

WŁASNOŚCI ADSORPCYJNE KWASÓW HUMINOWYCH NATURALNYCH I SYNTETYCZNYCH

L. MICHAJLUK

Katedra Gleboznawstwa WSR, Poznań

Kwasy huminowe stanowią, obok niektórych innych substancji pochodzenia naturalnego, dotychczas mało zbadaną, naturalną substancję chemiczną gleby. Poznanie natury chemicznej kwasów huminowych utrudniają: zmienne metody ich wydzielenia i oznaczania, stosunkowo duży ciężar cząsteczkowy, a przede wszystkim warunki ich powstawania. Wobec różnych warunków środowiskowych wpływających na ich powstawanie i budowę, otrzymanie związków syntetycznych o budowie identycznej z kwasami huminowymi naturalnymi jest trudne, natomiast możliwe jest stworzenie jedynie pewnych modeli syntetycznych o własnościach chemicznych i fizycznych zbliżonych do kwasów huminowych naturalnych.

W celu porównania ich wspólnych cech chemicznych i fizycznych był i jest prowadzony cały szereg prac naukowo-badawczych. Jednak na podstawie danych z literatury jedna z cech fizykochemicznych, być może nawet istotna dla kwasów huminowych, do chwili obecnej jest jeszcze mało zbadana i oznaczana. Cechą tą są własności adsorpcyjne kwasów huminowych, bardzo istotne z punktu widzenia gleboznawczego. O ile własności sorpcyjne gleb i torfów są oznaczane, ich metodyka dokładnie opracowana, a oznaczenia jej są jednymi z podstawowych charakteryzujących własności fizykochemiczne gleb i torfów, to własności sorpcyjne kwasów huminowych stanowią jak dotąd wielką niewiadomą. A przecież wiadomo, że w skład kompleksu sorpcyjnego glebowego czy torfowego wchodzi obok substancji nieorganicznej, substancja organiczna i głównie ta decyduje o ich własnościach sorpcyjnych, tym bardziej, że masa organiczna w torfie stanowi substancję dominującą, składającą się przeważnie z różnych typów kwasów huminowych. Dlatego też poznanie tych własności należałoby uważać za rzecz bardzo ważną, która oprócz poznania wpływu kwasów huminowych na kompleks sorpcyjny, umożliwiłaby częściowe wniknięcie w zagadnienie budowy kwasów huminowych.

Z literatury wynika, że niewielu autorów zajmowało się własnościami adsorpcyjnymi kwasów huminowych. Knopp, Eller, badali zdolność adsorpcji amoniaku przez kwasy huminowe, Trofimow — sorpcję kationu wapnia związanego z różnymi anionami, Kosakow — sorpcję fosforanu, a Ganguli badając stopień sorpcji poszczególnych kationów i anionów ustalił empiryczny szereg adsorpcyjny. Badania te nie odzwierciedlają jednak zdolności adsorpcyjnych kwasów huminowych jako całości. Były one oparte na badaniach w odniesieniu do jednego typu kwasu huminowego naturalnego lub syntetycznego, a oznaczana adsorpcja nie wykazywała złożoności zjawiska, a tylko dała pewne podstawy do dalszych badań.

W celu wyjaśnienia całego złożonego procesu należy omówić samo zjawisko adsorpcji. Zjawiskiem adsorpcji nazywamy zagęszczenie cząsteczek substancji na granicznych powierzchniach faz, spowodowane z jednej strony istnieniem niewysyconych sił na powierzchni adsorbenta, a z drugiej strony wokół cząsteczek ulegających adsorpcji. Jeżeli cząsteczki adsorbata wskutek ruchów kinetycznych znajdują się w zasięgu sił powierzchniowych adsorbenta, ulegają one przyciąganiu i zostają zatrzymane przez miejsca aktywne adsorbenta. Mogą one pozostać na powierzchni lub dyfundować do wnętrza fazy adsorbenta, czyli ulegać absorpcji. Poza procesem sorpcji mogą działać siły różnego rodzaju i wytwarzać wiązania różnego typu. Mogą powstać wiązania natury chemicznej i wówczas jest chemisorpcja, a w przypadku wytworzenia się wiązań jonowych — adsorpcja jonowymienna. O ile będą działały siły van der Waalsa, zajdzie zjawisko adsorpcji fizycznej, lub cząsteczkowej. Proces adsorpcji jest procesem odwracalnym i wtedy jest desorpcja. Proces adsorpcji w stałych warunkach temperatury i stężenia prowadzi do ustalenia równowagi adsorpcyjnej; szybkość adsorpcji i desorpcji w tym wypadku są równe.

Cząsteczki zaadsorbowanej substancji są zaczepione do miejsc aktywnych adsorbenta przeważnie grupami polarnymi, tworząc jednocząsteczkową zorientowaną warstwę. Powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę w filmie powierzchniowym zależy od rodzaju i liczby grup solidofilowych i wzajemnego oddziaływania sąsiadujących cząsteczek. W warstwie adsorpcyjnej mogą się znaleźć także cząsteczki rozpuszczalnika.

Na podstawie powinowactwa adsorpcyjnego można ułożyć szereg adsorpcyjny. Szereg adsorpcyjny jest uzyskiwany na drodze empirycznej, a kolejność w nim jest słuszna dla tych samych warunków, tego samego adsorbenta i rozpuszczalnika. Jest to tylko jakościowe ujęcie zależności adsorpcji od natury substancji adsorbowanej, rozpuszczalnika i adsorbenta.

Na złożoność procesu adsorpcji wpływają dodatkowe reakcje zachodzące w roztworze. Cząsteczki rozpuszczone nie występują samo-

istnie, ale ulegają w mniejszym lub większym stopniu solwacji, asocjacji lub dysocjacji. Problem więc adsorpcji sprowadza się z jednej strony do sił działających między powierzchnią adsorbenta, a cząsteczkami substancji rozpuszczonej, z drugiej strony do sił wiążących cząsteczki substancji rozpuszczonej z cząsteczkami rozpuszczalnika. Odgrywają w tym dużą rolę własności wytworzonej warstwy adsorpcyjnej.

Na powinowactwo adsorpcyjne mają wpływ czynniki związane z naturą adsorbenta, rozpuszczalnika i własnościami substancji adsorbowanej. Na powierzchni ciała stałego przejawiają się siły adsorpcyjne, których zasięg i wartość zależy od budowy chemicznej, struktury i typu siatki krystalograficznej, wzajemnej odległości, makro i mikrodefektów siatki. Energia powinowactwa zależy od ukształtowania powierzchni. Ponieważ na powierzchni działają różne siły, mało prawdopodobny jest przypadek adsorpcji jednego typu. Powierzchnia adsorbenta może bowiem przejawiać siły van der Waalsa o charakterze dyspersyjnym, orientującym, polaryzacyjnym, indukcyjnym, jak również siły natury chemicznej prowadzące do wytworzenia wiązań jonowych, kowalentnych i koordynacyjnych. Poza powierzchnią adsorbenta, na powinowactwo adsorpcyjne wywiera wpływ rodzaj rozpuszczalnika. Ponieważ może zachodzić adsorpcja cząsteczek rozpuszczalnika, może w tym wypadku zaistnieć zmniejszenie adsorpcji substancji. Jednocześnie mogą występować na powierzchni granicznej inne procesy jak wymiana jonowa lub cząsteczkowa między substancją adsorbowaną.

Jak z tego wynika, nie można ocenić ani wartości ani zasięgu sił przejawiających się na powierzchni adsorbenta, jak również przez cząsteczki substancji adsorbowanej w zależności od natury i rodzaju związków. Zjawisko adsorpcji należy przyjmować jako wypadkową wszystkich działających sił, a uzyskane wyniki należy uznawać jako porównywalne tylko dla danych substancji i w danych warunkach.

Na złożoność procesu adsorpcji w odniesieniu do kwasów huminowych, poza wyżej wymienionymi czynnikami, ma wpływ: skomplikowana budowa kwasów huminowych, różne grupy funkcyjne oraz związki towarzyszące. Obecność grup hydroksylowych, karboksylowych, enolowych i aminowych względnie iminowych powinna prowadzić do adsorpcji jonowymiennej, a własności hydrofilne — do zjawiska adsorpcji, a jednocześnie do różnych zmian adsorpcji na korzyść rozpuszczalnika, jak również do wymiany cząsteczkowej na powierzchni granicznej. Należałoby przypuszczać, że ze względu na własności koloidalne i porowatość kwasów huminowych będzie zachodziła reakcja dyfuzji, a tym samym ustalenie równowagi adsorpcyjnej będzie trwało przez dłuższy czas. Z tych względów pomiary adsorpcji zostały rozłożone na trzy etapy: 1, 2 i 7 dni, po którym to okresie powinna zapanować równowaga między różnymi procesami

adsorpcji i desorpcji. Jednocześnie własności hydrofilne kwasów huminowych, występujące po pewnym okresie działania rozpuszczalnika, powinny osiągnąć równowagę stałą. W tym wypadku przy niektórych kwasach huminowych mogłaby wystąpić adsorpcja ujemna na korzyść rozpuszczalnika.

Tabela 1

Pojemność adsorpcyjna kwasów huminowych i procentowa zawartość zaadsorbowanych kationów po 24 godzinach

Kationy	Na		K		NH ₄		Ba		Ca	
	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.
HB	4,88	212	1,70	48	2,85	160	13,45	243	4,54	113
HA	4,25	180	1,88	49	2,92	166	13,32	241	4,54	113
R	4,00	170	1,61	41	2,36	131	14,03	250	4,54	113
Br	4,10	174	1,43	36	2,56	142	13,51	244	4,54	113
T ₁	3,75	159	1,80	45	2,76	153	12,75	230	3,79	95
T ₂	3,50	150	1,16	29	3,06	170	12,96	232	3,29	82
T ₃	3,63	152	2,15	55	2,80	143	12,90	232	2,54	62
T ₄	3,25	140	2,15	55	2,88	160	13,58	244	3,79	95
H	3,25	140	1,33	34	3,30	182	12,04	216	4,04	101
HH	4,25	180	1,16	30	3,02	169	19,21	348	8,79	217
B	4,12	171	3,23	82	3,24	180	13,00	236	8,29	207
S	4,62	200	2,16	54	3,44	190	18,63	335	12,54	314
A	5,38	235	2,79	66	4,26	2,38	14,03	250	8,79	220

Tabela 2

Pojemność adsorpcyjna kwasów huminowych i procentowa zawartość zaadsorbowanych kationów po 48 godzinach

Kationy	Na		K		NH ₄		Ba		Ca	
	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.
HB	4,88	212	1,79	45	2,74	150	11,98	216	4,09	102
HA	3,00	120	1,88	49	3,16	179	13,13	242	4,54	113
R	3,10	125	1,42	33	2,88	160	13,17	242	3,92	98
Br	3,50	150	2,33	52	3,16	179	13,00	240	4,44	111
T ₁	3,98	172	1,52	40	3,34	188	11,34	212	3,30	83
T ₂	3,98	172	1,34	36	4,00	223	12,81	236	3,80	95
T ₃	3,38	150	1,55	42	2,92	166	13,06	243	2,14	53
T ₄	3,35	149	1,25	32	2,64	143	13,03	243	4,05	101
H	3,25	140	1,52	40	3,52	191	13,10	243	4,80	120
HH	4,15	174	1,70	45	3,00	162	19,33	349	8,55	214
B	3,98	170	2,24	57	3,28	181	13,44	245	7,65	191
S	4,12	174	1,97	52	3,64	192	18,44	332	12,05	301
A	4,12	174	2,60	68	3,80	212	14,59	252	11,55	264

Tabela 3

Pojemność adsorpcyjna kwasów huminowych i procentowa zawartość zaadsorbowanych kationów po 7 dniach

Kationy	Na		K		NH ₄		Ba		Ca	
	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.	%	pojemność w mlr.
HB	3,75	159	1,88	49	no		13,26	240	no	
HA	4,75	208	1,70	45	no		13,39	242	no	
R	4,90	214	1,34	36	no		14,15	251	no	
Br	4,00	170	1,98	52	no		11,98	216	no	
T ₁	4,38	183	1,25	32	no		12,10	218	no	
T ₂	4,25	180	0,80	22	no		13,51	244	no	
T ₃	4,38	183	1,71	45	no		13,26	241	no	
T ₄	4,25	180	1,70	45	no		12,87	240	no	
H	4,00	170	1,52	42	no		12,76	238	no	
HH	4,50	195	1,44	40	no		20,62	368	no	
B	4,25	180	2,53	65	no		12,90	239	no	
S	4,75	208	2,05	53	no		18,15	330	no	
A	5,12	230	2,44	62	no		14,99	254	no	

Tabela 4

Skład elementarny kwasów huminowych i zawartość grup funkcjonalnych

Kwasy humin.	C %	H %	N %	O %	—OH %	—COOH %	—OCH ₃ %	Ciężar równoważnikowy	Ciężar cząsteczkowy
HB	61,35	3,32	—	35,33	4,85	12,32	2,21	1400	350
HA	59,12	3,18	5,32	32,38	7,43	10,71	2,23	939	313
R	59,60	2,93	—	37,43	6,85	19,15	5,02	780	195
Br	58,81	4,32	3,15	34,72	7,32	11,64	3,21	1280	320
T ₁	56,07	4,53	4,15	35,25	3,46	11,25	2,65	1080	360
T ₂	58,10	4,83	3,90	33,17	4,05	11,46	2,62	1160	387
T ₃	59,03	4,67	3,92	32,38	5,45	16,02	5,08	1160	290
T ₄	57,01	4,83	3,75	34,41	3,70	20,16	3,40	890	222
H	59,03	4,38	1,09	35,50	4,47	17,70	2,55	770	257
HH	58,06	3,26	—	31,68	9,83	14,13	4,25	840	280
B	59,70	3,98	4,02	32,30	7,14	12,13	3,42	1300	325
S	60,42	5,07	—	34,51	9,15	11,12	1,32	930	310
A	61,42	4,98	6,38	27,22	6,24	15,32	1,64	860	215

Do badania własności adsorpcyjnych kwasów huminowych użyto: 4 próbki kwasów huminowych otrzymanych z torfu (T₁, T₂, T₃, T₄), 2 próbki kwasów huminowych otrzymanych z gleby brunatnej (Br) i bielcowej (B), próbki kwasów hymatomelanowego (H) z gleby, kwasu huminowego z węgla brunatnego (HB), kwasu huminowego syntetycznego z hydrochinonu bez azotu (HH) i z azotem (HA), kwasu huminowego z rezorcyny (R), kwasu huminowego otrzymanego z gli-

kokolu i glukozy (A), oraz kwasu huminowego otrzymanego z sacharozy (S). Jako substancje adsorbowane użyto: NaCl, KCl, NH₄Cl, CaCl₂, BaCl₂, w stężeniu 1 g/litr H₂O w przeliczeniu na kation. Przeprowadzone badania mają charakter prac wstępnych i zmierzają do ustalenia: metodyki badań, stosunków adsorbenta i adsorbata, stężenia elektrolitu i czasu jego działania. Dalsze badania prowadzone nad tym zagadnieniem umożliwią wypracowanie metody ustalania własności adsorpcyjnych kwasów huminowych i wyprowadzenia zależności między własnościami adsorpcyjnymi, a budową i własnościami kwasów huminowych. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że istnieje wyraźna różnica we własnościach adsorpcyjnych kwasów huminowych, naturalnych i syntetycznych, oraz wyraźna różnica we własnościach sorpcyjnych i pojemnościach sorpcyjnych poszczególnych kwasów huminowych w stosunku do różnych kationów. Poza tym uzyskane wyniki pozwalają przypuszczać, że niektóre zaniżenia adsorpcji po dłuższym czasie działania są wynikiem adsorpcji rozpuszczalnika, względnie wymiany cząsteczkowej zachodzącej na granicy faz. Na podstawie uzyskanych wyników można uszeregować kationy w szereg adsorpcyjny według wzrastającego powinowactwa od K, NH₄, Na, Ca, do Ba. Naturalne kwasy huminowe, tak z torfu jak i z gleby, różnią się między sobą niewielkimi zmianami adsorpcji. Zmiany te uzależnione są od kationu biorącego udział w reakcji. Kwasy huminowe syntetyczne wykazują zawsze zwiększoną zdolność adsorpcyjną. Czas działania nie wykazuje większego wpływu na zwiększoną adsorpcję, wskazuje jedynie, że pod wpływem dłuższego czasu działania rozpuszczalnika może wystąpić adsorpcja ujemna. Równowaga procesu adsorpcji ustala się jednak dopiero po dłuższym okresie współdziałania adsorbenta i adsorbata. Konieczne byłoby przebadanie zachowania się innych kationów i anionów w warunkach procesu adsorpcji z kwasami huminowymi. Wydaje się, że zawartość grup funkcjonalnych sprzyja wyższej adsorpcji kationów.

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było poznanie własności adsorpcyjnych kwasów huminowych naturalnych i syntetycznych w stosunku do kationów NH₄, Na, K, Ca, Ba.

Własności adsorpcyjne kwasów huminowych badano w różnych okresach czasu celem poznania jego wpływu na sorpcję kationów przez kwasy huminowe. Na podstawie otrzymanych wyników należy przypuszczać, że kwasy huminowe syntetyczne wykazują wyższą adsorpcję do badanych kationów.

Wyniki analizy elementarnej kwasów huminowych wykazały, że zawartość grup funkcjonalnych zwiększa własności adsorpcyjne kwasów huminowych.

LITERATURA

1. Ehrenburg P. — Chem. Ztg. 34,1157,1910.
2. Fischer, Bahr — Brenst. Chem. 14,41,1933.
3. Ganguli A. — C.1669.I.1929.
4. König A. — Landw. Jb. 11,1,1882.
5. Knopp W., Wolff W. — Landw. Versuchstad. 3,109,207,186,4, 67,1862.
6. König A. — Landw. Versuchstat. 26,400,881.
7. Ganguli A. — C. Philos. Magazine 7,317.
8. Gedroits — Kolloid. Chem. Beih. 29,149,1929.
9. Stadnikow G., Korschew P. — Coloid. Zeit. 47,136,1929.
10. Kelley H. P. Gumins A. B. — Soilsci. 11,139,1921.
11. Bamberg K. — Z. Pflanz. Döng. Bodenk. 42,105,193.
12. Vogel A. — Sitzgsberg. bayr. Akad. Wiss. Math. physik 3,5,1879.
13. Kawamura A. — J. phys. Chem. 30,1364,1926.
14. Ganguli A. — C.1698,I.1928.
15. Kasakow — Peddology 29,493,1934.
16. Bartell F. E. — J. Am. Chem. 51,1643,1929.
17. Ostwald W., Isaguire R. — Coll. Z. 30,279,1922.
18. Emmet P. H. — Chem. Rev. 43,69,1948.
19. Stranski T. N. — Z. Phisyk. Chem. 136,259,1928.
20. Harkins W. D., Jura, G., Alexander J. — Colloid Chemistry Vol. 6, New York 1946.

Л. Михайлюк

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЕСТЕСТВЕННЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Кафедра почвоведения Высшей школы сельского хозяйства в Познани

Резюме

Целью проведенных исследований было изучение адсорбционных свойств естественных и синтетических гуминовых кислот по отношению к катионам NH_4 , Na, K, Ca, Ba.

Адсорбционные свойства гуминовых кислот исследовались в разные периоды для изучения влияния времени на сорбцию катионов гуминовыми кислотами. На основании полученных результатов следует предполагать, что синтетические гуминовые кислоты отличаются более сильной адсорбцией по отношению к исследуемым катионам.

Результаты элементарного анализа гуминовых кислот показали, что содержание функциональных групп повышает адсорбционные свойства гуминовых кислот.

L. M i c h a j l u k

ADSORPTION PROPRIETIES OF NATURAL AND SYNTHETIC HUMIN ACID

S u m m a r y

Investigations were aimed to determine adsorption proprieties of natural and synthetic humic acids as NH_4 , Na, K, Ca and Ba cations. They were analyzed in different time intervals in view to find out their influence upon the sorption of cations. The results obtained lead towards the assumption that synthetic humic acids have greater adsorption of investigated cations.

Elemental analysis of humin acids showed that the content of functional groups increases their adsorption proprieties.