

А. Ф. ДРАГУНОВА

О РАСТВОРИМОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 I 1954)

Исследование растворимости гуминовых кислот помимо теоретического интереса имеет большое практическое значение для приготовления гуминовых удобрений (1, 2). В работе Вольфганга Оствальда и Родигера (3) указывается, что при концентрации NaOH ниже 0,01 *n* и выше 0,025 *n* наблюдалась диссоциация гуминовой кислоты, а при концентрации от 0,01 до 0,025 *n* — пептизация, с характерным максимумом растворимости при некоторой средней величине осадка. При пересчете этих данных оказалось, что в случае максимальной «растворимости» на 1 г гуминовой кислоты было затрачено в различных опытах от 1,35 до 1,85 мэкв NaOH.

При взаимодействии раствора щелочи с твердой гуминовой кислотой, как показали наши опыты, имеет место топахимическая реакция. При взбалтывании навески гуминовой кислоты с 0,01 *n* спиртовым раствором KOH очень быстро происходит связывание определенного количества KOH, причем практически гуминовая кислота не переходит в спиртовой раствор.

Для гуминовой кислоты, выделенной из сосново-пушицевого торфа, была изучена продолжительность реакции со спиртовой щелочью. Взаимодействие от 20 мин. до 24 час. не дало резкого изменения количества поглощенной щелочи. Для кислот, выделенных из различных торфов, при навеске 40 мг при взаимодействии в течение 20 мин. количество KOH, связанного с указанной навеской, колебалось от 5,09 до 6,01 мэкв на 1 г гуминовой кислоты.

Таким образом, падение «растворимости» гуминовых кислот при увеличении навески гуминовой кислоты следует объяснить взаимодействием NaOH с твердой гуминовой кислотой, и, следовательно, необходимо признать, что при растворении гуминовой кислоты в растворах NaOH различной концентрации имела место диссолюция.

При растворении гуминовых кислот в 0,01—0,02 *n* растворе NaOH без избытка щелочи или при растворении в щелочном растворе в атмосфере азота можно избежать окисления или довести таковое до минимума.

Для исследования химического строения неизменных природных гуминовых кислот представляет большой интерес найти такие растворители или пептизаторы, которые или совсем не изменяли бы гуминовых кислот или же характер изменения можно было бы предвидеть заранее.

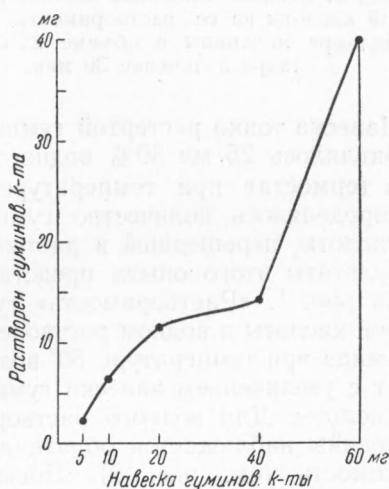


Рис. 1. Влияние величины навески гуминовой кислоты на растворимость в 30% растворе ацетамида при температуре 50° в объеме 25 мл раствора в течение 30 мин.

Исходя из предположения, что молекулы гуминовой кислоты в твердом агрегатном состоянии связаны друг с другом за счет водородных и адсорбционных связей (4), можно было думать, что гуминовые кислоты должны лучше растворяться в водных растворах поверхностно-активных веществ, в соответствии с известными представлениями Нейберга (5), как в молекулярной, так и в коллоидной форме. Это отвечало бы представлениям П. А. Ребиндера (6) об адсорбционной пептизации. И, действительно, «растворимость» исследуемой гуминовой кислоты резко возрастает в растворах таких веществ, как этиленгликоль, глицерин, ацетамид, мочевины, формамид, тиомочевина, фенолы и другие вещества, с которыми ставились наши опыты.

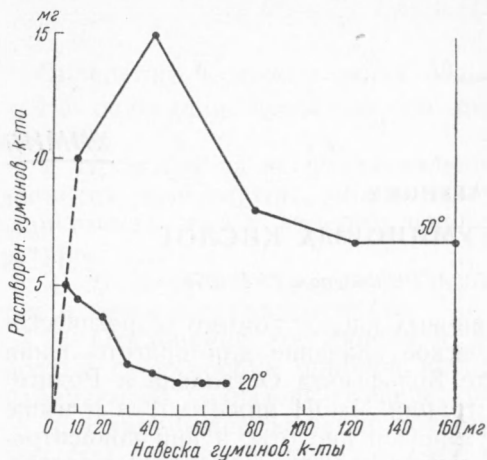


Рис. 2. Влияние величины навески гуминовой кислоты на ее растворимость в 30% растворе мочевины в объеме 25 мл раствора в течение 30 мин.

Навеска тонко растертой гуминовой кислоты помещалась в колбочку, добавлялось 25 мл 30% водного раствора ацетамида и колба ставилась в термостат при температуре 50° на 30 мин., затем колориметрически определялось количество гуминовой кислоты, перешедшей в раствор. Результаты этого опыта представлены на рис. 1. «Растворимость» гуминовой кислоты в водном растворе ацетамида при температуре 50° возрастает с увеличением навески гуминовой кислоты. Для водного раствора мочевины наблюдается обратная зависимость (см. рис. 2). Повышение температуры от 20 до 50° повышает «растворимость» гуминовой кислоты в растворе мочевины в указанных выше условиях, но увеличение навески сказалось на понижении «растворимости».

В работе А. Г. Пасынского и Р. С. Черняк (7) указывается, что в растворах мочевины наблюдалось изменение формы молекулы белка, а также сольватация белка. Можно предположить, что мочевины реагирует также и с гуминовой кислотой и влияет на сольватацию. В работе С. С. Драгунова, Г. А. Богданова и Е. Э. Перрассе (8) приводятся данные, указывающие на понижение сольватации гуминовых кислот, наблюдаемое при увеличении концентрации мочевины при постоянной навеске гуминовой кислоты «растворимость» последней возрастает, что видно из рис. 3.

Было проведено исследование с гуминовой кислотой, выделенной из сосново-пушицевого торфа.

Было проведено исследование с гуминовой кислотой, выделенной из сосново-пушицевого торфа.

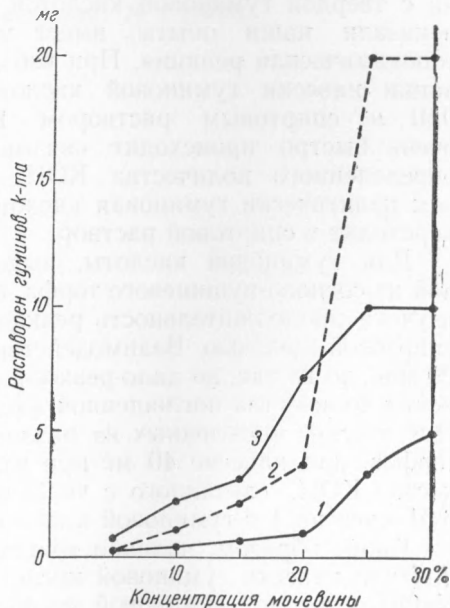


Рис. 3. Зависимость между растворимостью гуминовой кислоты и концентрацией мочевины в растворе. 1 — навеска 10 мг, t = 20°; 2 — навеска 10 мг, t = 50°; 3 — навеска 20 мг, t = 50°

В литературе, как мы уже отмечали, неоднократно высказывалось опасение, что при взаимодействии гуминовой кислоты со щелочью наступает ее необратимое изменение. Найденные нами «растворители» дают возможность исследовать гуминовые кислоты, избегая щелочной экстракции. Такие вещества, как мочевины, найдут применение для приготовления гуминовых удобрений.

Московский инженерно-экономический
институт
им. Серго Орджоникидзе

Поступило
16 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Христева, Тр. Почвен. инст. АН СССР, **38** (1951). ² С. С. Драгунов, Усп. хим., **4**, в. 6, 988 (1934). ³ W. Ostwald, W. Rodiger, Koll. Zs., **49**, 2 (1929). ⁴ С. С. Драгунов, Н. Н. Желоховцева, Е. И. Стрелкова, Почвоведение, № 7 (1948). ⁵ C. Neuberger, Biochem. Zs., **76**, 107 (1916). ⁶ П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн. АН СССР к 30-летию Октябрьской Революции, **1** (1947). ⁷ А. Г. Пасынский, Р. С. Черняк, ДАН, **79**, 6, 1001 (1951). ⁸ С. С. Драгунов, Г. А. Богданов, Е. Э. Перрассе, Колл. журн., **8**, 6, 397 (1946).