

Т. А. КУХАРЕНКО и А. С. САВЕЛЬЕВ

НЕЙТРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ* РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 16 VII 1952)

Ранее (1) было указано, что гуминовые кислоты ископаемых углей различных стадий углеобразования при гидрогенизации их в среде диоксана над никелевым катализатором при 290° образовывали смесь соединений различной химической природы: карбоновые кислоты, фенолы, основания и нейтральные соединения как растворимые, так и нерастворимые в эфире.

Структура гуминовых кислот ископаемых углей, согласно литературным данным, изображается тремя формулами: Фукса (2), С. С. Драгунова, Н. Н. Желоховцевой и Е. И. Стрелковой (3) и Т. А. Кухаренко (4). Фукс представляет молекулу гуминовых кислот как конденсированную ароматическую систему, в основе которой лежит бензопирен, к которому присоединены функциональные группы. Характерной особенностью формулы Драгунова, Желоховцевой и Стрелковой является хиноидное расположение двойных связей и линейное построение молекулы. Обе формулы не подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа (5), констатирующего наличие в молекуле гуминовых кислот молекулярно упорядоченной и неупорядоченной частей, соотношение между которыми изменяется в зависимости от стадии углеобразования исходного вещества гуминовых кислот. Кухаренко полагал, что гуминовые кислоты представляют собой группу кислот с общим принципом построения молекулы, но различающихся между собой в зависимости от происхождения степенью конденсированности ароматических ядер и содержанием боковых групп. Согласно формуле Кухаренко, более или менее конденсированные ароматические системы, лежащие в основе молекул гуминовых кислот, включают также кислород, азот и серусодержащие гетероциклы и связаны между собой простыми эфирными и другими кислородными связями. При этом конденсированность основных структурных единиц повышается с углублением процесса углеобразования. Структурные единицы гуминовых кислот даже одного происхождения могут отличаться друг от друга и расположены в двух или трех измерениях. В этих формулах не исключено хиноидное расположение двойных связей, наличие фенолокислот, азота в боковых цепях и пр.

Наличие простых эфирных связей в молекуле гуминовых кислот подтверждается расщеплением их металлическим натрием в жидком аммиаке с образованием растворимых в эфире продуктов кислого и ней-

* Исследованные образцы представляют собой нерастворимую в спирте часть гуминовых кислот, относимую по классификации Одена к гуминовым кислотам.

трального характера (4, 6). Данные относительно структуры основных структурных единиц различных гуминовых кислот можно получить в результате характеристики продуктов их гидрогенизации.

Нейтральные соединения, выделенные из реакционной смеси, представляют собой растворимые в бензоле масла и твердые аморфные вещества, внешне похожие на исходные кислоты. Их характеристика представлена в табл. 1 и 3.

Таблица 1
Характеристика нейтральных веществ гидрогенизации гуминовых кислот

Источник гуминовых кислот	С, %	Н, %	Н, %	О, %	С/Н	Мол. вес в бензоле
Торф „Электропередача“	79,54	10,23	2,26	7,97	7,08	230
Бабаевский землистый бурый уголь	84,62	10,77	0,61	4,00	7,87	278
Челябинский блестящий бурый уголь	81,19	9,10	1,13	8,58	8,91	401
Гумифицированный сахар	85,68	11,20	нет	3,12	7,67	337

Полученные нейтральные масла не растворяются полностью в петролейном эфире и, как показывает табл. 1, содержат в своем составе кислород. Обращает внимание, что молекулярный вес их, а также отношение С/Н в них закономерно возрастает при переходе от образцов низшей стадии углеобразования к высшей. Нейтральные масла были подвергнуты повторной гидрогенизации в среде циклогексана сначала над меднохромовым катализатором при 350°, а затем над никелевым при 230° до прекращения поглощения водорода при добавлении свежей порции катализатора. Гидрогенизаты были отфильтрованы от катализатора, после удаления циклогексана на водяной бане с елочным дефлегматором растворены в петролейном эфире и с целью очистки от кислородных, азотистых и других соединений пропущены через колонку с силикагелем, в результате чего были получены углеводороды, не содержащие указанных соединений. В них был определен элементарный состав, молекулярный и удельный веса, показатель преломления и сделан подсчет числа колец на молекулу, а также процентного отношения между содержанием колец и боковых цепей по номограммам Флюгтера (7), что представлено в табл. 2.

Таблица 2
Характеристика углеводородов гидрогенизации гуминовых кислот

Источник гуминовых кислот	Элементарный состав		Мол. вес	d_{20}^4	n_D^{20}	R_d	Число колец по Флюгтеру	% колец (по весу)
	С, %	Н, %						
Торф „Электропередача“	87,82	12,18	283,2	0,9104	1,5068	0,3267	1—2	32,30
Бабаевский землистый бурый уголь	87,85	12,21	280,7	0,9270	1,5128	0,3241	2	42,98
Челябинский блестящий бурый уголь	87,58	12,49	334,6	0,9190	1,5068	0,3236	2—3	41,48
Гумифицированный сахар	86,30	13,70	267,2	0,9086	1,4885	0,3173	3	71,50

Основной вывод, который следует сделать при рассмотрении цифр табл. 2, что полученные при гидрогенизации различных гуминовых кис-

лот, не исключая кислот, приготовленных из сахара, углеводороды представляют собой циклические системы с присоединенными к ним боковыми цепями. При этом для углеводородов гуминовых кислот торфа установлено наличие 1—2 колец, землистого бурого угля 2 колец, блестящего бурого угля 2—3 колец, т. е. степень конденсированности, хотя и не очень интенсивно, но закономерно возрастает при переходе от менее углефицированных образцов к более углефицированным. Отношение процентного содержания колец к процентному содержанию боковых

Таблица 3

Характеристика исходных гуминовых кислот и твердых продуктов их гидрогенизации

Препарат	С, %	H, %	N, %	Содерж. кис- лых групп в мэкв/г	Гидроксиль- ные группы в мэкв/г
1. Гуминовые кислоты торфа „Элек- тروпередача“	58,85	5,10	3,43	6,91	5,14
Твердые продукты их гидроге- низации	77,70	7,37	4,00	0,41	0,53
2. Гуминовые кислоты Челябинско- го блестящего бурого угля . .	69,53	4,51	1,24	6,52	4,81
Твердые продукты их гидроге- низации	76,03	6,21	1,56	0,60	0,20
3. Гуминовые кислоты сахара	62,99	4,26	—	5,92	3,33
Твердые продукты их гидроге- низации	71,55	6,91	—	—	—

цепей также закономерно увеличивается при переходе от гуминовых кислот торфов к гуминовым кислотам бурых углей. Наибольшее число колец и наиболее высокое процентное отношение содержания колец к процентному содержанию боковых цепей имеют искусственно полученные гуминовые кислоты сахара.

Таким образом, данные гидрогенизации гуминовых кислот различных твердых топлив подтверждают предположительную формулу Кухаренко, в которой основные структурные единицы молекулы гуминовых кислот представляют собой конденсированные ароматические системы различной степени конденсированности с присоединенными к ним боковыми цепями. Характер связи между ними через атомы кислорода подтверждается другими экспериментальными данными (4, 6).

Многие свойства гуминовых кислот и данные рентгеновского анализа дают основание предполагать более высокую степень конденсированности основных структурных единиц, чем следует из данных гидрогенизации и исследования углеводородов гидрогенизации гуминовых кислот. Это находит объяснение в известном факте, что при гидрогенизации по мере насыщения двойных связей водородом устойчивость конденсированных ароматических систем нарушается, вследствие чего углеводороды из продуктов гидрогенизации гуминовых кислот являются менее конденсированными, чем сами основные структурные единицы. Степень конденсированности их может быть также уменьшена за счет разрушения гетероциклов. Таким образом, полученные результаты показывают, что основные структурные единицы гуминовых кислот торфов содержат, по меньшей мере, 1—2 кольца, гуминовых кислот бурых углей — по меньшей мере 2—3 кольца.

Характеристика нейтральных соединений из продуктов гидрогенизации гуминовых кислот, нерастворимых в эфире, выделяющихся на всех этапах работы при добавлении воды или раствора в щелочи и кислоты

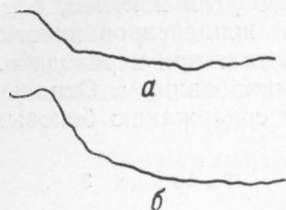


Рис. 1. Микрофотограммы рентгеновских снимков гуминовых кислот бабаевского землистого бурого угля и твердого продукта его гидрогенизации. *а* — гуминовые кислоты, *б* — твердый продукт

к диоксановому раствору, содержится в табл. 3 в сравнении с исходными кислотами. Они представляют собой продукт одновременно гидрогенизации, гидрогенолиза и конденсации промежуточных продуктов гуминовых кислот. Данные рентгеновского анализа, согласно трактовке В. И. Касаточкина, указывают на большую упорядоченность твердых продуктов гидрогенизации, чем исходных кислот. На рис. 1 изображены микрофотограммы рентгеновских снимков гуминовых кислот бабаевского землистого бурого угля и твердого продукта их гидрогенизации, которые показывают, что интерференционный максимум является более

интенсивным у последнего, т. е. что степень конденсированности его является более высокой.

Поступило
20 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Кухаренко, А. С. Савельев, ДАН, 76, 77 (1951). ² W. Fuchs, Die Chemie der Kohle, 1931. ³ С. С. Драгунов, Н. Н. Желоховцева, Е. И. Стрелкова, Почвоведение, № 7, 409 (1948). ⁴ Т. А. Кухаренко, Автореферат докторской диссертации, 1951. ⁵ В. И. Касаточкин, Т. А. Кухаренко и др., ДАН, 74, 775 (1950). ⁶ Т. А. Кухаренко, Т. Е. Введенская, В. А. Бельгова, ДАН, 86, № 3 (1952). ⁷ I. Vlughter, H. Waterman, H. Westen, J. Inst. Petr. Technol., 141, 661 (1935); 142, 702 (1935).