

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

С. С. ДРАГУНОВ, доктор химических наук

Гуминовые кислоты определяют обычно как темноокрашенные коллоидные вещества, растворимые в щелочах и вновь выпадающие из щелочного раствора при подкислении его; причем последний признак (растворимость в щелочах) считается обязательным, наиболее характерным. За последнее время найдены растворители для гуминовых кислот, не обладающие щелочным рН [1]. Растворяются соли щелочных металлов гуминовых кислот в воде так же, как и щелочные соли многих других органических кислот.

Цвет гуминовых кислот в зависимости от рН изменяется от светло-желтого до почти черного; поэтому он не является характерным признаком этих кислот. Коллоидное состояние тем более не может быть характерным признаком. Объединяющим признаком рассматриваемых веществ является то, что они образуются при гумификации, т. е. в результате процесса, при котором органическое вещество известной структуры превращается в вещество неизученной структуры, но способное лучше противостоять воздействию химических и биологических агентов. В природе гуминовые кислоты образуются всюду, где только растительные и животные остатки подвергаются разложению, — в почве, торфе, буром угле и т. п. Количество углерода, связанного в гуминовых кислотах торфов, бурых углей и почв, примерно в 4 раза превосходит количество углерода, связанного в органическом веществе всех растений и животных на всем земном шаре [2].

Разнообразие природных гуминовых кислот так велико и в то же время выделение их вследствие весьма легкой изменяемости так затруднительно, что изучение их требует особого подхода. С точки зрения содержания функциональных групп гуминовые кислоты представляют собой оксиксокарбоновые кислоты. По строению молекулы они являются гетерополиконденсатами [3]. Химическую природу торфяных гуминовых кислот изучали многие исследователи [4, 5, 6, 7, 8].

Суммируя эти исследования, можно дать общую химическую характеристику торфяных гуминовых кислот (табл. 1).

Условия выделения гуминовых кислот, какими пользовались различные авторы, конечно, не могли не отразиться на данных анализа. Об условиях выделения этих кислот речь идет в конце сообщения. Однако следует признать, что гуминовые кислоты, выделенные из различных торфов, далеко не тождественны. Поэтому не следует пытаться изображать все гуминовые кислоты единой эмпирической, а тем более единой структурной формулой.

Допустив, что молекула гуминовой кислоты, выделенная в одном месте из комплексно-верхового торфа и подвергнутая гидролизу 5-процентной HCl, содержит только один атом азота в ядре, мы на основании

Т а б л и ц а 1
Данные элементарного состава и количество функциональных групп торфяных гуминовых кислот

Элемент или функциональная группа	На органическое вещество, %	
	от	до
C	51,76	63,11
O	29,50	41,00
H	4,27	5,70
N	1,08	3,72
S	—	1,92
В мг-экв. на 1 г органического вещества		
OCH ₃	0,49	4,28
COOH	1,81	3,57
Фенольные гидроксилы	4,13	6,18

полученных данных элементарного анализа вывели эмпирическую ее формулу. Аналогично были подсчитаны эмпирические формулы и для других изученных нами гуминовых кислот. Зная, сколько и какие функциональные группы содержатся в той или иной гуминовой кислоте, без особого труда можно это отразить в химических формулах.

Гуминовые кислоты торфов

Вид торфа	Молекулярный вес гуминовой кислоты	Эмпирическая формула	Функциональная формула
Комплексно-верховой . . .	1659	C ₈₆ H ₇₁ O ₃₃ N ₂	C ₈₆ H ₅₆ O ₁₇ N ₂ { (OCH ₃) ₅ (OH) ₅ (COOH) ₅ }
Осоковый	1421	C ₅₈ H ₅₇ O ₄₀ N ₂	C ₅₂ H ₄₄ O ₂₄ N ₂ { (OCH ₃) ₅ (OH) ₅ (COOH) ₅ }
Древесный	1641	C ₇₁ H ₇₆ O ₄₂ N ₃	C ₆₅ H ₆₁ O ₂₈ N ₃ { (OCH ₃) ₂ (OH) ₄ (COOH) ₄ }
Тростниковый	1531	C ₇₀ H ₇₆ O ₃₅ N ₄	C ₆₄ H ₆₁ O ₂₁ N ₄ { (OCH ₃) ₂ (OH) ₄ (COOH) ₄ }

Значительно сложнее расшифровать, что из себя представляет ядро молекулы гуминовой кислоты. При решении этого вопроса мы исходим из того положения, что в образовании торфяных гуминовых кислот участвуют вещества, входящие в состав растений-торфообразователей, а также синтезируемые в процессе жизнедеятельности грибов. Мы считали принципиально возможным попытаться выразить молекулу гуминовой кислоты в виде структурной формулы, хотя и хорошо знали, что имеем дело пока лишь со схемой, так как фракционный состав изучаемой гуминовой кислоты нам не был известен. В подтверждение сказанного можно сослаться на работы Р. Б. Вудворта [9].

В настоящее время считаем возможным указать на существование реакции конденсации между веществами, синтезированными микроорганизмами, и веществами ароматической и гетероциклической природы самих растений. Таким образом, вторым компонентом конденсационной схемы являются предшественники лигнина, лигнин, биохимическим путем переведенный в водорастворимое состояние, красящие вещества растений — флавоны, антоцианы, дубильные вещества, а также вещества, содержащие азот, имеющие пиррольные и пиридиновые циклы, а возможно и пуриновые ядра.

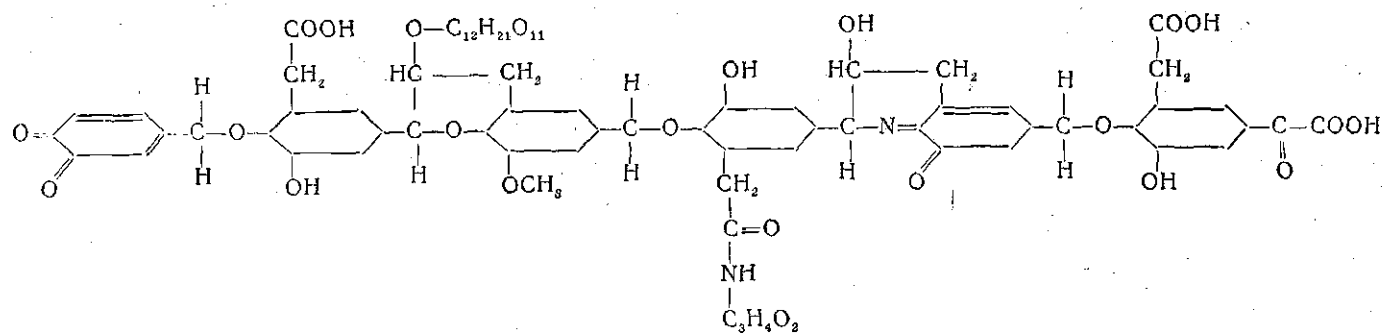
Наши представления о простейших веществах, из которых образуются гуминовые кислоты, и предложенная схема строения этих кислот [10] находят отражение и развитие в последующих работах других авторов, как это видно, например, из работ Фляйга [11]. Он считает, что в образовании гуминовых кислот принимают участие многоатомные фенолы, частично образующиеся при разложении лигнина, аминокислоты, протеины и другие вещества. Характер превращения и схема строения гуминовых кислот по Фляйгу приведены в его работе [11].

Хотя в образовании гуминовых кислот принимают участие различные мономеры, но, исходя из положения, что процессы гетерополиконденсации регулируются определенными закономерностями, мы вправе ожидать, что в процессе гумификации образуются не бесконечно разнообразные вещества, а могут быть выделены один или несколько преобладающих типов гетерополиконденсатаналогов, один из которых и представлен выше. Как видно из схемы, цепеобразная молекула гуминовой кислоты образована двумя бензольными ядрами, двумя циклами, являющимися хинонами, и двумя конденсированными гетероциклами: кислород- и азотсодержащими. Кроме того, в боковой цепи глюкозидной связью присоединен углеводный комплекс и амидной связью — аминокислотный комплекс. О последнем дают представление данные анализа гидролизата некоторых торфяных гуминовых кислот (табл. 2).

Таблица 2
Характеристика азотистых соединений гидролизата (в %)

Гуминовые кислоты, выделенные из торфа	Содержание азота в гуминовых кислотах	Условие гидролиза HCl	В гидролизате от общего азота				В негидролизованном остатке азота
			аминного	моноаминокислоты		диаминокислоты	
				по Кьельдалю	по Ван-Слейку		
Тростниково-топяного . . .	3,91	25	9,7	34,2	26,3	5,1	43,8
		5	9,5	31,5	12,7	9,4	42,4
Лесного	3,55	25	10,5	28,3	24,5	16,3	44,9
		5	8,8	34,5	16,2	19,2	42,7
Комплексно-верхового . .	1,72	5	—	32,2	—	4,6	55,9

Таким образом, от 56 до 42% азота гуминовой кислоты прочно связано с ядром и не подвергается гидролизу даже при действии 25-процентной HCl. Для определения углеводов гидролизата применялся хроматографический метод. Попутно была поставлена задача: выяснить, имеется ли соответствие между составом углеводного комплекса торфообразователей, торфов и выделенными из них гуминовыми кислотами. Эта работа была проведена в нашей лаборатории Ф. Н. Шмелевым.



Структурная формула гуминовой кислоты комплексно-верхового торфа.

Зная строение торфяной гуминовой кислоты, можно предвидеть, как будут протекать те или иные процессы химического воздействия на нее, например окисление. При окислении торфяной гуминовой кислоты нельзя ожидать получения значительного количества бензолкарбоновых кислот, тем более меллитовой кислоты, как это имеет место для буроугольных гуминовых кислот. Действительно, при окислении гуминовых кислот в щелочной среде перманганатом по Бону мы получили следующие данные (табл. 3).

Таблица 3

Окисление гуминовых кислот по Бону

Название кислоты	CO ₂	В процентах на продукт				
		летучие кислоты	экстрагируемые эфиром	экстрагируемые ацетоном	меллитовая кислота	щавелевая кислота
Гуминовая кислота сажистого угля (Подмосковье)	27,72	6,35	7,75	—	3,16	—
Торфяная гуминовая кислота (Редкино)	48,89	12,42	1,4	1,2	нет	29,88
То же	69,83	11,04	—	—	нет	30,56

В условиях окисления (по Бону) торфяной кислоты образуется весьма значительное количество простейших соединений: щавелевая кислота, CO₂ и летучие кислоты. Интересно было провести окисление в более мягких условиях. С этой целью проводилось окисление перекисью водорода при отсутствии щелочи.

Из лесного торфа действием 0,02 n NaOH была выделена гуминовая кислота, которая сушилась в вакууме над фосфорным ангидридом. Навеска ее помещалась в прибор, куда вносилась 30-процентная перекись водорода.

Во всех опытах окисление продолжалось 6 часов. Опыты проведены в нашей лаборатории ассистентом Е. Д. Грузиновой. Данные опытов приведены в таблице 4.

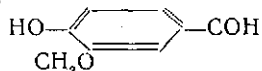
Таблица 4

Окисление гуминовой кислоты, выделенной из лесного торфа, 30-процентной перекисью водорода

Температура, °C	Навеска в пересчете на органическое вещество, г	Соотношение гуминовой кислоты (г) и H ₂ O ₂ , мл	Количество полученных продуктов окисления			Азот на органическое вещество	
			выделенный C в виде CO ₂ (в % от органического вещества)	нерастворенных в 1 г органического вещества	растворенных в 1 г органического вещества	в нерастворимой части	в растворимой части
65	0,475	1:2	6,0	0,3134	—	—	—
70	0,9310	1:2	6,47	0,5024	0,3200	2,82	4,00
80	0,9549	1:2	6,45	0,8307	0,8307	3,22	3,22
95	0,9435	1:2	7,80	0,3402	0,4721	2,78	5,75
95	0,9524	1:3	15,0	0,2911	0,2942	2,50	5,68
100	0,9722	1:5	16,96	0,2411	0,2759	—	—

Очень интересный опыт был проведен Е. Д. Грузиновой по окислению той же гуминовой кислоты кислородом в щелочном растворе при температуре 102—110° и в присутствии катализатора Co(OH)₃. Окисление продолжалось 48 часов, после чего катализатор отделялся фильтрованием, а раствор подкислялся серной кислотой. При подкислении

щелочного раствора выпадал осадок более светлого оттенка, чем исходная гуминовая кислота, а раствор оставался интенсивно окрашенным — красно-коричневого цвета. Раствор с осадком многократно экстрагировался эфиром. Эфирная вытяжка темно-желтого цвета сушилась безводным сульфатом натрия и эфир отгонялся. Оставшееся вещество желтого цвета содержало ванилин, который был обнаружен по цветным реакциям, очень характерному запаху и растворимости в различных растворителях. Таким образом, для этой гуминовой кислоты следует считать весьма вероятной группировку атомов



Необходимо было изучить, как будет протекать окисление различных торфяных гуминовых кислот кислородом без катализатора и при низкой температуре. С этой целью готовились растворы гуминовых кислот в щелочи (NaOH) различной концентрации: 0,02 *n*, 0,1 *n* и 0,5 *n*. Температура была комнатная (16°). Зная температуру и давление, мы рассчитывали количество поглощенного газообразного кислорода в пересчете на 1 г гуминовой кислоты при хранении гумата в щелочном растворе.

При выделении гуминовых кислот из торфов щелочным раствором определенной концентрации происходит их окисление за счет кислорода воздуха, что должно отражаться на последующем окислении их. Чем выше концентрация щелочи, тем интенсивнее происходит поглощение кислорода. Имеет значение также и природа самой гуминовой кислоты, как это видно из данных таблицы 5.

Таблица 5

Окисление гуминовых кислот в щелочном растворе
кислородом при комнатной температуре

Гуминовая кислота, выделенная из торфа	Концентрация NaOH		Поглощено O ₂ в мг-эква на 1 г гуминовой кислоты
	при выде- лении	в опыте	
Сосново-пушицевого	0,02 <i>n</i>	0,02 <i>n</i>	0,05
"	0,02 <i>n</i>	0,1 <i>n</i>	0,05
"	0,1 <i>n</i>	0,1 <i>n</i>	0,09
"	0,1 <i>n</i>	0,5 <i>n</i>	1,49
Осокового	0,02 <i>n</i>	0,02 <i>n</i>	нет данных
"	0,02 <i>n</i>	0,1 <i>n</i>	1,82

Таким образом, гуминовая кислота, выделенная из низинного торфа, кислорода поглощала больше, чем кислота, выделенная из верхового торфа.

При изучении строения гуминовых кислот применяются также методы нитрования [7], галоидирования [12, 13] и сульфирования [14], широко используемые при изучении органических соединений вообще. Но при этом необходимо считаться с особенностью строения гуминовых кислот. Например, при сульфировании необходимо учитывать, что в молекуле гуминовых кислот присутствуют различные кислород- и азот-содержащие циклы, поэтому сульфирование необходимо проводить с помощью продукта присоединения серного ангидрида к пиридину по способу, предложенному А. П. Терентьевым [15] для сульфирования фурана и его производных. Реакция сульфирования углей в настоящее

время приобретает особый интерес. Благодаря возможности использования углей в качестве катионитов она применяется с целью увеличения их емкости поглощения. При изучении емкости поглощения гуминовых кислот применяется метод потенциометрического титрования. Этот метод применялся и раньше [5, 16]. Так, например, научным сотрудником Хаинским [16] изучалось потенциометрическое титрование торфяных гуминовых кислот. Мы также работали с торфяными гуминовыми кислотами, но получили кривые титрования, которые отличаются от кривых, полученных Хаинским. Мы объясняем это тем, что Хаинский

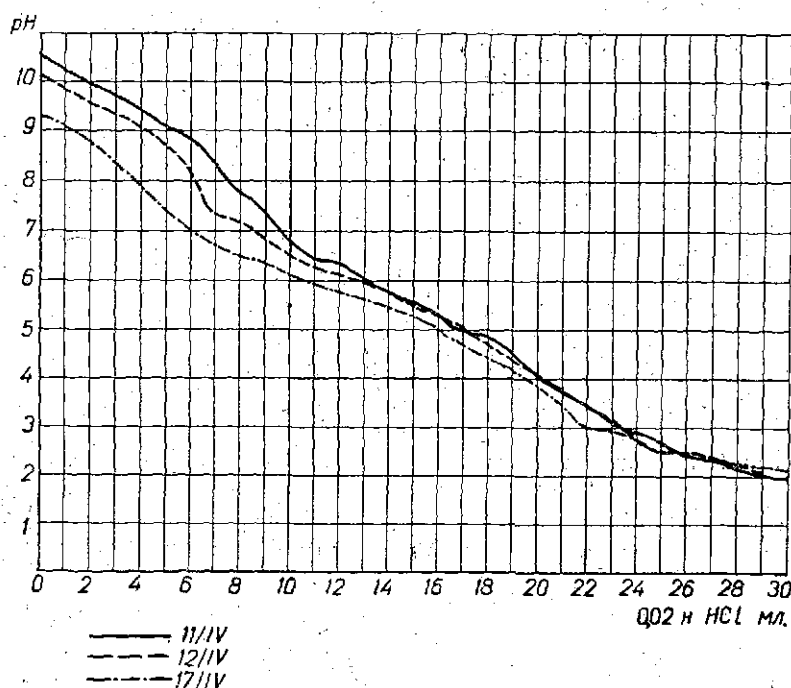


Рис. 1. Потенциометрическое титрование щелочных растворов гуминовой кислоты из медиума торфа.

брал очень небольшие навески гуминовых кислот, поэтому и не мог заметить многих изгибов на кривых титрования, какие наблюдали мы.

Е. Д. Грузиновой в нашей лаборатории была проведена работа по определению емкости поглощения различных торфяных гуминовых кислот методом потенциометрического титрования. Были получены гуминовые кислоты, выделенные из медиума торфа со степенью разложения 25%, сосново-пушицевого — 60% и древесно-осокового — 45%. Гуминовые кислоты выделяли 0,02 *n* NaOH.

Для потенциометрического титрования мы пользовались потенциометром ЛП-5 со стеклянным электродом. В определенном объеме едкого натра 0,02 или 0,1 *n* растворяли студнеобразную влажную гуминовую кислоту из расчета около 1 г на сухую навеску и затем титровали 0,02 *n* или соответственно 0,1 *n* соляной кислотой определенное количество щелочного раствора, содержащего гумат натрия. Полученные результаты выражали графически. На оси ординат наносили pH, а на оси абсцисс — количество прибавленной кислоты в миллиметрах. Для

медиум торфа приготовленный раствор титровали еще раз через день и затем спустя 7 дней. рН раствора понизился с 10,65 до 9,3 (рис. 1, 2).

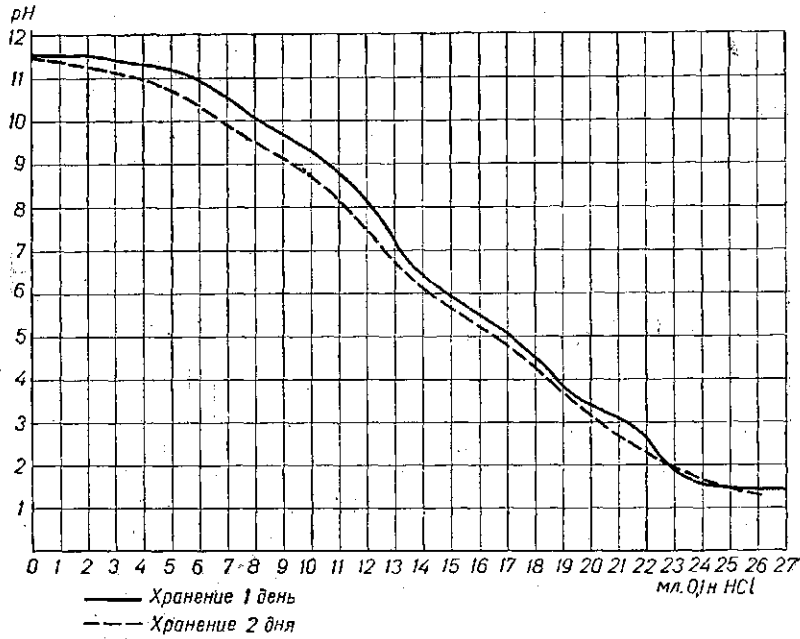


Рис. 2. Потенциометрическое титрование щелочных растворов гуминовой кислоты из медиум торфа.

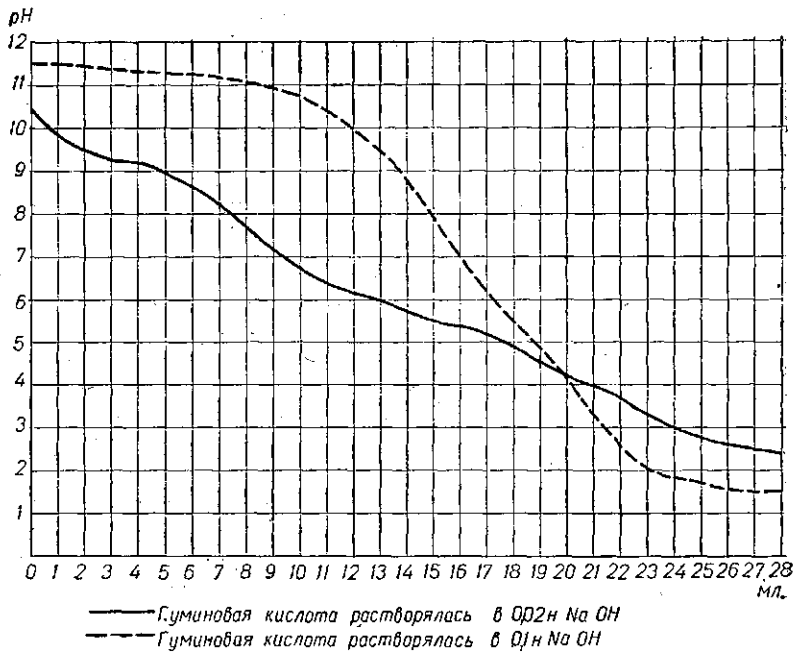


Рис. 3. Потенциометрическое титрование гуминовой кислоты из древесно-осокового торфа.

По кривым, имеющим ясно выраженные три горизонтальные площадки, можно было рассчитать константы диссоциации многоосновной гуминовой кислоты — получили $K_1 = 4 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-6}$; $K_3 = 3,1 \cdot 10^{-9}$.

Для нейтрализации наиболее кислых функциональных групп было затрачено 1,8 мг-экв на 1 г гуминовой кислоты, для последующих групп — соответственно 1,8 и 1,4 мг-экв, всего 5 мг-экв.

При растворении той же гуминовой кислоты в 0,1 *n* NaOH оказалось, что 1 г гуминовой кислоты связал 10,5 мг-экв NaOH.

Под действием щелочи 0,1 *n* начинают реагировать фенольные гидроокислы, ранее необнаруживаемые (по-видимому, вследствие того, что они были связаны водородной связью с такими же гидрофильными группами).

При большем количестве кислых групп на кривой были менее заметны перегибы. Для гуминовой кислоты из древесно-осокового торфа (рис. 3) в случае 0,02 *n* NaOH заметны только два изгиба и количество связанной щелочи — 4,16 мг-экв на 1 г; в случае 0,1 *n* NaOH — 10,4 мг-экв на 1 г; $K_1 = 3,1 \cdot 10^{-4}$. На 1 г затрачено 1,7 мг-экв. Для $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-6}$ и соответственно 2 мг-экв.

Таким образом, и константы диссоциации, и емкость поглощения несколько выше для гуминовой кислоты из верхового торфа, чем из низинного (табл. 6).

Таблица 6
Характеристика гуминовых кислот из различных торфов

Вид торфа	Константы диссоциации	Емкость поглощения (мг-экв)
Древесно-осоковый	$3,1 \cdot 10^{-4}$	10,4
Медиум	$4,1 \cdot 10^{-4}$	10,5
Сосново-пушицевый	$6,3 \cdot 10^{-4}$	11,5

Было проведено также титрование гумата натрия из сосново-пушицевого торфа. Полученные кривые имеют сходство с кривыми для гуминовых кислот, выделенных из медиум торфа (рис. 4—6).

Емкость поглощения для 0,1 *n* NaOH максимальна для сосново-пушицевого торфа (рис. 1—6).

При титровании взвеси гуминовой кислоты щелочью (рис. 5) на кривых отсутствуют перегибы, отмеченные на рисунке 4. При титровании взвеси 0,02 *n* NH_4OH на кривой нет даже и одного резкого перегиба, наблюдаемого при титровании 0,1 *n* NH_4OH (рис. 6).

Таким образом, характер кривых титрования и количество поглощаемой щелочи зависят от природы гуминовых кислот, а также от концентрации щелочи, в которой их растворяли. Выше мы видели, что в более концентрированной щелочи гуминовые кислоты легче и интенсивнее окисляются кислородом воздуха. Следовательно, при выделении гуминовых кислот из торфов необходимо пользоваться наиболее слабым раствором щелочи. Мы рекомендуем брать 0,02 *n* NaOH.

Так как при высушивании торфа-сырца происходят химические окислительные и конденсационные процессы, рекомендуем приступать к обезвоживанию его при помощи экстракции 96-градусным спиртом и затем извлекать бензолом битум. После этого двукратной обработкой горячей водой извлекают водорастворимые вещества и 0,02 *n* NaOH — гуминовые кислоты и фульвокислоты.

Последние по нашей схеме удается определить прямым опытом, а не по разности, как это обычно делается [17].

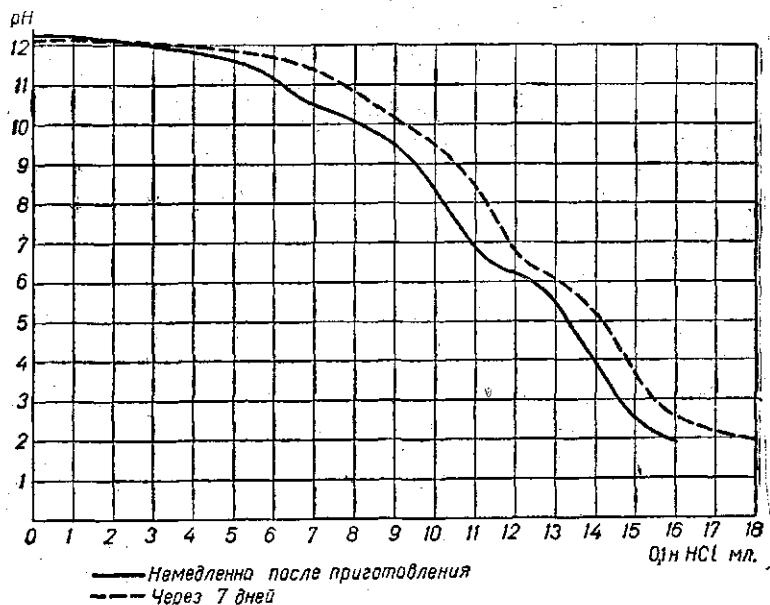


Рис. 4. Потенциметрическое титрование щелочных растворов гуминовой кислоты из сосново-пушицевого торфа.

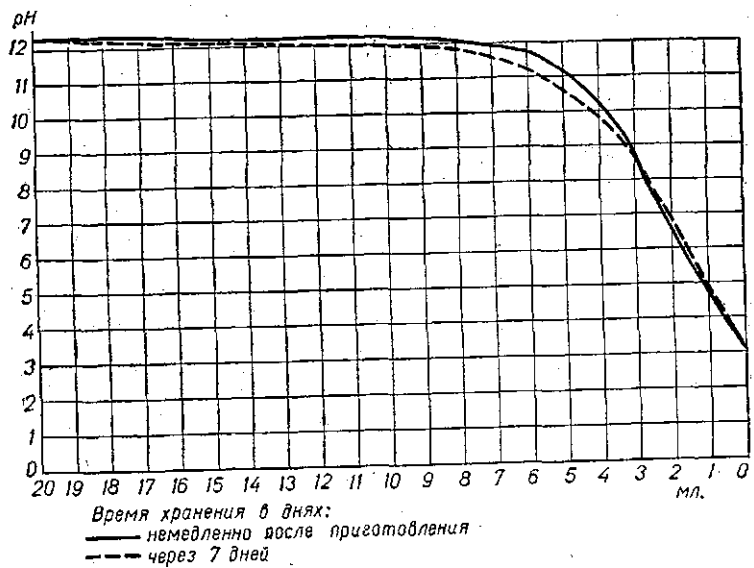


Рис. 5. Потенциметрическое титрование взвеси гуминовой кислоты из сосново-пушицевого торфа.

После выделения гуминовых кислот определяют, как обычно, гемицеллюлозы, целлюлозу и лигнин.

Используя эту схему, мы имеем дело с наименее измененными со-

етинениями, входящими в состав торфов, что так важно для познания их природы.

С коллоиднохимической точки зрения гуминовые кислоты являются студнем и должны быть классифицированными как студни эластичные, так как при удалении из них воды они весьма значительно сжимаются, но сохраняют свои эластические свойства. Будучи высушенными до какого-то определенного содержания воды, они становятся необратимыми и в дальнейшем теряют способность набухать в воде. Отдельные моле-

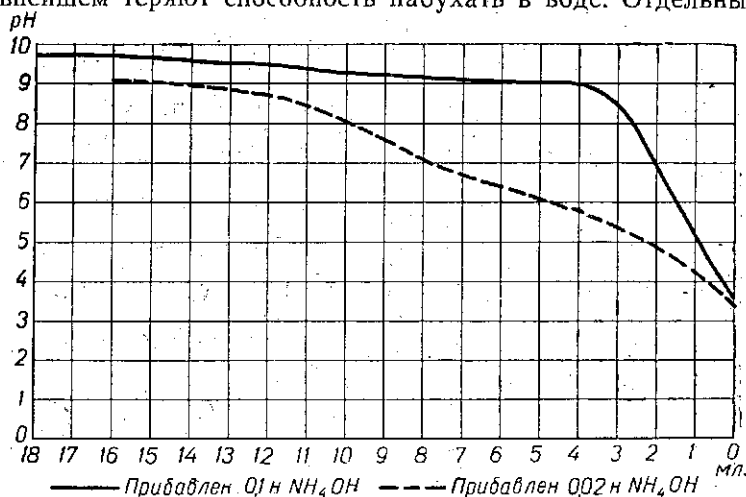


Рис. 6. Потенциометрическое титрование взвеси гуминовой кислоты из сосново-пушицевого торфа раствором NH_4OH .

кулы гуминовых кислот, представляющие собой, как мы видели, гетерополиконденсаты, соединены друг с другом водородными связями за счет какой-то части своих гидрофильных групп. Они образуют эластичную пористую структуру, в ячейках которой может располагаться большее или меньшее количество воды.

Студень гуминовых кислот может быть отнесен к категории безгранично набухающих студней по отношению к щелочным растворителям, но по отношению к воде он должен быть отнесен к ограниченно набухающим студням.

ВЫВОДЫ

1. В связи с широким использованием в сельском хозяйстве торфов как удобрений знание химических и физико-химических свойств гуминовых кислот приобретает особо важное и чисто практическое значение.
2. Изучать следует гуминовые кислоты, выделенные из торфов теми методами, не изменяющими их химическую природу.
3. Гуминовые кислоты, выделенные из различных видов торфа, не отличаются в химическом отношении вполне одинаковыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Драгунова. Доклады АН СССР, ХСVI, I, 1954.
2. С. Ваксман. Гумус. М., 1937.
3. С. С. Драгунов. Труды первого Всесоюзного совещания по химии и генезису горючих ископаемых. М., 1953.

4. Г. Л. Стадников. Происхождение углей и нефти. М., 1937.
5. Sven Oden. Die Huminsäuren. Dresden u. Leipzig, 1922.
6. А. А. Шмук. Бюллетени почвовед, № 5—7, 1930.
7. W. Fuchs. Die Chemie der Kohle. Berlin, 1931.
8. С. В. Кондратьев. Исследование в области гуминовых кислот. Труды ИГИ, т. 11, 1951.
9. Р. Т. Вудворт. Новейшее развитие химии природных веществ. Успехи химии, XXI, 12, 1956.
10. С. С. Драгунов, Н. Н. Желоховцева и С. Н. Стрелкова. Ж. «Почвоведение», № 7, 1948.
11. Д. Ф. Вайлер. Химическое строение угля по данным реакции галоидирования. Химия твердого топлива. Сб. 1. М., 1951.
12. В. Фляйг. Доклад на конференции по органическим удобрениям, 1959. Штетин.
13. С. С. Драгунов. Исследование гуминовых кислот. Труды МТИ, вып. III, 1935.
14. П. И. Белькевич, Л. Р. Чистотел. Труды института торфа БССР, т. VI. Минск, 1957.
15. А. П. Терентьев, Чичибабин. Основные начала органической химии. Т. II. М., 1957.
16. Н. А. Хаинский. Электротитрование гуминовых кислот. Коллоидный журнал, т. 11, I, 1936.
17. С. С. Драгунов и Н. А. Картаци. Труды ЦТБОС, т. I, 1960.

Калининский торфяной институт.