

ХИМИЯ

Т. А. КУХАРЕНКО

**ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ
ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 24 III 1950)

Ранее было отмечено, что гуминовые кислоты различных источников обладают общими свойствами высокомолекулярных ароматических окси-карбоновых кислот, но состав их может значительно колебаться в зависимости от источника ⁽¹⁾. Среди путей, ведущих к образованию гуминовых кислот в природе, можно представить себе не только те, которые приводят к незначительным изменениям исходной структуры, как, например, образование гуминовых кислот из лигнина, но и такие, которые приводят к значительным ее изменениям, например, образование гуминовых кислот из целлюлозы.

Во всех случаях большой интерес представляет изучение состава гуминовых кислот ранних стадий образования. Для этого автором были выделены гуминовые кислоты, образовавшиеся в естественных условиях и искусственно полученные гумификацией различных веществ химическим и бактериальным путем.

В табл. 1 даны элементарный состав и содержание функциональных групп, найденных при помощи хемосорбционного метода ⁽²⁾ в гуминовых кислотах невыкорчеванных пней дуба и хвои, подвергшихся бактериальному распаду в естественных условиях. Они были выделены действием водного раствора соды на измельченные образцы, обработанные спирто-бензолом, горячей водой и разбавленной соляной кислотой последовательно.

Состав этих гуминовых кислот отличается необычайно высоким содержанием метоксильных групп, что отмечается в литературе впервые. По сравнению с гуминовыми кислотами современных торфов, содержание углерода в них повышенено, а содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксилов вполне соответствует торфяной стадии. Согласно этому, данные гуминовые кислоты, образовавшиеся при значительной аэрации, рассматриваются автором как промежуточная стадия между лигнинами данных пород и собственно гуминовыми кислотами.

Доказательством служит состав лигнинов, выделенных диоксановым методом из этих же образцов древесины после выделения гуминовых кислот. Как видно из табл. 1, между ними имеется определенная связь, так как большему содержанию метоксильных групп гуминовых кислот дуба соответствует большее их содержание у лигнина дуба, а большему содержанию карбоксильных групп гуминовых кислот хвои соответствует большее их содержание у лигнина этой же породы, и наоборот.

Такого же переходного типа гуминовые кислоты были выделены из лигнита Тюльганского месторождения (см. табл. 1) *. По содержанию

* Образец лигнита был любезно предоставлен И. И. Матвеевой.

Таблица 1

Характеристика гуминовых кислот и лигнинов древесины невыкорчеванных пней

	Выход, в %	С _{орг} в %	Н _{орг} в %	N _{орг} в %	O _{орг} (по разно-сти) в %	OCH ₃ в %	COOH в м-экв/г	COOH + OH _{фен} в м-экв/г	Хим. эквивалент	
									по Ca (OH) ₂	по Ca (CH ₃ COO) ₂
Гуминовые кислоты древесины дуба	6,44	61,70	4,94	0,58	—	32,78	9,55	1,81	8,03	124
Лигнин древесины дуба	6,83	65,16	5,21	—	—	—	18,53	0,80	5,46	194
Гуминовые кислоты древесины хвойных пород	15,05	63,37	4,71	1,41	30,51	—	6,84	2,12	7,86	127
Лигнин древесины хвойных пород	4,98	64,82	5,62	—	—	—	15,31	1,53	6,43	163
Гуминовые кислоты лигнита Тюльганского месторождения	11,00	63,54	5,24	0,41	30,81	—	9,06	1,00	5,80	171
Гуминовые кислоты гумифицированных листьев клена	4,41	56,48	5,67	3,88	33,97	—	3,2	1,90	6,40	155
										526

карбоксильных групп они стоят на более близкой к лигнину стадии, чем предыдущие, и представляют редкий экземпляр гуминовых кислот, содержащих в молекуле лишь одну карбоксильную группу (если условно принять молекулярный вес равным 1300). Они могли быть зафиксированы на этой стадии благодаря изолированности данного образца из сферы углеобразования по тем или иным причинам.

Несколько иного состава гуминовые кислоты были получены из чистой целлюлозы, гумифицированной в течение 11 мес. смешанной культурой *cell vibrio* в среде Хетчинсона*.

Результаты этих опытов и состав гуминовых кислот представлены в табл. 2. Состав их более близок к гуминовым кислотам торфов, а также гумифицированных листьев клена (полученных нами по Таусону), за исключением содержания метоксильных групп (см. табл. 1).

В этих случаях можно полагать, что гуминовые кислоты образовались на основе целлюлозы, бактериальное разложение которой в условиях затруднительного доступа воздуха и значительной обводненности приводит к образованию гуминовых кислот с меньшим содержанием углерода и метоксильных групп по сравнению с описанными выше, образовавшимися на основании лигнина.

Так как процесс гумификации в естественных условиях трудно представить протекающим изолированно, метоксильные группы и азот, входящие в состав гуминовых кислот, образовавшихся из целлюлозы, могут образоваться за счет сочетания с метоксил- и азот-содержащими соединениями.

Состав гуминовых кислот, полученных искусственно из парафина и битума кривлевского угля по Н. А. Орлову (3), из

* Работа выполнена при консультации Л. Д. Штурм, за что приносим ей благодарность.

Таблица 2

Результаты разложения клетчатки бактериальным путем

	В граммах	В %
Взято клетчатки	7,2497	100
Осталось неразложенной .	4,9725	68,59
Разложилось (по разности)	2,2772	31,41
Получено гуминовых кислот	0,2342	3,23 или 10,28 от разложенной клетчатки
В гуминовых кислотах: (на орг. массу):		
углерода		55,62
водорода		5,42
азота		3,42
серы		0,18
метоксильных групп . .		0,50
карбоксильных групп . .	1,71 м-экв/г	
суммарное содержание активных кислотных групп	5,48	"

Таблица 3

Характеристика искусственно полученных гуминовых кислот

Источник	C _{орг} в %	H _{орг} в %	O (по раз- ности) в %	COOH в м-экв/г	COOH + +OH в м-экв/г	Хим. эквива- лент
Парафин	59,30	4,98	35,72	2,59	5,92	167
Битум	59,17	5,68	35,15	2,52	5,28	190
Сахар	62,99	4,26	32,75	2,86	6,27	160
Фурфурол	63,96	3,76	32,28	1,96	5,17	193
Каменный уголь	63,92	3,4	32,63	3,00	6,39	156

сахара (4), из фурфурола окислением его воздухом в щелочной среде, а также из кузнецкого каменного угля окислением воздухом при 160°, представлен в табл. 3.

Как видно из таблицы, состав их довольно разнообразен в зависимости от источника, но не имеет принципиальных отличий от естественных гуминовых кислот ни по реакциям обмена с солями и основаниями, ни по элементарному анализу *. Так же как у природных, колебания в их составе не выходят за пределы, установленные ранее (1), что показывает принципиальную возможность участия в процессе углеродирования, помимо лигнина и целлюлозы, также и других составных

* За исключением содержания азота.

частей растений *. При этом происходит уравнивание исходной структуры с образованием гумусовой структуры, более устойчивой по отношению к бактериальному разложению и умеренному окислению, чем исходные ⁽³⁾.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
30 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. А. Кухаренко, ДАН, 68, 317 (1949). ² К. И. Сысков и Т. А. Кухаренко, Зав. лаб., № 1, 25 (1947). ³ Н. А. Орлов, Очерки по химии углей, 1931. ⁴ M. Plunquian and H. Hibbert, Journ. Am. Chem. Soc., 57, 528 (1935).

автор подходит к вопросу о гумусовом веществе с позиций химии углей, при этом его внимание обращено на структуру гумуса, а не на его происхождение. Он считает, что гумус — это не что иное, как углерод, находящийся в различных формах, и что гумус не является самостоятельным веществом, а лишь является продуктом разложения углерода в различных формах. Таким образом, он не занимается вопросом о происхождении гумуса, а лишь исследует его структуру и состав.

* Автор отнюдь не ставит лабораторный процесс получения гумусовых кислот с природным, который является, главным образом, биологическим процессом, а лишь указывает на принципиальную возможность преобразования исходной структуры в гумусовую.