour	Wzór sumaryczny Summary formula
				C	H	O	Br	OCH <sub>3</sub>	C=O			
1	brunatny kwas huminowy brown humic acid	torf niski lowmoor peat	280-5° R	49,00	2,72	28,42	19,86	0,00	13,52	405	brązowa brown	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.(OH) <sub>3</sub>
2	brunatny kwas huminowy brown humic acid	czarna ziemia kujawska - Kujawy black earth	p 350°	48,50	2,49	29,32	19,79	0,00	13,72	405	brązowa brown	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.(OH) <sub>3</sub>
3	kwas hymatomelanowy hymatomelanic acid	torf niski lowmoor peat	260° R	45,64	1,82	31,28	21,26	0,00	14,25	390	ciemno-brązowa dark brown	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.(OH) <sub>3</sub>
4	kwas hymatomelanowy hymatomelanic acid	węgiel brunatny brown coal	217-21° R	47,85	2,58	34,12	15,45	6,92	13,20	430	jasno-brązowa light brown	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.OCH <sub>3</sub> .(OH) <sub>3</sub>
5	brunatny kwas huminowy brown humic acid	węgiel brunatny brown coal	290° R	44,56	1,78	33,24	20,42	0,00	14,58	395	pomarańczowa orange	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.(OH) <sub>4</sub>

## Nitrowe pochodne kwasów próchnicznych - Nitro derivatives

Nr próbki Sample Nr.	Rodzaj kwasu Acid	Typ gleby bądź gatunek Soil type or kind	Temperatura topnienia Melting temperature	Skład elementarny Elementary composition %						Ciężar cząsteczki Molec. weight	Barwa Colour	Wzór sumaryczny Summary formula
				C	H	O	N <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	C=O			
1	brunatny kwas huminowy brown humic acid	torf niski lowmoor peat	150-5°	52,28	2,58	41,30	3,92	0,00	15,62	360	szaro-żółta grey-yellow	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> .COOH.(OH) <sub>3</sub>
2	brunatny kwas huminowy brown humic acid	czarna ziemia kujawska - Kujawy black earth	190° R	51,85	2,41	41,93	3,81	0,00	16,12	360	ciemno-brązowa dark brown	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> .NO <sub>2</sub> .COOH.(OH) <sub>3</sub>
3	kwas hymatomelanowy hymatomelanic acid	torf niski lowmoor peat	158-60°	54,85	2,85	38,58	3,72	8,42	14,84	375	jasno-brązowa light brown	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> .COOH.OCH <sub>3</sub> .(OH) <sub>2</sub>
4	kwas hymatomelanowy hymatomelanic acid	węgiel brunatny brown coal	215° R	53,00	2,78	40,60	3,62	7,83	14,58	390	jasno-brązowa light brown	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> .COOH.OCH <sub>3</sub> .(OH) <sub>3</sub>

p - temperatura topnienia lub rozkładu powyżej 350°C (granica oznaczalności) - melting or decomposition temperature above 350°C  
R - temperatura rozkładu - decomposition temperature

## Bromowe pochodne z torfu, węgla brunatnego i czarnej ziemi kujawskiej - Bromo derivatives of peat, brown coal and Kujawy black earth

Nr próbki Sample Nr.	Typ gleby bądź gatunek Soil type or kind	Temperatura topnienia Melting temperature	Skład elementarny Elementary composition %						Ciężar cząstecz. Molec. weight	Barwa Colour	Wzór sumaryczny Summary formula
			C	H	O	Br	OCH <sub>3</sub>	C=O			
1	torf niski lowmoor peat	220-5° R	53,11	2,83	22,41	21,15	8,00	14,40	390	jasno-żółta light yellow	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.OCH <sub>3</sub> .(OH) <sub>2</sub>
2	torf niski lowmoor peat	119-21°	49,25	2,35	27,75	20,65	0,00	15,10	390	żółta - yellow	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.(OH) <sub>2</sub>
3	węgiel brunatny brown coal	250° R	55,10	4,22	25,56	15,12	0,00	10,73	520	brązowa - brown	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Br.COOH.(OH) <sub>3</sub>
4	węgiel brunatny brown coal	185-90°	57,35	3,52	19,03	20,10	0,00	14,02	400	jasno-brązowa light brown	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Br.(OH) <sub>2</sub>
5	czarna ziemia kujawska Kujawy black earth	195-200° R	51,00	2,45	25,17	21,38	0,00	15,20	380	ciemno-brązowa dark brown	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.(OH) <sub>2</sub>
6	czarna ziemia kujawska Kujawy black earth	85-88°	48,25	2,26	28,64	20,25	8,10	14,82	395	brązowa - brown	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Br.COOH.(OH) <sub>3</sub>

## Nitrowe pochodne z torfu i węgla brunatnego - Nitro derivatives of peat and brown coal

Nr próbki Sample Nr.	Typ gleby bądź gatunek Soil type or kind	Temperatura topnienia Melting temperature	Skład elementarny Elementary composition %						Ciężar cząstecz. Molec. weight	Barwa Colour	Wzór sumaryczny Summary formula
			C	H	O	N <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	C=O			
1	torf niski lowmoor peat	270° R	51,20	2,48	42,54	3,78	8,15	15,00	375	jasno-brązowa light brown	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .NO <sub>2</sub> .COOH.OCH <sub>3</sub> .(OH) <sub>3</sub>
2	węgiel brunatny brown coal	p 350°	58,25	3,72	33,75	4,28	9,45	17,15	330	ciemno-brązowa dark brown	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> .NO <sub>2</sub> .OCH <sub>3</sub> .(OH) <sub>2</sub>
3	węgiel brunatny brown coal	230° R	54,45	2,80	38,97	3,78	8,34	14,75	373	brązowo-żółta brown yellow	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> .NO <sub>2</sub> .COOH.OCH <sub>3</sub> .(OH) <sub>2</sub>

Przedstawione wyniki są badaniami wstępnymi. Zakończona praca będzie zaopatrzona w pełną analizę chemiczną w oparciu o badania w podczerwieni.

Л. МИХАЙЛЮК

БРОМИРОВАНИЕ И НИТРОВАНИЕ ПЕРЕГНОЯ  
И ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ  
И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Кафедра Почвоведения Познаньской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

Проводили опыт с бромированием и нитрацией гумусовых веществ и исходного материала — торфа, бурого угля и темноцветной (черной) почвы.

Полученные производные это простые соединения и могут быть перекристаллизованы из ряда органических растворителей.

Это преимущественно гидроксикарбоксильные соединения типа хиноидов с близким удельным весом, окрашенные, безольные, а бромистые производные безазотны.

Метод позволяет выделять из гумусовых веществ большое количество соединений отличающихся сходимостью структурного сложения, подобными физико-химическими свойствами по разным элементарным составом.

LEON MICHAJLUK

BROMINATION AND NITRATION OF HUMUS  
AND OF HUMIC ACIDS AS A METHOD OF THEIR SEPARATION  
AND FRACTIONATION

Department of Soil Science, College of Agriculture, Poznań

Summary

Bromination and nitration tests were made on humic acids and their original material — peat, brown coal and Kujawy black earth.

The bromo and nitro derivatives obtained in this manner are simple compounds which can be crystallized from several organic solvents.

They are mainly hydroxycarboxylic compounds with approximate molecular weight of quinone type, coloured, ashless and bromo derivatives without nitrogen.

This method allows the separation of humic acids of large amounts of compounds with approximately similar molecular structure, similar physiko-chemical properties and different elementary composition.

