

УДК 541.183

Х.А.Исхаков

ГУМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Хотя гумус почв и вод изучается почти 200 лет, он в своем составе и процессах образования таит еще много загадок [1].

Гуминовые вещества – сложнейшие природные соединения, входящие в состав почв, торфа, бурых углей и образующиеся при выветривании каменных углей. Сам термин произошел от латинского «humus» – почва, о важности которой и нечего говорить. Д.И. Менделеев в «Основах химии» не обошел гуминовые вещества [2]. Вот как описывает их Вернадский: «Это очень устойчивые тела в природе – в биосфере, изменяющиеся химически лишь медленно и с большим трудом. Они не могут быть изучаемы обычными методами химии, созданными в ином порядке» [1].

Стадников Г.Л.: «Гуминовые вещества представляют собой аморфные образования с невыясненной структурой от светло- до темно-бурого цвета, образующиеся в природе при разложении растительного материала, нерастворимые в бензоле и показывающие ярко выраженное сродство к воде, в которой они растворяются или же по меньшей мере набухают» [3]. И далее: «Гуминовые кислоты по своему строению представляют комбинацию ароматических и гидроароматических циклов, а потому способность отщеплять угольную кислоту при небольшом повышении температуры является результатом их химического строения».

Химическая структура гуминовых кислот,

даже, казалось бы, наиболее простых, растворимых в воде фульвокислот, ввиду их разнообразия и сложности представляются в виде гипотетических формул, например, по [4] (рис. 1):

Таких формул множество и, несмотря на их лишь предполагаемую структуру, они позволяют видеть в гуминовых веществах главное – ароматические кольца и функциональные группы. Являясь природными ионообменниками (пермутитами) гуминовые вещества с древних времен применялись в кожевенном деле [5].

Кроме сложных структур и многофункциональности гуминовые кислоты обладают еще одним замечательным свойством – они служат лигандами в комплексных соединениях металлов. Здесь, как и в самой структуре гуминов нет определенной конкретики, однако обнаруживаемый фактический материал позволяет исследователям утверждать об участии гуминовых соединений, особенно в почвах, в реакциях образования координационных структур. Пусть это будут косвенные утверждения, но они основаны на фактических материалах и наблюдениях. Коснемся краткого анализа, не придерживаясь хронологии.

Комплексные соединения, в которых гуминовые соединения выполняют роль лигандов, представляют в большинстве своем растворимые соединения, доступные усвоению корневой системой растений. Представляет интерес, какие мнения по данной проблеме имеются у авторов, работающих в этой области.

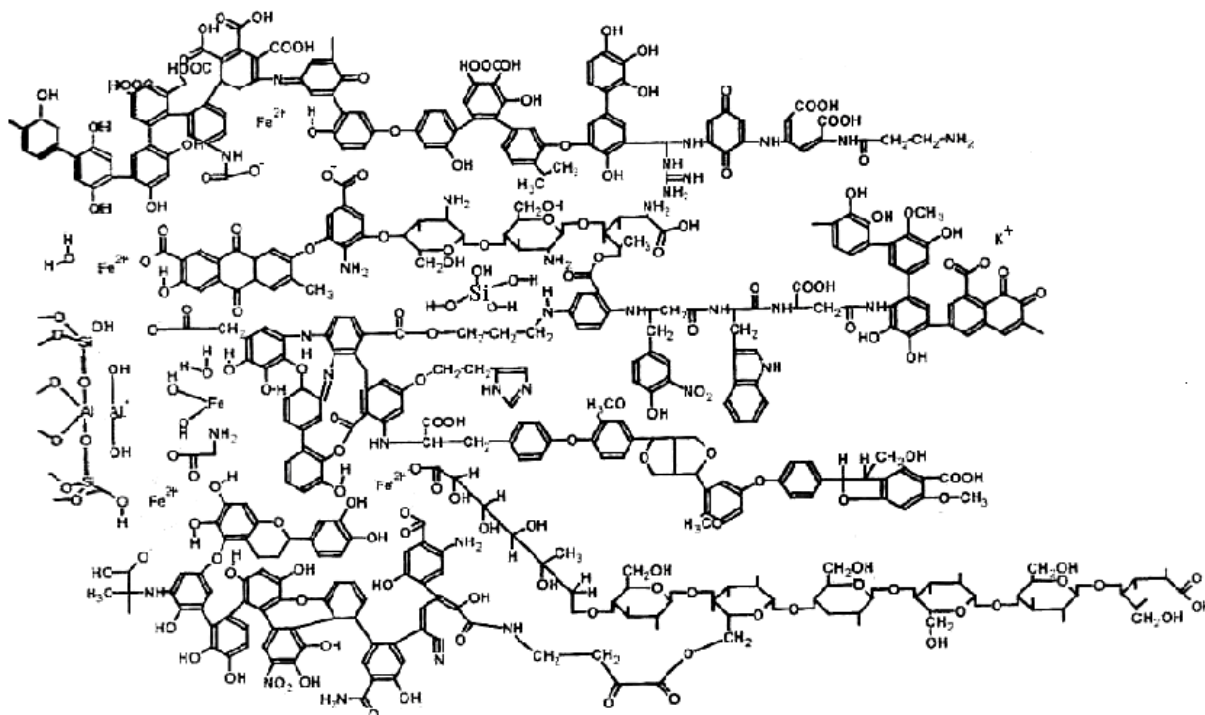


Рис. 1. Гипотетическая формула гуминовых кислот

Возбуждая А.Е. [6] пишет, что гуминовые вещества обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутрикомплексных соединений (хелатов) с железом, алюминием, медью и другими поливалентными катионами. «Взаимодействуя с минералами, гуминовые кислоты извлекают (вырывают) из них Al, Fe, Mn, Cu и другие элементы, образуя подвижные комплексы».

Необходимо отметить, что комплексы образуют не только поливалентные элементы, но и элементы главной подгруппы II группы – Mg и щелочноземельные, следовательно, они способны к образованию комплексных гуматов [11], что ярко подтверждается на примере структуры хлорофилла (рис. 2):

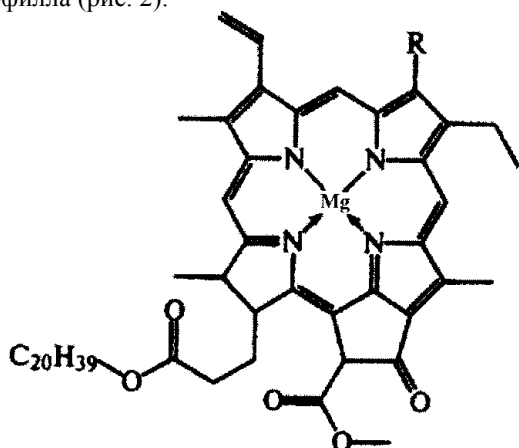
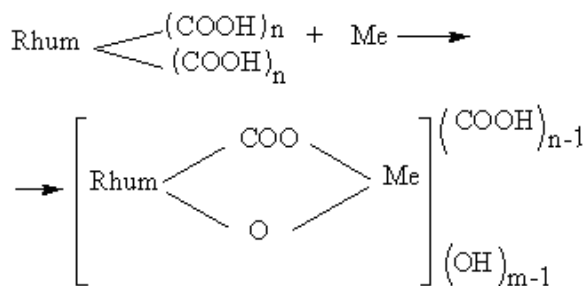


Рис. 2. Хлорофилл а (R = CH₃)

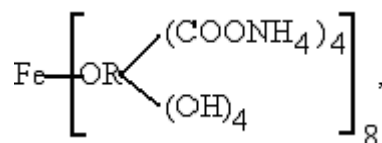
В [10] описана возможность образования сложных алюмо-железогуминовых соединений комплексной природы:



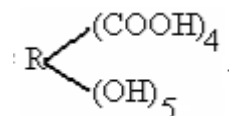
Здесь в роли Me могут быть [Fe(OH)]²⁺; [Fe(OH)]⁺; [Al(OH)]²⁺; [Al(OH)₂]⁺.

Драгунов и Шульман [13], изучая взаимодействие гуминовых кислот с растворами FeCl₃, пришли к выводу, что «гуминовые кислоты являются хорошими комплексообразователями, состав образующихся комплексов зависит от pH, при котором происходит их образование; оптимальный pH, установленная авторами, равен 7-8.

Авторы предполагают образование комплексов типа:



где



- условная формула гуминовой кислоты

В [14] имеется указание, что комплексные соединения фульватов кальция и магния, а также алюминия и железа, в определенном узком интервале pH характеризуются высокой подвижностью, т.е. растворимостью в воде, следовательно, могут поглощаться корневой системой растений.

В работе [15] указывается в общих чертах образование комплексных соединений с тяжелыми металлами, такими как свинец, ртуть, кадмий, где в качестве лигандов служат гуминовые кислоты и фульвокислоты. Эти тяжелые металлы при попадании в организм человека и животных приводят к серьезным заболеваниям, но гуматы и фульваты образуют с ними нерастворимые соединения, тем самым, препятствуя их проникновению в клетку.

В [16] изучались комплексные соединения гуматов железа и алюминия термогравиметрическим методом в определенных температурных интервалах; до 600°C установлены потери массы; основные реакции прошли в интервале 100-400°C; для каждого комплекса четко зафиксирована своя кривая потери массы.

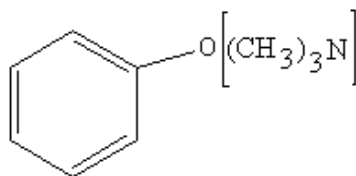
Кухаренко Т.А. [17], известный специалист по гуминовым соединениям, большое значение в аккумуляции и миграции металлов придает комплексным и внутрикомплексным соединениям, считает, что наличие в угленосных толщах промышленных запасов германия, галлия, урана и других элементов связывается с реакциями на разных стадиях их формирования, т.е. в диализе и катагенезе: «гуминовые кислоты, обладая большим количеством акцепторно-донорных групп, способны к образованию органических молекулярных комплексов».

Специалисты по германию считают, что этот элемент в углях связан, в основном, с их органической частью [18]. Основным источником получения германия в ФРГ, Канаде, Австралии и Японии являются отходы угольной промышленности (пыль, сажа, шламы).

Юдович Я.Э. [19] путем анализа работ некоторых авторов приходит к выводу о наличии в углях высокоспинового иона Fe²⁺ в шестерной координации, что говорит о наличии комплексных железогумусовых соединений.

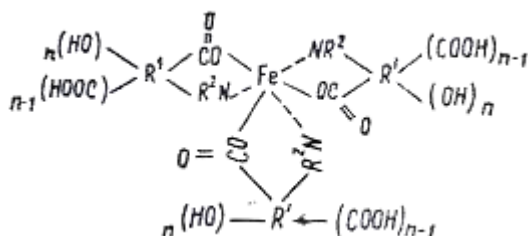
Назарова Н.И. и Алыбакова Н.К. [20] на основании обобщения литературных данных высказали предположение, что взаимодействие азотсодержащих соединений с гуминовыми кислотами протекает по оксогруппам, при этом возможно

образование комплексов типа:

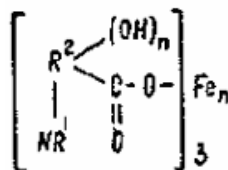


Указанные авторы в течение многих лет изучали растворимость гуминовых кислот и еще в работе [21] высказали мнение, что «процесс солеобразования, по-видимому, сопровождается адсорбцией и комплексообразованием».

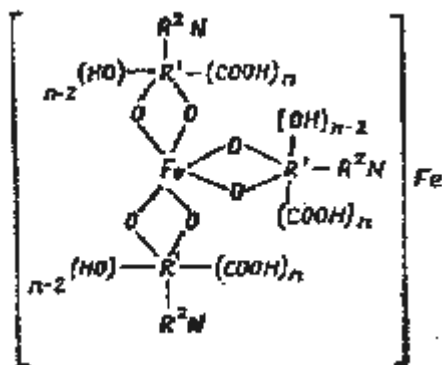
В [22], исходя из комплексообразующих свойств железа и природы гуминовых кислот, как возможных органических лигандов, способных проявить силы как побочной, так и главной валентности, предполагается образование хелата с FeCl_3 :



а также комплекса в виде фенолятов:



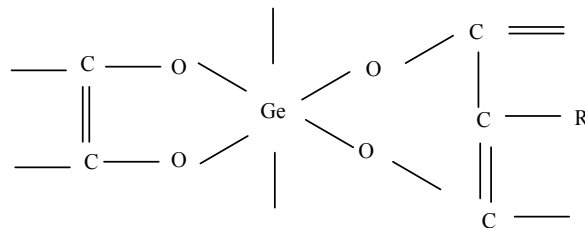
и



Золотарева Б.А. [23], изучая гуминовые вещества воднопептизируемой части различных почв, установила в составе экстрактов гумусовых веществ преобладание железа и алюминия и считает это явление вполне закономерным, так как эти элементы, особенно железо, являются комплексообразующими, при этом некоторые фракции гуминовых кислот образуют с железом и алюминием прочные комплексы.

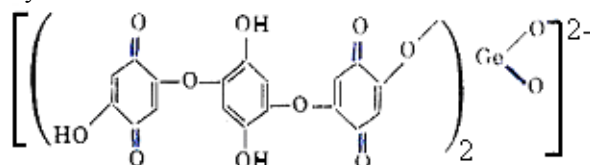
В работе [24], посвященной содержанию германия в бурых углях, предполагаются комплексные соединения германия с гуминовыми кислота-

ми по схеме:



где R – остаточная структура гуминовой кислоты.

Авторы работы [25] считают, что гуминовому комплексу германия может быть приписана формула:



Браташевский Ю.А. с соавторами [26] доказывают возможность образования комплексов марганца с гуминовыми кислотами. Известен комплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Предполагается, что вместо молекул воды в координацию с ионами Mn^{2+} могут войти гуминовые соединения; т. е. имеет место комплексный марганецорганический ион; свои выводы авторы делают на основании изменения спектров ЭПР.

В [27] изучена роль органического материала в распределении Mo, V, Cr в угольных месторождениях. Существует мнение, что указанные элементы сорбируются углями из грунтовых вод. Однако в процессах диагенеза и катагенеза, очевидно, должны преобладать процессы комплексообразования гуминовых соединений с указанными элементами вследствие их многовалентности и склонности к комплексообразованию.

Авторы работы [28] изучали состав золы гуминовых кислот, полученных из высокогорного торфа месторождения Кара-Кудмур (Киргизия). Спектральным анализом обнаружены Pb, Na, Mg, Cu, Zn, Ag, Ti, Al, Mn, Si, Fe. Путем изучения гуматов железа было высказано мнение, что ионы Fe^{2+} с гуминовой кислотой образуют комплексы типа хелатов - «можно считать, что ионы Fe^{2+} вступая во взаимодействие с гуминовыми кислотами вытесняют водород функциональных групп и образуют комплексные соли».

Добавим, что если бы продолжили исследования, то обнаружили бы свойства к комплексообразованию у всех вышеуказанных элементов.

В [29] на основании обширного литературного материала (540 ссылок) делаются выводы о комплексообразовании с гуминовыми кислотами марганца, железа, алюминия и других элементов.

«Органические вещества, остающиеся в обессоленной воде, не только снижают ее удельное электрическое сопротивление и pH, но и затрудняют удаление минеральных веществ, в том числе кремневой кислоты, железа, тяжелых металлов, образующих комплексные соединения с гумусо-

выми кислотами».

В монографии [30], посвященной железосодержащим веществам в почве, указывается, что железо в почвах может образовывать комплексные органические соединения, легко растворимые в воде хелаты.

Выводы

1. Комплексные соединения с органическими

лигандами (гемоглобин, хлорофилл) дают основание к постоянному расширению границ этого явления.

2. Краткий анализ доступного литературного материала указывает на возможность участия в координационных связях гуминовых соединений, однако эти работы требуют дальнейшего расширения и конкретизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельман, А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 151 с.
2. Менделеев, Д.И. Основы химии. – С.-Петербург, 1906. – 816 с.
3. Стадников, Г.Л. Химия угля. – М.-Л.: Госхимтехиздат, 1933. – 299 с.
4. Kleinhenkel D. // Albrecht-Thaer- Archiv. – 1970. – В 14. – № 1. – С. 3-14.
5. Искольдский, И.И. Химия в технике старой Руси. – Л.: Изд-во «Красной газеты», 1927. – 47 с.
6. Вобзбуцкая, А.Е. Химия почвы. – М.: Высшая школа, 1968. – 428 с.
7. Браташевский, Ю.А. Исследование процесса комплексообразования гуминовых кислот бурых углей // Agrokemia es talajtan. – 1971. – V. 20, №1-2. – С. 31-35.
8. Золотова, Е.Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. // Е.Ф. Золотова, Ю.Г. Асс. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
9. Жемчужников, Ю.А. Общая геология ископаемых углей. – М.: Углетехиздат, 1948. – 491 с.
10. Куричев, И.С. Почвоведение / И.С. Куричев, Л.Н. Александрова, Н.П. Панова / Под ред. И.С. Кауричев. Изд. третье, перераб. и доп. – М.: Колос, 1982. – 496 с.
11. Гринберг, А.А. Введение в химию комплексных соединений. – Л.-М.: Госхимиздат, 1951. – 464 с.
12. Збарский, Б.И. Биологическая химия / Б.И.Збарский, И.И.Иванов, С.Р.Мардашев. – М.: Медлиз, 1954. – 619 с.
13. Драгунов, С.С. Характер взаимодействия гуминовых кислот и растворимых гуматов с некоторыми катионами / С.С. Драгунов, Ю.А. Шульман // В сб. Гуминовые удобрения, теория и практика их применения. Ч. III. – Киев: Урожай, 1968. – С.195-200.
14. Ягодин, Б.А. Агрохимия / Б.А. Ягодин, П.М. Смирнов, А.В. Петербургский и др. / Под. Ред. Б.А. Ягодина. Учебник для вузов. Второе изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1989. – 639 с.
15. Исидорова, В.А. Экологическая химия. – СПб: Химиздат, 2001. – 304 с.
16. Ioselis, P. Thermal degradation of metal-complexed humic substances / P. Ioselis, R. Ikan, M. Frenkel // Phys. and Chem. Earth. – 1979. – № 2. – Р. 567-577.
17. Кухаренко, Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972. – 215 с.
18. Ломашов, И.П. Германий в ископаемых углях / И.П. Ломашов, Б.И. Лосев. – М.: АН СССР, 1962. – 259 с.
19. Юдович, Я.Э. Геохимия ископаемых углей. – Л.: Наука, 1978. – 263 с.
20. Назарова, Н.И. Угли Киргизии и состав их гуминовых кислот / Н.И. Назарова, Н.К. Алыбакова – Фрунзе: Илим, 1976. – 105 с.
21. Королева, Р.П. Взаимодействие гуминовых кислот с солями элементов и их растворимость / Р.П. Королева, Н.Алыбакова, Н.И. Назарова // В сб. Материалы 1-й конф. молодых ученых АН Кирг. ССР. – Фрунзе: Илим, 1970. – С. 300-302.
22. Жоробекова, Ш. Взаимодействие гуминовых кислот торфа месторождения Кара-Саз с ионами железа / Ш. Жоробекова, А.Б. Бугубаев // Сб. мат. науч. конф., посвящ. 100-летию периодического закона Д.И. Менделеева. – Фрунзе, 1970. – С. 61-64.
23. Золотарева, Б.А. Гидрофильные коллоиды и почвообразование. – М.: Наука, 1982. – 58 с.
24. Bekeyarova, E.E. Forms of indling of germanium in solid fuel / E.E. Bekeyarova, D.D. Roushev // Fuel. – 1971. – v. 50, № 3. – Р. 272-279.
25. Шарова, А.К. связи германия с гуминовыми кислотами углей / А.К. Шарова, Е.М. Гертман, Г.А. Семернева // Хим. тверд. топлива. – 1973. – № 2. – С. 58-61.
26. Браташевский, Ю.А. Электронный парамагнитный резонанс в гуминовых кислотах бурых углей с различным содержанием марганца / Ю.А. Браташевский, О.И. Гайдаров, С.А. Гордиенко // Ж. физ. химии. – 1971. – т. 45, № 11. – С. 2943-2915.
27. Szilagyi, M. The role of organic material in the distribution of Mo, V and Cr in coal fields // Econ. Geol. – 1971. – v. 66, № 7. – Р. 1075-1078.
28. Бугубаев А., Волощук З. / Сб. Неорганический и органический синтез. Фрунзе: Кирг. гос. ун-т, 1977. С.13-20.
29. Славинская, Г.В. Фульвокислоты природных вод / Г.В.Славинская, В.Ф. Селеменев. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2001. – 156 с.
30. Зонн, С.В. Железо в почвах. – М.: Наука, 1982. – 201 с.

□ Автор статьи:

Исхаков Хамза Ахметович
- докт. техн. наук, в. н. с. Института
углехимии и химического
материаловедения СО РАН,
тел. 8(3842)36-55-61