

УДК 631.417.2:543.42

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

ЧЕРНИКОВ В. А., КОНЧИЦ В. А.

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Ифракрасная спектроскопия широко применяется в настоящее время для физико-химических исследований как органического вещества почвы, так и ее минеральной части.

Имеется большое количество работ, в которых метод ИК-спектроскопии использован для решения самых разнообразных вопросов, касающихся структуры гумусовых веществ, процессов трансформации исходных материалов в ходе гумификации, механизма взаимодействия гумусовых веществ с минеральной частью почвы и ряда других [4, 7, 9, 10, 13, 15—22]. Несмотря на различия в подходах к решению отдельных проблем с помощью метода ИК-спектроскопии, все эти работы позволяют установить химические особенности гумусовых веществ, являющихся важнейшим составным компонентом почвы.

Нами изучались спектры поглощения гуминовых кислот (ГК), выделенных различными методами. Для интерпретации ИК-спектров использовались монографии [1, 2, 4, 8, 10, 14].

Методика

Гуминовые кислоты из почв выделяли 0,1 н. NaOH при доступе воздуха. Исходный гуминат натрия отделяли от минеральных примесей в проточной центрифуге, трижды переосаждали, отмывали дистиллированной водой от SO_4^{2-} -иона и высушивали при 60°C (ГNa-1). Для дальнейшей обработки исходного гумината натрия применяли как общепринятые методы, так и методы, разработанные для малозольных препаратов. В результате были получены образцы ГК-2, ГК-3 и ГК-4, фракционированные в процессе диализа с последующим электродиализом исходного гумината натрия. В процессе диализа ГК-2 прошла через полупроницаемую мембрану, ГК-3 не выпала в осадок, а ГК-4 выпала в осадок. ГК-5 и ГК-6 были получены в результате обработки исходного гумината по методу Джексона, ГК-5 пептизировалась в процессе этой обработки, ГК-6 оставалась в осадке. ГК-7 получена при обработке исходного гумината натрия 0,2 н. H_2SO_4 , ГК-8 — попеременной обработкой гумината NaOH и H_2SO_4 , а ГК-9 — попеременной обработкой гумината NH_4OH и H_2SO_4 . ГК-10 представляет собой осадок, выпавший при добавлении насыщенного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ к раствору исходного гумината натрия в 2% NH_4OH и обработанный по методу, описанному в [12]. ГК-11 — это результат обработки исходного гумината натрия по тому же методу [12]. Гуминовые кислоты чернозема в роторе проточной центрифуги были разделены на высокомолекулярную (ЧГК-1) и низкомолекулярную (ЧГК-2) фракции, которые подвергались диализу с последующим электродиализом и исследовались отдельно друг от друга. Более подробная схема выделения препаратов и их свойства даны в работах [5, 6].

Запись спектра производилась на инфракрасном спектрофотометре UR-20 (ГДР) в диапазоне волновых чисел 3800—2800 и 1800—400 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Спектры всех ГК можно условно разделить на 3 области: 3800—2800, 1800—900 и 900—400 см⁻¹ (рис. 1—4).

В области 3800—2800 см⁻¹ в спектрах гуминатов натрия всех почв имеется 5 полос поглощения: при 3700, 3630, 3300, 2930 и 2860 см⁻¹. Полосы поглощения 3700 и 3630 см⁻¹ обусловлены наличием примеси минеральных компонентов [13, 23], причем полосы наиболее интенсивны в спектре гумината натрия краснозема, что связано с его высокой зольностью. Широкая полоса поглощения в области 3300 см⁻¹ определяется валентными колебаниями ОН-групп адсорбционной воды. Сдвиг

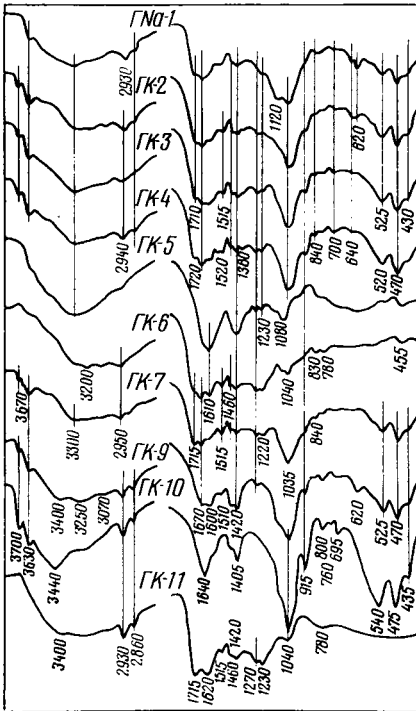


Рис. 1. ИК-спектры гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы (Коми АССР).

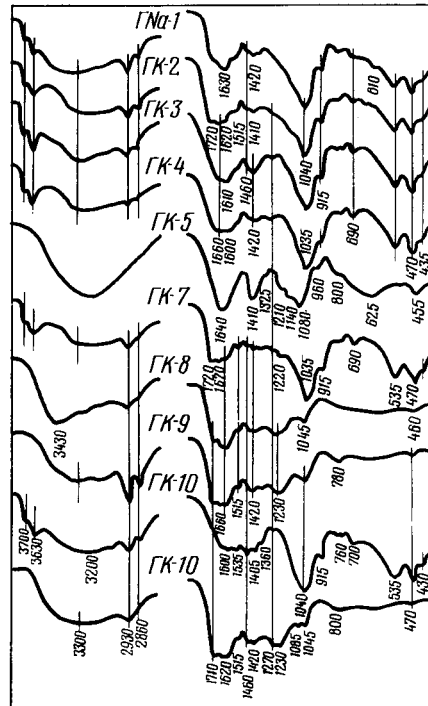


Рис. 2. ИК-спектры гуминовых кислот мерзлотно-таежной почвы (Магаданская обл.).

этой полосы со своего обычного места в спектрах (3400—3440 см⁻¹) свидетельствует о наличии межмолекулярных водородных связей [2, 14]. Полосы поглощения при 2930 и 2860 см⁻¹ со сравнительно хорошо выраженными максимумами обусловлены асимметричными и симметричными валентными колебаниями С—Н в метиленовых группах, они наиболее интенсивны в спектре гумината натрия мерзлотно-таежной почвы (рис. 2).

В области 1800—900 см⁻¹ в спектрах гуминатов натрия всех почв наиболее интенсивными являются полосы поглощения минеральных компонентов при 1100—1000 см⁻¹, причем в гуминате натрия краснозема они проявляются наиболее отчетливо (рис. 3). В спектре гумината натрия дерново-подзолистой почвы Коми АССР имеется полоса поглощения при 1120 см⁻¹, вызванная, по всей вероятности, SO₄²⁻-ионом. Это предположение подтверждается наличием в низкочастотной области

спектра гумината натрия указанной почвы полосы поглощения при 620 см^{-1} [8], а также тем, что в спектрах всех остальных гуминовых кислот полоса поглощения при 1120 см^{-1} либо вовсе отсутствует, либо присутствует у высокозолевых образцов в виде плеча (рис. 1).

Собственно органическую часть гуминатов натрия характеризуют полосы поглощения при 1670 см^{-1} (дерново-подзолистая почва Коми АССР), 1630 см^{-1} (мерзлотно-таежная и краснозем), 1460 см^{-1} (дерново-подзолистая Коми АССР и мерзлотно-таежная) и 1420 см^{-1} . Первые две полосы поглощения обязаны своим происхождением карбонильным группам, связанным с ароматическим кольцом, и карбоксилат-иону. О присутствии последнего свидетельствует также полоса поглощения при 1420 см^{-1} в спектрах гуминатов всех трех почв. Полоса поглощения при 1460 см^{-1} обусловлена наличием деформационных колебаний C—H метильных групп, она наиболее отчетливо выражена в спектре гумината натрия мерзлотно-таежной почвы (рис. 2).

Кроме указанных выше полос поглощения, в спектре гумината натрия дерново-подзолистой почвы Коми АССР имеются слабоинтенсивные полосы поглощения при 1270 и 1230 см^{-1} (рис. 2), которые связаны с колебаниями C—O—C (так называемая «эфирная полоса») и C—OH карбоксильных групп, спиртов и фенолов. Довольно высокий максимум поглощения «эфирной полосы» (1270 см^{-1}) может служить косвенным доказательством наличия ароматических колец, поскольку такой сдвиг этой полосы в высокочастотную область типичен для ароматических эфиров. В данной области спектра также проявляется поглощение, вызванное деформационными колебаниями группировок O—H и валентными колебаниями C—O карбоновых кислот. В общем можно отметить, что для этой области спектра характерны полосы поглощения, вызванные атомными группировками с участием кислорода.

Полоса поглощения карбонильной группировки в карбоксильных группах при $1720\text{—}1710\text{ см}^{-1}$ представлена в виде очень незначительного плеча в спектрах гуминатов натрия мерзлотно-таежной почвы и краснозема. В спектре гумината натрия дерново-подзолистой почвы она наиболее отчетлива.

В области $900\text{—}400\text{ см}^{-1}$ в спектрах гуминатов натрия отмечается довольно значительное количество слабых полос поглощения. Их точное отнесение затруднено, поскольку в этой области поглощают как органические соединения, так и минеральные компоненты. С уверенностью можно сказать, что полосы поглощения при $540\text{—}525$, 470 и $435\text{—}430\text{ см}^{-1}$ обусловлены примесями минералов [13, 23].

В спектрах ГК-2 более выражены полосы поглощения минеральных компонентов. Интенсивность полос поглощения валентных колебаний C—H метиленовых групп при 2930 и 2860 см^{-1} у ГК-2 дерново-подзолистой Коми АССР и мерзлотно-таежной почв остается без изменений, но в данной гуминовой кислоте краснозема она резко возрастает, чему сопутствует появление полос поглощения деформационных колебаний этих же групп при 1460 и 1380 см^{-1} . Диализ способствует частичному переводу карбоксилат-иона гуминатов натрия в недиссоциированную форму, на что указывает появление в спектре более четко выраженной полосы поглощения карбонильной группировки при $1720\text{—}1710\text{ см}^{-1}$. В спектрах ГК-2 дерново-подзолистой и мерзлотно-таежной почв в большей мере обособляется полоса поглощения кислородсодержащих группировок при 1270 см^{-1} , более отчетливо проявляются полосы поглощения ароматических колец при 1620 и 1515 см^{-1} . В ГК-2 всех почв полосы поглощения карбоксилат-иона такие же интенсивные, как и в спектрах исходных гуминатов.

В спектрах ГК-3, представляющих собой равновесный раствор в центральной камере электродиализатора, полосы поглощения минеральных компонентов остаются интенсивными в дерново-подзолистой

почве, их интенсивность несколько возрастает в мерзлотно-таежной почве. В данных ГК обеих почв заметно понижена интенсивность полос поглощения валентных колебаний С—Н.

В области 1800—900 см^{-1} в спектрах ГК-3 еще более резко очерчивается полоса поглощения при 1710 см^{-1} (C=O), что свидетельствует об увеличении количества свободных COOH групп. Полоса поглощения при 1515 см^{-1} также проявляется более отчетливо, что наряду с более четким плечом при 1610 см^{-1} позволяет судить о большем количестве ароматических колец в данной кислоте по сравнению с их числом в исходном гуминате. В спектрах ГК-3 мерзлотно-таежной почвы полосы поглощения при 1710 и 1515 см^{-1} исчезают. Однако интенсивность полосы поглощения при 1610 см^{-1} увеличивается, что позволяет предположить такой же характер воздействия электролиза на равновесный раствор гуминовой кислоты, как и для дерново-подзолистой почвы. В случае обеих почв электролиз способствует еще большему обособлению полос поглощения кислородсодержащих группировок при 1270 и 1230 см^{-1} . Однако полосы поглощения карбоксилат-иона при 1670—1660 и 1420 см^{-1} остаются такими же интенсивными в ГК-3 дерново-подзолистой почвы Коми АССР, их интенсивность даже несколько возрастает в спектре ГК-3 мерзлотно-таежной почвы.

Интенсивность полос поглощения минеральных компонентов в спектрах ГК-4 дерново-подзолистой почвы Коми АССР и мерзлотно-таежной примерно такая же, как и в спектре рассмотренных выше ГК. Исключение составляет ГК-4 краснозема, в спектре которой интенсивность полос поглощения минеральных компонентов значительно возросла (рис. 3).

Следует отметить, что в ГК-4 (электролизированных) дерново-подзолистой почвы Коми АССР содержание метиленовых групп, очевидно, выше, чем в ГК-3. Об этом свидетельствуют более интенсивные полосы поглощения их валентных и деформационных колебаний. У остальных почв электролиз приводит к значительному уменьшению интенсивности указанных выше полос поглощения, а в случае электролизованной ГК краснозема — к их полному исчезновению.

В области 1800—900 см^{-1} электролиз способствует еще большему обособлению полосы поглощения при 1720 см^{-1} (C=O) в случае дерново-подзолистой почвы Коми АССР, а также полос поглощения кислородсодержащих группировок при 1270 и 1230 см^{-1} в спектрах электролизованной ГК остальных почв. Исключение составляет ГК-4 краснозема, в спектре которой полосы поглощения кислородсодержащих группировок при 1270 и 1230 см^{-1} практически отсутствуют.

В спектрах ГК-4 в еще большей мере обособляется полоса поглощения при 1520—1550 см^{-1} , что указывает на дальнейшее увеличение числа ароматических колец в кислотах. Исключение составляет ГК-4 мерз-

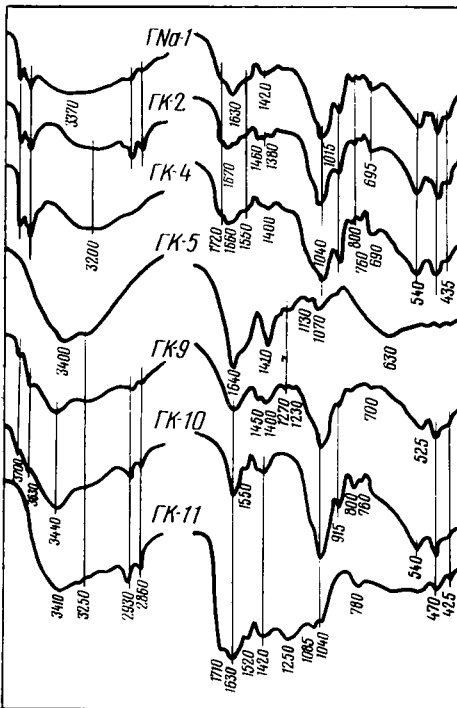


Рис. 3. ИК-спектры гуминовых кислот краснозема (ГССР).

лотно-таежной почвы, в спектре которой полоса поглощения при 1520 см^{-1} проявляется в виде незначительного плеча. Однако в спектре ГК-4 этой почвы более четко, чем у остальных ГК, выражена полоса поглощения при 1600 см^{-1} .

Интенсивность полос поглощения карбоксилат-иона при 1670 — 1660 и 1420 — 1400 см^{-1} практически не изменяется.

Сравнение ИК-спектров ГК-2, ГК-3 и ГК-4, отличающихся друг от друга прежде всего степенью дисперсности, позволяет сделать следующие заключения.

1. В ГК-4 содержится меньше метильных и метиленовых групп, чем в ГК-2 и ГК-3. Об этом свидетельствуют меньшая интенсивность полос поглощения в спектрах их валентных колебаний при 2940 и 2860 см^{-1} и практически полное отсутствие полос поглощения деформационных колебаний, обусловленных этими группами. ГК-2 являются наиболее алифатическими, поскольку интенсивность полос поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп в спектрах этих кислот наиболее высокая.

2. Полоса поглощения при 1720 — 1710 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) в случае ГК дерново-подзолистой почвы Коми АССР несколько интенсивнее в ГК-4. Следовательно, количество свободных карбоксильных групп в ГК-4 больше, чем в ГК-2 и ГК-3.

У остальных почв наиболее интенсивная и отчетливая полоса поглощения карбонильной группировки обнаруживается в спектрах более дисперсной гуминовой кислоты, прошедшей через полупроницаемую мембрану — ГК-2.

3. Полосы поглощения при 1620 — 1600 и 1550 — 1515 см^{-1} в общем случае более интенсивны в спектрах ГК-4. Это свидетельствует о том, что наименее дисперсная фракция гуминовой кислоты (ГК-4) является более ароматической, чем более дисперсные фракции (ГК-2 и ГК-3).

4. Полосы поглощения кислородсодержащих группировок при 1270 и 1230 см^{-1} наиболее интенсивны в спектрах ГК-4. Исключение составляют ГК краснозема, в спектрах которых эти полосы поглощения практически отсутствуют.

5. Характерной особенностью рассмотренных выше гуминовых кислот является присутствие в их спектрах полос поглощения карбоксилат-иона при 1670 — 1660 и 1420 — 1400 см^{-1} . Из этого следует, что электродиализ и тем более простой диализ полностью не переводят исходные гуминаты натрия в H^+ -форму.

При рассмотрении спектров ГК-5 и ГК-6 необходимо прежде всего отметить, что в обоих случаях полосы поглощения минеральных компонентов при 3800 — 3600 и 900 — 400 см^{-1} практически отсутствуют. Исключение составляет ГК-6 дерново-подзолистой почвы г. Каргополя, в спектре которой эти полосы сохранились, но их интенсивность уменьшилась (рис. 4).

В спектрах ГК-6 значительно уменьшилась интенсивность полос поглощения валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ метильных и метиленовых групп, а в спектрах ГК-5 эти полосы поглощения полностью исчезли.

В спектрах ГК-5 в области 1800 — 900 см^{-1} доминируют полосы поглощения карбоксилат-иона при 1640 — 1610 и 1420 — 1410 см^{-1} , в то время как полоса поглощения при 1710 см^{-1} отсутствует. Это свидетельствует о том, что карбоксильные группы указанных кислот полностью находятся в ионизированной форме. Спектры ГК-5 характеризуются, кроме того, полным отсутствием полосы поглощения при 1520 — 1515 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ ароматических колец) и небольшой интенсивностью полос поглощения кислородсодержащих группировок при 1270 и 1230 см^{-1} .

Различие спектров ГК-6 и ГК-5 состоит прежде всего в том, что в первом случае в области 1800 — 900 см^{-1} имеется больший набор полос поглощения, чем во втором. Полоса поглощения при 1715 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)

выражена в виде четкого плеча, однако отчетливо проявляются и полосы поглощения карбоксилат-иона при 1670 и 1420 см^{-1} . Исключением является ГК-6 дерново-подзолистой почвы Каргополя, в спектре которой полоса поглощения при 1720—1710 см^{-1} не проявляется. Интенсивность полос поглощения при 1270 и 1230 см^{-1} значительно возросла по сравнению с их интенсивностью в спектрах ГК-2, ГК-3, ГК-4, ГК-5 и гумината натрия, что особенно заметно в случае ГК-6 дерново-подзолистой почвы Коми АССР.

Значительно более отчетливо проявляются полосы поглощения при 1610—1600 и 1520—1515 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ ароматических колец), что указывает на увеличение количества ароматических колец в ГК-6 по сравнению с их числом в гуминатах натрия и рассмотренных выше кислотах.

Таким образом, сравнение ИК-спектров ГК-5 и ГК-6 со спектрами гуминатов натрия и ГК-2, ГК-3 и ГК-4 позволяет сделать следующие заключения.

1. Обработка гумината натрия по методу Джексона дает две наиболее различающиеся между собой гуминовые кислоты. ГК-5 (центрифугат) характеризуется отсутствием полосы поглощения карбонильной группировки при 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), а также полос поглощения, свойственных ароматическим кольцам, при 1610 и 1510 см^{-1} , что, вероятно обусловлено более простой химической природой этой кислоты.

2. В спектре ГК-6 (осадок после обработки по Джексону) имеются хорошо очерченные полосы поглощения ароматических колец при 1620 и 1515 см^{-1} , полоса поглощения карбонильной группировки при 1715 см^{-1} , а также довольно интенсивные полосы поглощения кислородсодержащих группировок при

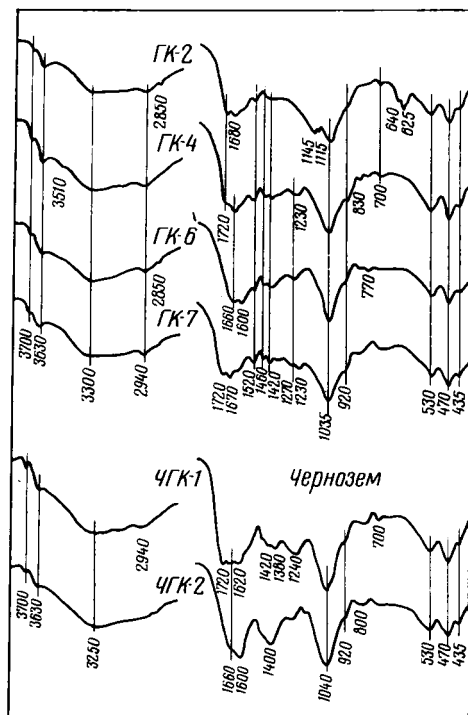


Рис. 4. ИК-спектры гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы (Каргополь) и чернозема (Тамбовская обл.).

1270 и 1230 см^{-1} , т. е. эта кислота в большей мере соответствует исходному гуминату натрия, чем ГК-5.

3. Исчезновение полос поглощения минеральных компонентов в спектрах ГК-5 и ГК-6 свидетельствует об эффективности обработки гумината натрия по методу Джексона, применяемому для их разрушения.

Обработка гумината натрия 0,2 н. H_2SO_4 приводит к заметным изменениям в спектрах ГК-7. В случае ГК дерново-подзолистой почвы Коми АССР и мерзлотно-таежной почвы эта обработка способствовала некоторому увеличению интенсивности полос поглощения минеральных компонентов.

В области 1800—900 см^{-1} в спектрах ГК-7 полосы четко дифференцированы. Поглощение карбонильной группировки оформлено в виде отдельной полосы при 1720—1715 см^{-1} , однако полосы поглощения карбоксилат-иона также достаточно отчетливы. Полосы поглощения ароматических колец при 1600 и особенно при 1520—1515 см^{-1} выражены более рельефно, чем в спектрах рассмотренных выше кислот.

Полосы поглощения кислородсодержащих группировок при 1270 и 1230 см^{-1} четко проявляются в спектрах ГК-7 дерново-подзолистых почв, хотя интенсивность их меньше, чем в спектрах ГК-6. Для ГК-7 мерзлотно-таежной почвы эти полосы поглощения выражены так же слабо, как и в спектрах всех указанных выше кислот этой почвы.

Можно отметить, что обработка гумината натрия 0,2 н. H_2SO_4 в общем случае способствует увеличению ароматичности ГК-7, о чем свидетельствуют появление в спектрах четких полос поглощения при 1600 и 1520—1515 см^{-1} и содержания кислородсодержащих группировок. Кроме того, обработка гумината натрия 0,2 н. H_2SO_4 является с точки зрения перевода карбоксилат-иона в неионизированную форму более эффективным методом, чем электродиализ и обработка по Джексону.

Попеременная обработка гумината натрия NaOH и H_2SO_4 (ГК-8) была применена только для мерзлотно-таежной почвы. Отличие спектра ГК-8 от спектров рассмотренных выше кислот заключается прежде всего в отсутствии полос поглощения минеральных компонентов. Это обусловлено довольно низкой зольностью ГК-8 (9,43%).

В области 1800—900 см^{-1} в спектре ГК-8 также можно отметить ряд существенных изменений по сравнению со спектром исходного гумината натрия. Полоса поглощения карбонильной группировки при 1710 см^{-1} проявляется почти так же четко, как и в спектре ГК-7. Полосы поглощения при 1600 и 1515 см^{-1} тоже более выражены, чем в спектре исходного гумината натрия. Попеременная обработка гумината натрия NaOH и H_2SO_4 способствует увеличению содержания в ГК-8 кислородсодержащих группировок, о чем свидетельствует возросшая интенсивность полос поглощения при 1270 и 1230 см^{-1} .

Таким образом, попеременная обработка гумината натрия мерзлотно-таежной почвы NaOH и H_2SO_4 вызывает такие же изменения в структуре ГК-8, как и его обработка 0,2 н. H_2SO_4 , но они менее выражены. Исключения составляют кислородсодержащие группировки, количество которых после указанной обработки гумината натрия увеличивается в большей степени, чем после обработки его 0,2 н. H_2SO_4 .

Попеременная обработка гумината натрия NH_4OH и H_2SO_4 также оказала заметное воздействие на химическую природу ГК-9. В спектрах этих кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР и краснозема имеются полосы поглощения минеральных компонентов при 3700 и 3630 см^{-1} , а также в области спектра 1100—1000 и 900—400 см^{-1} . В случае ГК-9 краснозема интенсивность этих полос несколько меньше, чем в спектре исходного гумината натрия. В спектре ГК-9 мерзлотно-таежной почвы полосы поглощения минеральных компонентов практически отсутствуют, что обусловлено ее низкой зольностью (2,23%).

Интенсивность полос поглощения валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ в спектрах ГК-9 дерново-подзолистой почвы Коми АССР и краснозема такая же, как и в спектрах исходных гуминатов, однако интенсивность полосы поглощения их деформационных колебаний при 1460—1450 см^{-1} после обработки гумината натрия $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ заметно возросла. В случае ГК-9 мерзлотно-таежной почвы полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ при 2930 и 2860 см^{-1} значительно более интенсивны, чем в спектре исходного гумината.

В спектрах ГК-9 дерново-подзолистой почвы Коми АССР и краснозема отсутствует полоса поглощения карбонильной группировки при 1720 см^{-1} , но четко выражены полосы поглощения карбоксилат-иона при 1670—1630 и 1420—1400 см^{-1} , т. е. в данных кислотах все карбоксильные группы присутствуют в ионизированной форме. Кроме того, в ГК-9 этих почв полосы поглощения кислородсодержащих группировок характеризуются пониженной интенсивностью. ГК-9 мерзлотно-таежной почвы в области спектра 1800—900 см^{-1} заметно отличается от ГК-9 дерново-подзолистой почвы Коми АССР и краснозема. В ее спек-

ре имеется четко очерченная полоса поглощения карбонильной группировки при 1710 см^{-1} и кислородсодержащих группировок при 1270 и 1230 см^{-1} , интенсивность которых даже несколько больше, чем в спектре ГК-8. Интенсивность поглощения карбоксилат-иона при 1600 и 1420 см^{-1} несколько меньше, чем у соответствующих ГК дерново-подзолистой почвы Коми АССР и краснозема.

Для ГК-9 дерново-подзолистой почвы Коми АССР и мерзлотно-таежной почвы характерно наличие в их спектрах полос поглощения ароматических колец при 1600 и $1515\text{--}1510\text{ см}^{-1}$, но их интенсивность несколько меньше, чем в спектрах ГК-6, ГК-7, ГК-8. В спектре ГК-9 краснозема эти полосы отсутствуют, что свидетельствует о ее более алифатическом характере.

ИК-спектры ГК-10 и ГК-11, полученных с применением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, значительно отличаются друг от друга и от спектров гуминатов соответствующих почв. Полосы поглощения минеральных компонентов при 3700 и 3630 см^{-1} , а также в областях спектра $1100\text{--}1000$ и $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивны у ГК-10. Это обусловлено очень высокой зольностью этих кислот ($71,7\text{--}51,0\%$). Исключение составляет ГК-10 краснозема, в спектре которой полосы поглощения минеральных компонентов несколько менее интенсивны, чем в спектре электродиализованной кислоты (ГК-4).

Полосы поглощения валентных колебаний С—Н метильных и метиленовых групп в спектре ГК-10 дерново-подзолистой почвы Коми АССР более интенсивны, чем у остальных гуминовых кислот и гумината натрия данной почвы. Эти полосы в спектре ГК-10 мерзлотно-таежной почвы имеют такую же интенсивность, как и в исходном гуминате натрия, но значительно меньшую, чем в ГК-9. Однако полосы поглощения деформационных колебаний С—Н при 1460 и 1360 см^{-1} наиболее отчетливо выражены в спектре ГК-10. Для ГК-10 краснозема характерна большая интенсивность полос поглощения валентных колебаний С—Н при 2930 и 2860 см^{-1} , чем в исходном гуминате.

В области $1800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивными в спектрах ГК-10 дерново-подзолистой почвы Коми АССР и краснозема являются полосы поглощения карбоксилат-иона при $1640\text{--}1630$ и $1420\text{--}1405\text{ см}^{-1}$. Отсюда следует, что все карбоксильные группы в этих кислотах находятся в ионизированной форме. Отсутствие четких полос поглощения при 1600 и 1510 см^{-1} наряду с повышенной интенсивностью валентных колебаний С—Н при 2930 и 2860 см^{-1} свидетельствует об усилении алифатического характера ГК-10 этих почв по сравнению с рассмотренными выше ГК и гуминатом. Исключение составляет ГК-2 краснозема, которая является более алифатической, чем ГК-10.

В спектре ГК-10 мерзлотно-таежной почвы в области $1800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ имеется большое количество полос поглощения, хотя интенсивность их понижена. В спектре ГК-10 этой почвы наряду с отмеченными выше полосами поглощения карбоксилат-иона и деформационных колебаний С—Н достаточно хорошо выражены полосы поглощения при 1600 и 1535 см^{-1} . Кроме того, сохранилась полоса поглощения кислородсодержащих группировок при 1270 см^{-1} , которой нет в спектрах этих кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР и краснозема.

В спектрах ГК-11 отсутствуют полосы поглощения минеральных компонентов при 3700 и 3630 см^{-1} , резко снижена интенсивность этих полос в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, они практически отсутствуют в области $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Исключение составляет ГК-11 краснозема, в спектре которой частично сохранились полосы поглощения минеральных компонентов в области $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Интенсивность полос поглощения валентных колебаний С—Н метильных и метиленовых групп при 2930 и 2860 см^{-1} меняется в зависимости от типа почвы. В спектре ГК-11 дерново-подзолистой почвы Ко-

ми АССР интенсивность этих полос несколько меньше, чем в спектре ГК-10, но выше, чем в исходном гуминате. Полосы поглощения валентных колебаний С—Н в спектре ГК-11 мерзлотно-таежной почвы наименее интенсивны. У ГК-5 этой почвы рассматриваемые полосы отсутствуют. В спектре ГК-11 краснозема полосы поглощения валентных колебаний С—Н интенсивнее, чем у остальных гуминовых кислот этой почвы.

В области $1800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ в спектрах ГК-11 также отмечается ряд характерных изменений. Полоса поглощения карбонильной группировки при $1715\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ в спектрах ГК-11 проявляется наиболее отчетливо и имеет большую интенсивность, чем у рассмотренных выше кислот. Также наиболее интенсивны в спектрах ГК-11 дерново-подзолистой Коми АССР и мерзлотно-таежной почв полосы поглощения при 1270 и 1230 см^{-1} , а в случае краснозема — при 1250 см^{-1} . Однако в ГК-11 всех почв еще имеются ионизированные карбоксильные группы, о чем свидетельствуют малоинтенсивные полосы поглощения карбоксилат-иона при $1630\text{--}1620$ и 1420 см^{-1} . Еще одной характерной особенностью ГК-11 является более отчетливая выраженность полос поглощения при $1630\text{--}1620$ и $1520\text{--}1515\text{ см}^{-1}$, чем в спектрах рассмотренных выше ГК. Исключение составляет ГК-6 дерново-подзолистой почвы Коми АССР, в спектре которой эти полосы поглощения проявляются более четко, чем в спектре ГК-11 данной почвы.

Высокомолекулярная (ЧГК-1) и низкомолекулярная (ЧГК-2) фракции гуминовой кислоты чернозема существенно отличаются друг от друга (рис. 4). Спектр ЧГК-1, несмотря на присутствие интенсивных полос поглощения минеральных компонентов, очень похож на спектры ГК, не осаждаемых $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, для которых характерно низкое содержание золы. Полоса карбонильного поглощения проявляется очень отчетливо и имеет достаточно высокую интенсивность. Хорошо выражены полосы поглощения карбоксилат-иона при 1660 и 1420 см^{-1} , а также полосы поглощения при 1620 см^{-1} (С=C ароматических колец), 1380 см^{-1} (деформационные колебания метильных групп) и 1240 см^{-1} (кислородсодержащие группировки). ЧГК-1 отличают от ГК, не осаждаемых $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, всех почв слабая интенсивность полосы поглощения метильных групп при 2940 см^{-1} и отсутствие полосы поглощения при 2860 см^{-1} , а также меньшая их выраженность при $1520\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

Спектр ЧГК-2 очень сходен с таковыми ГК-5. У ЧГК-2 в области $1800\text{--}900\text{ см}^{-1}$, как и у ГК-5, доминирующее положение занимают полосы поглощения карбоксилат-иона при 1600 и 1400 см^{-1} . Кроме этого, в виде небольшой площадки отмечается полоса поглощения кислородсодержащих группировок при 1240 см^{-1} . Различия спектров ЧГК-2 и ГК-5 состоят в том, что интенсивность полос поглощения минеральных компонентов в спектре первой увеличена.

Выводы

1. Установлена однотипность изменений в ИК-спектрах, вызванных методами выделения: увеличение интенсивности и четкости полос поглощения карбонильной группировки при $1720\text{--}1710\text{ см}^{-1}$, ароматических колец при $1620\text{--}1610$ и $1520\text{--}1510\text{ см}^{-1}$, а также кислородсодержащих группировок при 1270 и 1230 см^{-1} в спектрах ГК-4, ГК-6, ГК-7 и ГК-11 по сравнению с интенсивностью этих полос поглощения в спектрах ГК-2, ГК-3, ГК-5 и ГК-10. Подобная направленность изменений согласуется с изменением атомного отношения Н : С и коэффициента цветности этих гуминовых кислот [5, 6]. Такие же изменения вызывает попеременная обработка гумината натрия NaOH и H_2SO_4 (ГК-9).

2. Спектры ГК-11 очень сходны со спектрами ЧГК-1, несмотря на то, что последняя содержит значительное количество минеральных ком-

понентов. Это подтверждается данными элементного анализа и спектроскопии в видимой области спектра. По всей вероятности, метод выделения гуминовых кислот с применением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в большей мере, чем остальные, воздействует на химический состав нативных гуминовых кислот во всех почвах, приводя их к более или менее однородной структуре.

3. Полосы поглощения карбоксилат-иона при $1670-1600 \text{ см}^{-1}$ и $1420-1400 \text{ см}^{-1}$ имеются в спектрах практически всех ГК. Это позволяет утверждать, что их карбоксильные группы связаны не только с катионами металлов, но и с минералами. Именно поэтому такие методы, как электролиз и обработка гумината натрия 0,2 н. H_2SO_4 , удаляющие примеси свободных солей, не позволяют полностью перевести карбоксилат-ион в H^+ -форму, что указывает на прочную связь карбоксильных групп ГК с минералами. Из этого также следует, что минералы не являются механической примесью, они связаны с ГК химической связью. Следует отметить, что обработка гумината натрия 0,2 н. H_2SO_4 наиболее эффективно переводит ионизированные карбоксильные группы в H^+ -форму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963. — 2. Брандт Дж., Эглингтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., «Мир», 1967. — 3. Гумусовые вещества почвы (их образование, состав, свойства и значение в почвообразовании и плодородии). Зап. Лен. с.-х. ин-та, 1970, т. 142. — 4. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963. — 5. Кончиц В. А., Черников В. А. Элементный состав гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы, выделенных различными методами. «Изв. ТСХА», 1976, вып. 5, с. 107—116. — 6. Кончиц В. А., Черников В. А. Влияние приемов препаративного выделения гуминовых кислот на их элементный состав. «Изв. ТСХА», 1977, вып. 1, с. 99—109. — 7. Курбатов А. И., Алешин С. Н. Применение видимой и инфракрасной спектроскопии при изучении гуминовых соединений некоторых степных почв. «Докл. ТСХА», 1965, вып. 103, с. 11—16. — 8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966. — 9. Наниташвили А. П. Физико-химические свойства органического вещества коричневых почв Грузии. Автореф. канд. дис. М., 1974. — 10. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М., Изд-во МГУ, 1974. — 11. Панов Н. П., Болдырев А. И., Кокуркина Э. И. Исследование качественного состава гуминовых соединений почв черноземно-солонцового комплекса методом ИК-спектроскопии. «Докл. ТСХА», 1965, вып. 115, ч. II, с. 43—50. — 12. Соломинская Б. А., Колосов И. В., Андреева З. Ф. Выделение из почв малозольных препаратов гуминовых кислот и фульвокислот. «Изв. ТСХА», 1969, вып. 2, с. 175—178. — 13. Степанов И. С. О расшифровке инфракрасных спектров почв. «Почвоведение», 1974, № 6, с. 76—88. — 14. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., «Мир», 1972. — 15. Шурухина С. И., Шурухин В. В., Тарлаков Ю. П. Исследование гумусовых препаратов методом ИК-спектроскопии. «Почвоведение», 1973, № 4, с. 146—149. — 16. Goh K. M., Stevenson F. J. "Soil Sci.", 1971, vol. 112, N 6, p. 392—401. — 17. Riffaldi R., Schnitzer M., "Soil Sci. Soc. Amer. Proc.", 1972, vol. 36, N 2, p. 301—305. — 18. Schnitzer M., Desjardings J. G. "Soil Sci. Soc. Amer. Proc.", 1970, vol. 34, N 1, p. 77—79. — 19. Serra M. O. J., Schnitzer M. "Canad. J. Soil Sci.", 1972, vol. 52, N 3, p. 365—374. — 20. Stevenson F. J., Goh K. M. "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1971, vol. 35, p. 471—483. — 21. Stevenson F. J., Goh K. M. "Soil Sci.", 1972, vol. 113, N 5, p. 334—345. — 22. Thompson S. O., Chersters G. "Soil Sci.", 1970, vol. 21, N 2, p. 265—272. — 23. White J. L. "Soil Sci.", 1971, vol. 112, N 1, p. 22—31.

Статья поступила 1 июля 1977 г.

SUMMARY

Experimental data on infrared spectroscopy of humic acids obtained by different treating, the original preparations of Na huminate with the aim of forming preparations with low ash content are presented in the paper. Infrared spectra of 11 preparations for frozen-taiga, soddy-podzolic, chernozem and red soils have been studied.