

## ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И РАСТВОРИМЫХ ГУМАТОВ С НЕКОТОРЫМИ КАТИОНАМИ

С. С. ДРАГУНОВ, доктор химических наук,

Ю. А. ШУЛЬМАН

К. К. Гедройц [1], развивая положение Уэя о неодинаковой энергии поглощения почвой различных оснований, установил, что поглощение катионов возрастает с увеличением их валентности, а катионов с одинаковой валентностью — с увеличением их атомного веса. Объяснение этой закономерности Вигнер (1941) видит в способности ионов к гидратации и в разности потенциалов ионов одинаковой валентности, но различных по размеру вследствие неодинаковой степени гидратации. Далее К. К. Гедройц установил положение, что чем больше атомный вес и валентность катиона, тем прочнее он удерживается почвенным поглощающим комплексом. Но Маттсон [2] утверждает, что двухвалентные катионы, которые энергично поглощаются, менее прочно удерживаются коллоидным комплексом. Этот автор высказал предположение, что на порядок вытеснения двухвалентных катионов влияет растворимость соединений, которые они образуют с анионами внутреннего слоя мицеллы. Так как в органической части поглощающего комплекса почв основную роль играют гуминовые кислоты, то изучение взаимодействия гуминовой кислоты и гуматов с различными катионами помимо теоретического интереса имеет большое практическое значение для понимания почвообразовательных процессов [5], а также изучения взаимодействия катионов минеральных удобрений —  $\text{Ca}^{++}$ ;  $\text{Mg}^{++}$ ;  $\text{Mn}^{++}$ ;  $\text{Co}^{++}$ ;  $\text{Fe}^{+++}$  и других, вносимых в почву с почвенными гуминовыми кислотами.

В настоящее время, когда торф в виде компостов и различных гуминовых удобрений (ТМАУ, гумофос и др.) все шире начинает применяться в различных зонах нашего необъятного Союза, перед нами была поставлена весьма актуальная задача: рассмотреть, как реагируют гуминовые кислоты различных торфов с некоторыми катионами макро- и микроудобрений. Нас интересовала природа взаимодействия гуминовых кислот с катионами и количественная сторона этого взаимодействия.

Интересно напомнить, что основоположник учения об обмене английский ученый Уэй рассматривал этот обмен как химическую реакцию двойного обмена. Но это представление Уэя было подвергнуто критике Либихом. По мнению Либиха, в рассматриваемой реакции имеет место чисто физический процесс поглощения почвой оснований, а именно, это явление имеет природу адсорбции.

На протяжении последующих 100 лет эти две точки зрения на механизм обмена — химическая и адсорбционная — имели своих сторонников. Такая трудность однозначного решения этого вопроса, по нашему мнению, объясняется сложностью строения поглощающего комплекса и, прежде всего, гуминовых кислот.

Природные гуминовые кислоты даже одного типа (торфяные гуминовые кислоты) различаются между собою по содержанию функцио-

нальных групп, карбоксильных и фенольных, по константам диссоциации и, как показала наша работа, по величинам емкости поглощения и константам обмена.

Гуминовые кислоты являются оксиксокарбонowymi кислотами и строение их уже предопределяет способность к комплексообразованию. На способность меди давать комплексные соединения с гуминовыми кислотами указывают многие исследователи.

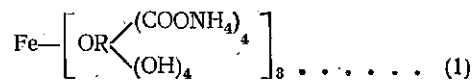
Беквит предположил образование клешневидных соединений меди, Эннис и Брэгэн (1963), используя метод Бродбента, показали, что небольшие количества меди очень прочно могут связываться гуминовыми кислотами, чем, по-видимому, и вызывается медная недостаточность для растений, выращиваемых на торфяных почвах. Т. В. Дроздова и М. Н. Емельянова [3] показали при помощи электрофореза на бумаге образование внутрикомплексных соединений меди с гуминовыми кислотами. Но особый интерес в этом отношении представляет работа Э. А. Чувелевой, П. П. Назарова и К. В. Чмутова [4]. Эти авторы, используя ионообменный метод Шуберга, установили, что гуминовая кислота образует комплексные соединения с ионами редкоземельных и щелочноземельных элементов и определили константы устойчивости комплексных соединений прометия, иттрия и кальция. Величины констант устойчивости показывают, что гуминовая кислота по способности комплексообразования не уступает типичному комплексообразователю — лимонной кислоте.

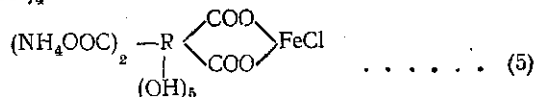
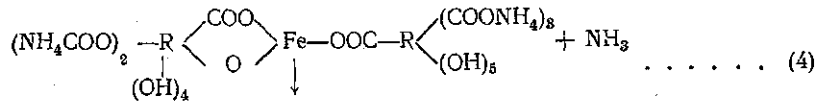
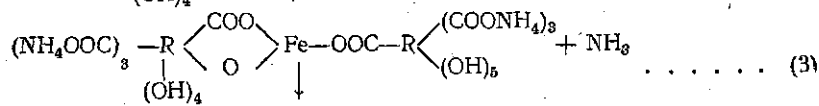
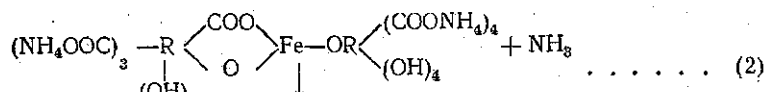
На основании этих данных мы вправе заключить, что гуминовая кислота с железом, а также с алюминием способна давать ряд комплексных соединений, хотя для комплексных соединений железа и алюминия должны наблюдаться определенные различия, как это имеет место и для других аддендов этих комплексообразователей.

Так, известно, например, что главное влияние на состав и строение комплексных тартратов оказывает рН раствора. В кислой среде диссоциация оксигрупп винной кислоты затруднена, и поэтому в комплексообразовании преимущественно участвуют только карбоксильные группы. Например, комплекс состава  $\text{Cu}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$  образуется при рН 2—5, а при рН 7—9 — другого состава  $\text{Me}_4\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$ , где Me — одновалентный металл. Имея в слабокислой среде для алюминия комплекс состава  $\text{MeAl}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4$ , а в щелочной среде  $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)$ , для железа при рН 1—3 комплекс  $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_x$ , при рН 4—6  $\text{MeFe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)$ . Устойчивость тартратных комплексов зависит от центрального иона. Все элементы с этой точки зрения делятся на три класса. К первому классу относятся вольфрам, молибден, бор, мышьяк и другие, которые имеют более или менее кислый характер. Ко второму классу — элементы с амфотерными свойствами — цинк, алюминий, свинец и др. Для них сначала с повышением рН устойчивость комплексов возрастает, а в щелочной среде, например, для цинка при рН — 12 он находится в виде цинката.

К третьему классу принадлежат элементы с основными свойствами — медь, кобальт, никель, железо. Для этих элементов увеличение рН раствора вызывает возрастание устойчивости комплексов, что связано с изменением их строения.

Диссоциация фенольных гидроксидов значительно лучше диссоциаций оксигрупп винной кислоты, поэтому для гуминовой кислоты, имеющей фенольные гидроксиды, при рН 7—8 можно ожидать, что в результате взаимодействия гумата аммония и  $\text{FeCl}_3$  образуются комплексы следующего строения:





Исходную формулу гуминовой кислоты мы условно приняли следующую:  $\text{R} \begin{array}{l} \diagup (\text{COOH})_4 \\ \diagdown (\text{OH})_5 \end{array}$ .

Подобная перегруппировка комплексных соединений связана с одновременным некоторым подщелачиванием раствора, поэтому, если к раствору гумата аммония прибавлять раствор хлорного железа, то на кривой потенциметрического титрования должна наблюдаться некоторая задержка в ходе кривой, что подтверждается экспериментально (рис. 1).

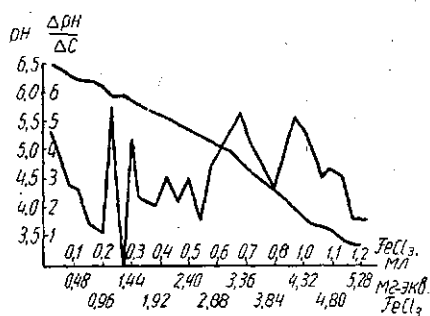


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования гумата аммония хлорным железом.

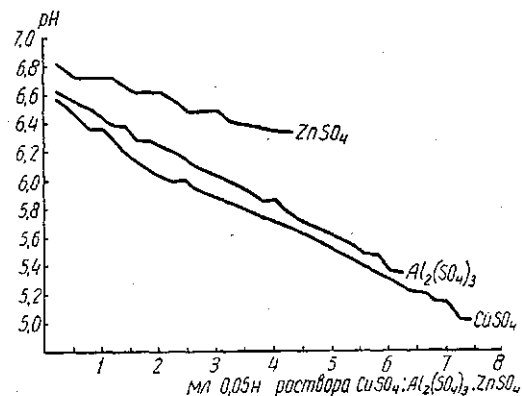


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования гумата аммония катионами  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ .

Так как торфяные гуминовые кислоты представляют смесь аналогично построенных молекул оксиксокарбоновых кислот, но различающихся как по содержанию функциональных групп, так и по молекулярному весу, а также учитывая, что следует ожидать не 4—5, а большего числа различных комплексных соединений гуминовой кислоты с катионом  $\text{Fe}^{+++}$ , можно думать, что и задержек на кривой титрования может быть много. Как показывает дифференциальная кривая (рис. 1), таких задержек наблюдается 5—7. Опыт титрования был повторен восьмикратно.

По данным Л. Н. Александровой (1953), максимальное количество поглощенного железа на 100 г гуминовой кислоты может достигнуть 12—15,5 г, что составляет примерно 3 атома железа на одну молекулу гуминовой кислоты (M-1400). В условиях проводимого нами опыта на молекулу гуминовой кислоты приходилось от  $1/3$ — $1/4$  до одного атома трехвалентного железа, как это выражено приведенными выше схемами.

Потенциметрическое титрование гумата аммония 0,05 н. растворами сернокислых солей катионов  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  представлено на рис. 2. Для амфотерных электролитов кривые титрования лежат выше, чем для  $\text{Cu}^{++}$ . Ясная задержка в титровании наблюдается для всех катионов. Несомненно для  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  имеет место образование комплексных солей различного состава, что и обуславливает характер полученных кривых титрования.

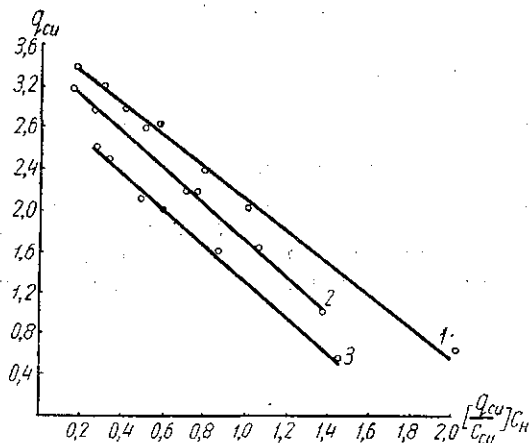


Рис. 3. Изотермы обмена ионов водорода на медь в гуминовых кислотах:

1 — гуминовая кислота из древесно-ольхового торфа; 2 — гуминовая кислота из сосново-сфагнового торфа; 3 — гуминовая кислота из древесно-осокового торфа.

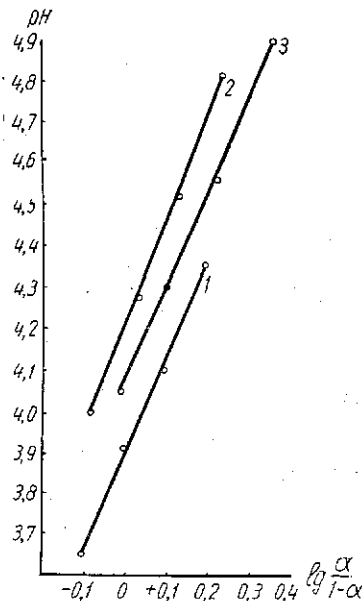


Рис. 4. Определение константы диссоциации карбоксильных групп:

1 — гуминовая кислота древесно-ольхового торфа; 2 — гуминовая кислота сосново-сфагнового торфа; 3 — гуминовая кислота древесно-сфагнового переходного торфа.

Чтобы ответить на вопрос, как различаются количественно между собой торфяные гуминовые кислоты по способности взаимодействия с катионами, мы в данной работе определили константу обмена ацетата меди с гуминовой кислотой.

Гуминовые кислоты были выделены из нижеследующих торфов по методике С. С. Драгунова [6]: древесно-ольховый (Калининская торфяная опытная станция), древесно-осоковый (Новосибирская область), древесно-сфагновый переходный (Орша, Калининская область), сосново-сфагновый (Осиновая гряда, Калининская область).

Для гуминовых кислот, выделенных из указанных торфов, мы исследовали обменные равновесия с медью.

Расчет констант равновесия проводили по уравнению Никольского [7]

$$\frac{q_1^{1/z_1}}{q_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} \quad (6)$$

где  $q_1$  и  $q_2$  количества адсорбированных ионов,  $a_1$  и  $a_2$  — активности обменивающихся ионов в растворе,  $z_1$  и  $z_2$  — валентности ионов;  $K$  — константа обмена.

Так как мы вели работу с растворами, имеющими постоянную ионную силу ( $\mu = 0,5$ ), можно заменить активности концентрацией обменивающихся ионов в растворе.

$$\frac{q_{\text{Cu}}^{1/2}}{q_{\text{H}}^{1/2}} = K \frac{C_{\text{Cu}}^{1/2}}{C_{\text{H}}^{1/2}} \quad (7)$$

$C_{Cu}$  и  $C_H$  — концентрация ионов меди и водорода в растворе. Преобразовав уравнение (7), так же, как это сделали в своей работе Э. А. Чувелева, П. П. Назаров и К. В. Чмутов [10], мы получили уравнение (8):

$$q_{Cu} = S - \frac{1}{K} C_H \left( \frac{q_{Cu}}{C_{Cu}} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (8),$$

где  $S$  — обменная емкость в мг-экв/г.

В таком виде уравнение (8) представляет на графике прямую линию, из тангенса угла наклона которой определяется константа обмена, а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс ( $q_{Cu}$ ), дает величину емкости обмена. Эта последняя величина была определена нами и другим методом по реакции гуминовая кислота — ацетат кальция. Во всех случаях получены очень близкие совпадения. Результаты этого исследования представлены в таблице и на рисунке 3.

Для торфяных гуминовых кислот на основании кривых потенциометрического титрования С. С. Драгуновым и Е. Д. Грузиновой были определены константы диссоциации еще в 1958 г. Для различных гуминовых кислот они варьировали в пределах от  $3,1 \cdot 10^{-4}$  до  $6,3 \cdot 10^{-4}$  [16]. Для одной гуминовой кислоты по кривой потенциометрического титрования и эмпирического уравнения Хондерсона—Хассельбаха Э. А. Чувелев, К. В. Чмутов и П. П. Назаров определили константу диссоциации  $2,51 \cdot 10^{-4}$ .

Воспользовавшись указанным уравнением  $pH = pK - \text{nl}g \frac{\alpha}{1-\alpha}$ , где  $\alpha$  степень диссоциации при данном рН и концентрации, мы определили константу диссоциации для некоторых гуминовых кислот (рис. 4).

Таблица 1. Обменная емкость, константы обмена и диссоциации торфяных гуминовых кислот

Виды торфа	Обменная емкость в мг-экв кальция на 1 г гуминовой кислоты	Обменная емкость в мг-экв меди на 1 г гуминовой кислоты	Константа обмена	Константа диссоциации
Древесно-ольховый (Калининская торфяная опытная станция) . . . . .	3,65	3,62	1,56	$1 \cdot 10^{-4}$
Древесно-осоковый (Новосибирская область) . . . . .	2,96	2,86	1,60	×
Переходный (Орша) . . . . .	3,35	3,28	x	$6,31 \cdot 10^{-5}$
Сосново-сфагновый (Осиновая гряда) . . . . .	3,44	3,42	1,71	$5 \cdot 10^{-5}$

Примечание. × — не определяли.

## ВЫВОДЫ

1. Гуминовые кислоты являются хорошими комплексообразователями, состав образующихся комплексов зависит от рН, при котором происходит их образование.

2. Торфяные гуминовые кислоты имеют различные константы диссоциации и константы обмена. Для  $Cu^{++}$  — гуминовая кислота в наших опытах константы обмена для исследованных гуминовых кислот варьируют в пределах 1,56—1,71.

3. Различная энергия поглощения торфяными гуминовыми кислотами катионов обусловлена химической природой поглощенных катионов и гуминовых кислот, вследствие образования различного состава комплексных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гедройц К. К. Избранные сочинения. М., Сельхозгиздат, 1955.
2. Маттсон С. Почвенные коллоиды. М., Сельхозгиз, 1934.
3. Дроздова Т. В., Емельянова М. Н. Внутриклеточные соединения меди с гуминовыми кислотами. Докл. АН СССР, 131. М., Изд. АН СССР, 1960.
4. Чувелева Э. А., Назаров П. П., Чмутов К. В. К вопросу о комплексообразовании некоторых ионов металлов с гуминовой кислотой. «Журнал физической химии», 1962, № 6.
5. Ремезов Н. П. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. М., Сельхозгиздат, 1957.
6. Драгунов С. С. Методы анализа гуминовых удобрений. Сб. «Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения», ч. I. Харьков, Изд. Харьковского ун-та, 1957.
7. Никольский Б. П., Парамонова В. И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором. «Успехи химии», VIII, вып. 10, 1939.
8. Чувелева Э. А., Назаров П. П., Чмутов К. В. Изучение ионообменной сорбции радиоэлементов почвами. Сообщение I, II. «Журнал физической химии», 1962, № 4.
9. Драгунов С. С. Химическая природа гуминовых кислот. Сб. «Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения». ч. II, К., Госсельхозиздат УССР, 1962.
10. Чувелева Э. А., Чмутов К. В., Назаров П. П. Определение константы диссоциации карбоксильных групп гуминовой кислоты. Сообщение III. «Журнал физической химии», 1962, № 4.

*Калининский торфяной институт.*