

Л. А. ГУЛЯЕВА и Е. С. ИТКИНА

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА КАУСТОБИОЛИТОВ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 22 VIII 1951)

Рассмотрение химического состава каустобиолитов нефтяного и угольного рядов неизбежно приводит к заключению о большей восстановленности первых по сравнению со вторыми. Отсюда, естественно, вытекает и вывод о том, что среда, в которой происходит образование нефтяных каустобиолитов, должна характеризоваться большей интенсивностью восстановительных процессов, а сами нефтяные каустобиолиты — более отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом, нежели угли и среда образования последних.

Подтверждением этих выводов явилось бы измерение окислительно-восстановительного потенциала нефтей и углей. Однако непосредственное измерение окислительно-восстановительного потенциала каустобиолитов является весьма трудной задачей. Наши попытки получить разность потенциалов при обычных приемах измерения окислительно-восстановительного потенциала, путем введения платинового электрода непосредственно в нефть, как и следовало ожидать, ни к чему не привели — ток не был получен.

В. Э. Левинсон определял величину gH в водах и брекчиях грязевых вулканов, как содержащих нефть, так и лишенных ее. Он пришел к выводу, что уровень gH образцов с нефтью не представляет характерных отличий от образцов, не содержащих нефти. В то же время он нашел, что воды и брекчии, содержащие сероводород, характеризуются значительно более низкими величинами gH , нежели воды и брекчии, содержащие нефть, но лишенные сероводорода (?). Работы по определению gH или Eh углей, насколько нам известно, не производились.

Мы попытались подойти к определению окислительно-восстановительного потенциала каустобиолитов, определяя воздействие, которое оказывает каустобиолит на выбранную обратимую окислительно-восстановительную систему с определенным потенциалом, с которой каустобиолит приводится во взаимодействие. Повышение или понижение потенциала системы должно отражать окислительное или восстановительное воздействие каустобиолита. Подбирая ряд систем с постепенно повышающимся потенциалом и заставляя эти системы взаимодействовать с каустобиолитом в стандартных условиях, можно приближенно установить место каустобиолита в этой окислительно-восстановительной шкале. По-нятно, что при этом мы будем получать представление об окислительно-восстановительном потенциале лишь тех веществ, содержащихся в каустобиолите, которые способны вступать во взаимодействие с компонентами избираемой для опыта рабочей системы. Содержание этих ве-

ществ в каоустобиолите может быть очень невелико, однако наличие их даже и в незначительном количестве будет указывать на уровень окислительно-восстановительной интенсивности, необходимой для их образования.

Для того чтобы уловить наличие в каоустобиолите небольших количеств реагирующих с рабочей окислительно-восстановительной системой веществ, необходимо работать с системами малой емкости, т. е. слабых концентраций.

В качестве таких систем были взяты дистиллированная вода и слабые концентрации обратимых систем, образуемых различными формами серы. Последние изготовлялись из сернистого натра (образующего при растворении систему $S^{2-} \rightleftharpoons S$ и др.) и сернистоокислого натрия (система $SO_3^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-}$) растворением их в дистиллированной воде. Опыты производились следующим образом: 20 г угля (свежеизмельченного) или нефти помещались в промытую азотом склянку, куда приливалось 200 г рабочего раствора (H_2O , раствор Na_2S или Na_2SO_3 , приготовленные на дважды перегнанной и прокипяченной в токе азота дистиллированной воде). Склянки герметически закрывались и встряхивались на трясушке в течение 3 час., после чего в склянку вставлялись электроды и под током азота производилось измерение Eh и pH по сурьмяному электроду. Всегда ставилось два параллельных опыта и, кроме того, контроль (тот же рабочий раствор без каоустобиолита). Особое внимание обращалось на удаление кислорода из воды, а также из применявшегося азота.

Результаты взаимодействия углей с дистиллированной водой и рабочими растворами приведены в табл. 1. Оказалось, что каменный уголь заметно окисляет все системы с Eh от -101 до $+207$ мв, так же ведет себя и бурый уголь. Антрацит остается инертным по отношению к $0,01 N$ раствору Na_2S (Eh -156 — 161 мв). Графит заметно восстанавливает раствор Na_2S с отрицательным Eh (-264 — 156 мв). Наконец, сапропелит остается совершенно инертным по отношению к растворам как с отрицательным, так и с положительным Eh в пределах Eh от -168 до $+382$ мв.

Таким образом, оказалось, что каменный и бурый угли сдвигают окислительно-восстановительный потенциал применяемых нами рабочих растворов в положительную сторону, в некоторых случаях до $+300$ мв. Это означает, что в этих углях содержатся сильно окисленные и довольно подвижные вещества, вступающие во взаимодействие с растворами соединений серы. Сапропелит, антрацит и графит таких веществ не содержат.

Результаты взаимодействия нефтей с дистиллированной водой и рабочими растворами приведены в табл. 2. При измерении pH водных вытяжек из нефтей оказалось, что все они сдвигают pH воды в кислую сторону. В наименьшей степени этот сдвиг замечен в водной вытяжке из нефти Саратовского Поволжья, где pH снижается только на $0,1$. В вытяжках из других нефтей pH понижается более чем на единицу по сравнению с pH воды, а нефть Прикамья понижает pH воды с $7,19$ до $3,2$.

Eh воды изменяется под влиянием нефтей в гораздо меньшей степени. Большинство исследованных нефтей почти не сдвигают Eh воды (табл. 2), только нефти Саратовского Поволжья и Прикамья изменили Eh воды на 20 — 40 мв.

С рабочими растворами взаимодействуют все нефти, окисляя одни из них и восстанавливая другие. Башкирские нефти и нефти Среднего Поволжья окисляют растворы с Eh -212 — 179 мв и восстанавливают растворы с Eh $+243$ — 445 мв. Нефти Саратовского Поволжья и Прикамья отличаются своим длительно сказывающимся окислительным воздействием. Они окисляют не только растворы с отрицательными вели-

Взаимодействие между углями и рабочими растворами

У г л и	Дистиллированная вода				0,01 N раствор Na ₂ S				0,01 N раствор Na ₂ SO ₃				0,1001 N раствор Na ₂ SO ₃			
	контроль		+ уголь		контроль		+ уголь		контроль		+ уголь		контроль		+ уголь	
	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH
Каменный уголь полуматовый марки ПС	373	6,52	247	6,20	-101	7,64	73,5	6,08	207	9,25	295	6,6	77,8	7,0	121,3	8,8
Бурый уголь Востсибуглеразведки	323	6,40	370	6,36	-76,9	8,73	69,1	6,7	242,9	8,8	301	6,1	-	-	-	-
Антрацит	409	7,29	440	5,28	{ -156,5 -161,5 -264	{ 15,0 15,2 15,1	{ 14 13,9 14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Графит, р. Курейка	409	7,29	339	9,15	{ -156 -161	{ 15,0 15,2	{ 239 220	14	-	-	-	-	-	-	-	-
Сапропелит (Иркутский угленосный бассейн)	294	6,47	295	6,47	-168	8,8	-163	8,7	238	8,3	236	7,6	382	7,29	399	6,96

Взаимодействие между нефтями и рабочими растворами

Не ф т и	Дистиллированная вода				0,01 N раствор Na ₂ S				0,01 N раствор Na ₂ S				0,01 N раствор Na ₂ SO ₃				0,001 N раствор Na ₂ SO ₃			
	контроль		+ нефть		контроль		+ нефть		контроль		+ нефть		контроль		+ нефть		контроль		+ нефть	
	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH
Девон, Башкирия	433	7,18	432	6,78	-212	14,9	-187	14,6	-	354,3	8,5	294,8	8,8	378,8	8,02	311,8	7,53	358	8,4	
Девон, Башкирия	443	5,84	452	4,3	-175	10,1	-119	6,9	-39	11,1	11,1	11,1	7,92	445	7,94	358	8,4	358	8,4	
Угленосная свита, Среднее Поволжье	445	7,18	442	5,4	-212	14,9	-161	14,4	-	354,3	8,5	319,4	8,73	384,3	8,0	393,3	7,37	384,3	8,0	
Угленосная свита, Саратовское Поволжье	368	5,99	387	5,8	-142	15,0	-112	14,9	-	250	10,3	254	9,69	63	43,2	43	13,24	43	13,24	
Гор. Аз, Среднее Поволжье	521	6,7	528	5,3	-207	8,7	-125	9,0	-39	10,5	7,0	195	6,56	135	12,7	43	13,3	43	13,3	
Гор. А, Прикамье	445	7,19	483	3,2	-212	14,8	-168	14,6	-	357,8	8,5	350	6,05	284,3	8,02	410,3	3,05	410,3	3,05	

чинами окислительно-восстановительного потенциала, но и растворы с положительным потенциалом.

Для решения вопроса о том, что является причиной изменения окислительно-восстановительного потенциала при взаимодействии нефтей с системами серы,— окисление или восстановление одного из компонентов системы или химическое взаимодействие соединений серы с компонентами нефти, сопровождающееся удалением из раствора или дополнительным поступлением в раствор одной из форм серы,— было произведено определение содержания общей серы в растворе Na_2S до и после взаимодействия его с нефтями. Определение содержания общей серы в растворах проводилось по методу Люнге окислением царской водкой.

В результате анализа были получены следующие данные: общее содержание S в растворе Na_2S до взаимодействия с нефтью 0,089, 0,093%; после взаимодействия: с нефтью Среднего Поволжья (угленосная свита) 0,089%, с нефтью Среднего Поволжья гор. А₂ 0,090, 0,093%.

Как видно из приведенных данных, общее содержание серы в растворе не изменилось. Таким образом, не произошло ни поглощения, ни выделения серы в раствор, и изменение E_h раствора следует связывать с окислительно-восстановительным процессом.

Полученные данные показывают, что нефти являются достаточно активными веществами и легко вступают во взаимодействие с окислительно-восстановительными системами, образуемыми серой в различных степенях окисления. Все нефти окисляют растворы Na_2S с величиной E_h от —143 до —212 мв; другими словами, эти растворы восстанавливают какие-то компоненты нефти, окисляясь за их счет. Восстановительное действие растворов Na_2S прекращается, повидимому, в интервале E_h около —40 —70 мв. При еще более положительных E_h начинается окисление нефтей или восстановление рабочих растворов. Весьма интересное отклонение от этого правила дают нефти Саратовского Поволжья и Прикамья: они продолжают окислять растворы и с положительным E_h , т. е. они восстанавливаются этими растворами. Быть может, с этим свойством связана малая смолистость и низкие удельные веса этих нефтей. Отсюда можно сделать вывод, что для этих нефтей среда с величиной E_h в пределах до +250 мв не является окислительной.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
23 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, 1947. ² Л. Михайлис, Окислительно-восстановительные потенциалы, 1936. ³ Д. И. Михайленко, Таблица окислительно-восстановительных потенциалов и выводы из нее, Л., 1932. ⁴ Н. И. Некрасов, Усп. биол. хим., в. 10 (1934). ⁵ Н. И. Некрасов, Усп. экп. биол., 4, в. 3—4 (1927). ⁶ Е. С. Иткина, Тр. Ин-та нефти, 1, в. 2, 120 (1950). ⁷ В. Э. Левинсон, Сб. Резулт. иссл. грязев. вулк. Крымско-Кавказск. геологич. провинции, изд. АН СССР, 1939, 145.