

УДК 631.48:541.1

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

И. С. СТЕПАНОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ [БЕНТОНИТ + ГУМИНОВАЯ КИСЛОТА]
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 7 V 1970)

В последние годы уделяется большое внимание изучению гумусо-глинистых соединений почв. Ряду исследователей (^{1,2}) при помощи метода и.-к. спектроскопии удалось установить характер взаимодействия фульво- и гуминовых кислот с глинистыми минералами почв.

В настоящем сообщении изложены материалы исследований, задачей которых было: а) получение в лабораторных условиях комплекса [бентонит + гуминовая кислота] и б) изучение этого полученного соединения в сравнении с механической смесью составляющих компонентов методом и.-к. спектроскопии.

Гуминовая кислота выделена по методу Тюринна (³) из пахотного слоя (0—20 см) гумусового горизонта типичного чернозема Курского заповедника, диализована до отсутствия реакции на SO_4^{2-} , и доведена до воздушно-сухого состояния. Bentonит получен из оглангельской бентонитовой глины путем растирания до пастообразной массы и отмучивания илстой фракции с последующей коагуляцией 5% HCl . Затем образец бентонита отмыт от HCl дистиллированной H_2O и высушен при 70°. Проведенные дифрактометрические и спектроскопические исследования подтверждают достаточно совершенную структуру бентонита и указывают на присутствие лишь небольших количеств кристобалита.

Образец механической смеси бентонита и гуминовой кислоты приготовлен в виде сухого порошка в соотношении 10:1. Соединение [бентонит + гуминовая кислота] получено путем многократного приливания к навеске бентонита раствора гуминовой кислоты, насыщенного в 0,1 N NaOH . Суспензия профильтрована на воронке с фильтром синей ленты при разряжении. Поглощение гуминовой кислоты бентонитом было ясно видно по изменению окраски: приготовленная суспензия на воронке имела темно-коричневый цвет, а первые три порции фильтрата оказались бесцветными. Насыщение бентонита гуминовой кислотой прекращалось в тот момент, когда наступало пожелтение фильтрата. Избыток гуминовой кислоты удален 0,01 N раствором NaOH до вторичного обесцвечивания фильтрата. Затем образец на воронке был отмыт дистиллированной H_2O до pH 5,5 и высушен при 40°.

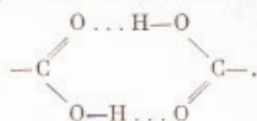
Снятие и.-к. спектров образцов выполнено на спектрофотометре УР-20. Для съемки образцы были приготовлены таким способом: навеска 1—2 мг тонко измельчалась в агатовой ступке, затем наносилась на поверхность подложки пресс-формы в виде сухого порошка без наполнителя и прессовалась в форме пленки.

Были получены и.-к. спектры четырех образцов: Н-бентонита, гуминовой кислоты, их механической смеси и соединения [бентонит + гуминовая кислота] (см. рис. 1). Наиболее существенные различия по и.-к. спектрам этих образцов получены в области 1000—2000 cm^{-1} (призма NaCl).

На спектре Н-бентонита ясно видны полосы поглощения валентных колебаний Si—O (1050 и 1095 cm^{-1}), а также деформационных колебаний $\text{Me (Fe, Al, Si)—OH}$ (1430 и 1880 cm^{-1}) и молекул H—O—H (1635 cm^{-1}).

Спектр гуминовой кислоты имеет широкую интенсивную полосу поглощения с максимумом 1680 cm^{-1} . Принято считать, что появление этой

полосы обусловлено валентными колебаниями групп $C=O$ ароматических кислот и $C-S$ кетонов ($4-7$). На фоне этой полосы видны небольшие пики поглощения валентных колебаний групп $C=O$ алифатических насыщенных кислот ($1710; 1730\text{ см}^{-1}$), а также деформационных колебаний молекул $H-O-H$ (1650 см^{-1}) и бензольного кольца конденсированных систем (1630 см^{-1} и, кроме того, пик 1470 см^{-1}). Полосы поглощения 1055 и 1935 см^{-1} указывают на неплоскостные деформационные колебания групп CH , CH_2 и CH_3 . Дублеты $1240; 1285\text{ см}^{-1}$ и $1360; 1410\text{ см}^{-1}$ вызваны образованием сильной водородной связи в димерах карбоновых кислот



Слабый по интенсивности дублет пиков поглощения 1525 и 1555 см^{-1} обусловлен колебаниями групп $C=S$, а также групп NH и NH_2 гетероциклических соединений.

Спектр механической смеси бентонита и гуминовой кислоты в основном повторяет спектр Н-бентонита. В результате наложения полосы поглощения с максимумами 1640 и 1440 см^{-1} становятся шире и интенсивней; при этом сохраняются пики поглощения 1525 и 1555 см^{-1} гуминовой кислоты.

Спектр соединения [бентонит + гуминовая кислота] существенно отличается от рассмотренных спектров Н-бентонита, гуминовой кислоты и механической их смеси. Небольшое смещение (на $15-20\text{ см}^{-1}$) полосы поглощения деформационных колебаний $Me-O-H$ (1900 см^{-1}) может указывать на физическое поглощение молекул гуминовой кислоты бентонитом посредством сил Ван-дер-Ваальса. Появление пика поглощения при 1590 см^{-1} может быть обусловлено деформационными колебаниями возмущенных молекул $H-O-H$ и изменением частоты валентных колебаний групп $C=O$ при образовании водородных связей по типам $-C=O \cdots H-O-Me-$ или $-C=O \cdots H-O-H \cdots O-Me$. Образование Н-связи подтверждается смещением максимума полосы поглощения с 1430 см^{-1} (в Н-бентоните) до 1385 см^{-1} (в бентоните, насыщенном гуминовой кислотой), что связано с изменением частоты деформационных колебаний группы $Me-O-H \cdots O$. Появление ясного пика поглощения с максимумом 1250 см^{-1} можно объяснить взаимодействием групп $-Si-O-$ бентонита с группами $H-O-C-$ гуминовой кислоты; при этом полоса поглощения группы $C=O$ при 1420 см^{-1} становится более четкой вследствие ослабления или полного разрыва межмолекулярных Н-связей в димерах карбоновых кислот. Можно предполагать, помимо того, образование ковалент-

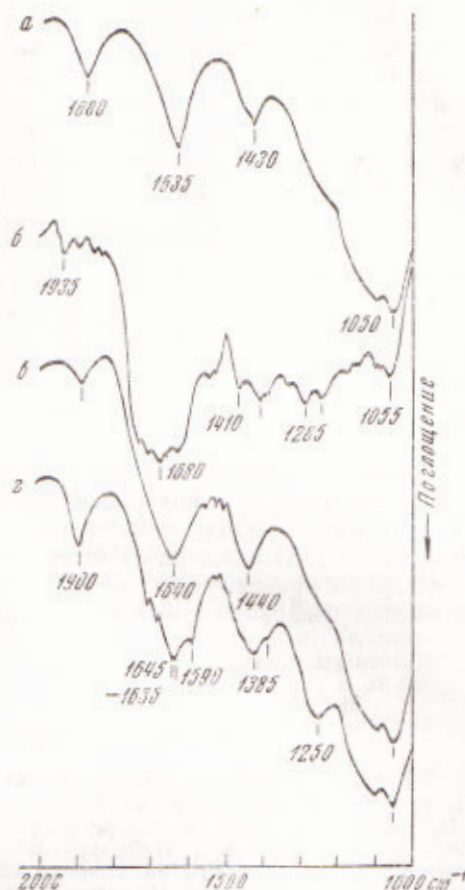


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения, а — Н-бентонит, б — гуминовая кислота чернозема, г — механическая смесь Н-бентонита и гуминовой кислоты, з — соединение [бентонит + гуминовая кислота]

ной связи в «мостике» $\text{—O—Si—(C}_n\text{H}_m\text{)—}$, так как подобная группа идентифицируется по полосе поглощения в области $1150\text{—}1250\text{ см}^{-1}$ в силиоксанах (⁸). Остальные полосы поглощения рассматриваемого и.к. спектра (1050 ; 1095 и 1525 см^{-1} , дублеты 1635 ; 1645 см^{-1} и 1685 ; 1710 см^{-1}) принадлежат колебаниям групп бентонита и гуминовой кислоты, которые не участвуют в связях соединения [бентонит + гуминовая кислота].

Отмеченные особенности и.к. спектра образца бентонита, насыщенного гуминовой кислотой, доказывают факт образования в нашем опыте нового, сложного соединения [бентонит + гуминовая кислота]. Гумусо-глинистые соединения подобной структуры могут присутствовать в тонкодисперсных фракциях почв. Как было показано ранее (⁹), коллоиды, выделенные из горизонта А темноцветной слитой почвы Кубы, в области $1300\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ имеют спектр, сходный с изученным спектром соединения [бентонит + гуминовая кислота]. Таким образом, подтверждается высказанное предположение о наличии Н-связи в коллоидах по типу —C=O...H—O—Me .

Изучение гумусо-глинистых соединений почв представляет в настоящее время значительный интерес в теоретическом и практическом отношениях (познание природы слитообразования, структуры, мобильности соединений и др.). Исследования этих вопросов необходимо проводить на молекулярном уровне, что и позволяет выполнить, наряду с другими методами, метод инфракрасной спектроскопии.

Почвенный институт
им. В. В. Докучаева
Москва

Поступило
7 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. W. Scharpenseel. Zs. Pflanzenernährung, Dungung, Bodenkunde, 114, 3 (1966). ² M. Schnitzer, H. Kodama, Proc. Soil. Sci. Soc. Am., 31, 5 (1967). ³ И. В. Тюрин, Органическое вещество почвы и его роль в плодородии, «Наука», 1965. ⁴ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963. ⁵ М. М. Кононова, VI Международн. конгр. почвоведов, Докл. 6, 2 комиссия, 1956, стр. 5. ⁶ К. Накаииси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965. ⁷ Д. С. Орлов, О. Н. Розанова, С. Г. Матюхина, Почвоведение, 1, 17 (1962). ⁸ Н. А. Чумаевский, Усп. хим., 32, 9, 1113 (1963). ⁹ И. С. Степанов, ДАН, 193, № 1 (1970).