

ГЕОХИМИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН, Т. А. КУХАРЕНКО, Э. Ю. ЗОЛОТАРЕВСКАЯ
и Л. Л. РАЗУМОВА

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 27 VII 1950)

По данным химических и физико-химических исследований, гуминовые кислоты, входящие в состав торфов и бурых углей, а также образующиеся из каменных углей в процессе выветривания и искусственного окисления, представляют собой высокомолекулярные ароматические оксикарбоновые кислоты сложного состава.

Предпринятые некоторыми авторами попытки рентгенографического определения молекулярной структуры отдельных образцов гуминовых кислот не привели к каким-либо определенным результатам⁽¹⁾ и в некоторых случаях были явно ошибочны⁽²⁾. Мы обратили внимание на характерные изменения рентгеновской дифракционной картины в ряду гуминовых кислот, выделенных из торфа, бурых и каменных углей, указывающие на определенные изменения их молекулярной структуры в зависимости от степени углеобразования исходного материала.

На рис. 1 приводятся микрофотограммы рентгеновских снимков (полученных в цилиндрической камере с фильтрованным излучением меди) для ряда гуминовых кислот, выделенных из торфа болота „Электропередача“ (образец 7), погребенного торфа „Балчуг“ (8), Бабаевского землистого бурого угля (2), Челябинского блестящего бурого угля (3), Черемховского бурого угля, находящегося на грани перехода в каменный (4), искусственно-окисленного Кузнецкого каменного угля (5) и выветрелого каменного угля Фан-Ягноб (10).

Сравнение микрофотограмм показывает, что, по мере возрастания степени углеобразования исходного материала, в последовательном ряду образцов 7, 2, 8, 3, 4, 5, 10 на дифракционной картине кислот возникают интерференционные максимумы, которые становятся все более отчетливыми к концу указанного ряда.

Этот факт свидетельствует о прогрессивном возрастании молекулярной упорядоченности гуминовых кислот в зависимости от степени углеобразования исходного материала.

Решение вопроса о том, является ли эта упорядоченность внутримолекулярной или межмолекулярной, требует расшифровки природы интерференционных максимумов на рентгеновской дифракционной картине гуминовых кислот.

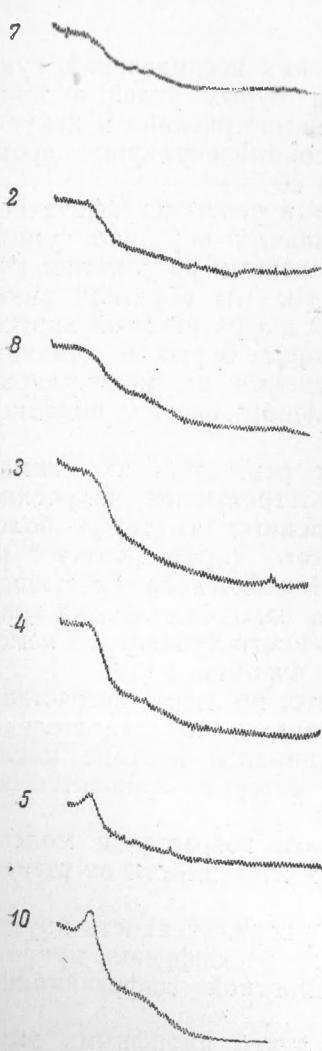
Общая картина рассеяния рентгеновских лучей аморфными высокомолекулярными веществами может рассматриваться⁽³⁾ как аддитивное наложение независимого рассеяния отдельными упорядоченными

группами атомов, которые играют роль рассеивающих единиц, и когерентного рассеяния, возникающего при упорядоченности в относительном расположении рассеивающих единиц.

Независимое рассеяние, названное нами „газовым“ рассеянием, характеризуется монотонным возрастанием интенсивности в области малых углов и наличием интерференционных максимумов в области больших углов, отвечающих главным межатомным расстояниями внутри рассеивающей атомной группы.

Такого типа рассеяния рентгеновских лучей, как известно, дают молекулярные газы под относительно небольшим давлением. Другой тип, „жидкостного“, рассеяния характеризуется прогрессивным уменьшением интенсивности в область малых углов и наличием широкого интерференционного максимума, угловое расположение которого отвечает среднему межмолекулярному расстоянию.

Для рассеяния рентгеновских лучей гуминовыми кислотами сложного состава количественное разделение интенсивностей двух описанных нами слагаемых рассеяния встречает серьезные трудности. Однако в данном случае достаточно качественного рассмотрения дифракционной картины.



Гуминовые кислоты, полученные при окислении каменного угля, дают дифракционную картину с тремя максимумами, подобную картинам самих каменных углей и низкотемпературных коксов. Вычисленные некоторыми исследователями функции атомного распределения по экспериментальным кривым интенсивностей для углей⁽⁴⁾ и низкотемпературных коксов⁽⁵⁾ приводят к заключению, что все три интерференционных максимума являются результатом рассеяния рентгеновских лучей на двумерных гексагональных углеродных сетках, подобных сеткам графитным.

Принимая доказательство внутримолекулярной природы возникновения интерференционных максимумов, мы должны отметить, что, в случае графитоподобной структуры молекулярных сеток, дополнительный интерференционный максимум, возникающий благодаря упаковке моле-

Рис. 1. Микрофотограммы рентгеновских снимков гуминовых кислот

№ образца	Исходный материал	C/H
7	Торф „Электропередача“	13,2
2	Бабаевский землистый бурый уголь .	15,0
8	Погребенный торф „Балчуг“	16,8
3	Челябинский блестящий бурый уголь .	16,1
4	Черемховский бурый уголь на грани перехода в каменный	17,1
5	Искусственно окисленный Кузнецкий каменный уголь	20,1
10	Выветрелый каменный уголь Фан-Яноб	26,8

кулярных сеток в пакеты, неизбежно будет накладываться на первый внутримолекулярный максимум.

Разделение межмолекулярного и внутримолекулярного эффектов для первого максимума по методу атомного распределения невозможно ввиду близости обоих периодов и относительно большой величины статистического разброса.

Экспериментальным критерием межмолекулярной упорядоченности в этом случае может служить ход интенсивности фона рассеяния в область малых углов от первого максимума.

Наблюдаемые нами изменения дифракционной картины в изучаемом ряду гуминовых кислот позволяют сделать заключение о прогрессивном возрастании величины площадок, образующихся в виде плоских гексагональных углеродных сеток ароматического ядра. С другой стороны, в процессе углеобразования уменьшается неупорядоченная часть углеродистого вещества, о чем свидетельствует изменение фона независимого рассеяния в области малых углов. Неупорядоченную часть представляет, повидимому, совокупность периферийных групп, связанных с ароматическим ядром гуминовых кислот.

Весьма интересным оказалось сопоставление изменений рентгеновской дифракционной картины с изменением химического состава в ряду исследованных гуминовых кислот.

Прогрессивное увеличение отношения содержания углерода к водороду является свидетельством возрастания степени конденсации ароматических ядер в гуминовых кислотах⁽⁶⁾.

Таким образом, химические данные вполне согласуются с представлением процесса углеобразования как процесса роста ароматических ядер, содержащих все возрастающее число конденсированных углеродных циклов и несущих различного рода периферийные отростки с функциональными группами.

Исходя из общего отношения С/Н и известного содержания различных функциональных групп, нами была сделана попытка определения средней величины минимального числа углеродных циклов для ароматических ядер гуминовых кислот рассматриваемого генетического ряда. Делая поправку на наличие функциональных групп, естественно, не входящих в состав ядра молекул, мы могли получить исправленную величину отношения С/Н, которое отвечает определенному гомологу ароматических углеводородов.

В этих расчетах нами не рассматривается возможное содержание жирных углеводородов в качестве подвесков к ядру молекул, учет которых привел бы к снижению оставшегося на долю ядер отношения С/Н и, следовательно, к увеличению истинного числа углеродных циклов в ядре.

Число циклов по нашим расчетам изменяется от одного — двух до десяти и более в зависимости от степени углеобразования исходного материала.

Результаты расчетов исправленного отношения С/Н приводятся в подписи к рис. 1.

Итак, с точки зрения структурных изменений в естественном процессе углеобразование можно представить как прогрессивный переход пространственного полимера, характеризующего строение углеродистого вещества в виде относительно небольших количеств ароматических ядер, связанных между собой длинными боковыми цепями на ранних стадиях углефикации, в плоский полимер молекулярных графитных сеток с относительно малым содержанием периферийных групп.

Поступило
17 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Горбунов, Почвоведение, № 4, 240 (1947). ² И. Р. Седлецкий,
Тр. Ломонос. ин-та, в. 8 (1936). ³ В. И. Касаточкин и Б. В. Лукин, Тез.
III Всесоюзн. конфер. по применению рентгеновских лучей, стр. 60, 1950; ДАН, 67,
683 (1949). ⁴ J. Biscoe and B. Watten, Journ. Appl. Phys., 13, 364 (1942).
⁵ В. И. Данилов и А. М. Зубко, Тез. III Всесоюзн. конфер. по применению рент-
геновских лучей, стр. 75, 1950. ⁶ Т. А. Кухаренко, ДАН, 68, 317 (1949).