

Т. А. КУХАРЕНКО, Т. Е. ВВЕДЕНСКАЯ и В. А. БЕЛЬГОВА

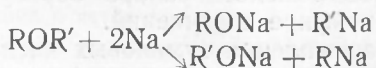
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 4 VII 1952)

При рассмотрении элементарного состава гуминовых кислот ископаемых углей различных стадий углеобразования видно, что содержание кислорода в них составляет от 20 до 40% (1,2). Кислород в процентном отношении занимает второе место после углерода и представляет собой элемент, формы связи которого в молекуле гуминовых кислот определяют их функциональные свойства.

Известно, что в состав молекулы гуминовых кислот входят в различных соотношениях карбоксильные группы, карбонильные, гидроксильные жирного и ароматического характера, метоксильные, а также и кислородсодержащие гетероциклы. Согласно нашим данным (1, 2), в виде карбоксильных групп может быть связано до 9% кислорода, в виде карбонильных — до 5%, в виде гидроксильных — до 13%, в виде метоксильных — до 3% и в виде циклически связанного кислорода — до 5%. Эти цифры можно рассматривать как преувеличенные, поскольку в гуминовых кислотах, как весьма сложных высокомолекулярных соединениях, возможны таутомерные переходы одних групп в другие. В частности, известен взаимный переход карбонильных и гидроксильных групп друг в друга по типу кетоэнольной таутомерии, когда одни и те же группы в молекуле гуминовых кислот реагируют одновременно и с фенилгидразином и с диметилсульфатом или едким баритом (3, 4). Вследствие этого содержание этих групп, как показывает табл. 1, в производных гуминовых кислот понижено по сравнению со свободными гуминовыми кислотами.

Тем не менее, даже эти преувеличенные цифры показывают, что в известных нам формах связано лишь до 80% кислорода, остальная часть его имеет невыявленный характер связи. Этот невыявленный характер связи и некоторые свойства гуминовых кислот, как, например, известная их устойчивость к гидролизу, дают основание предполагать в них наличие простых эфирных связей. Для лигнина наличие эфирных связей было доказано Н. Н. Шорыгиной, Т. Я. Кефели и А. Ф. Семечкиной (5) при помощи исследования реакции его с натрием в жидком аммиаке, согласно которой простые эфирные связи расщепляются по установленной П. П. Шорыгиным схеме (6):



Указанным авторам удалось после многократной обработки лигнина металлическим натрием получить значительные количества растворимых

Таблица 1

Содержание карбонильных групп фенольных гидроксидов в различных гуминовых кислотах и их производных

| Источник гуминовых кислот | Содерж. карбонильных групп в мг-экв/г | | Содерж. фенольных гидроксидов в мг-экв/г | |
|--|---------------------------------------|--------------|--|-----------------|
| | свободн. гуминов. к-ты | гуматы бария | свободные гуминов. к-ты | фенил-гидразоны |
| Гумифицированная древесина хвой | 5,86 | 2,30 | — | — |
| Торф | 3,37 | 1,42 | 6,40 | 3,17 |
| Землистый бурый уголь | 4,32 | 3,17 | 4,72 | 3,74 |
| Подмосковный бурый уголь | 2,72 | 2,35 | — | — |
| Блестящий бурый уголь | 2,98 | 3,06 | — | — |
| Бурый уголь (на грани перехода в каменный) | 2,68 | 2,31 | — | — |

в эфире соединений и в результате их исследования установить химическую природу мономера лигнина и вывести его предположительную формулу.

Изучение этой реакции представляет интерес для выяснения наличия в молекуле гуминовых кислот простых эфирных связей. Нами была проведена реакция металлического натрия с гуминовыми кислотами твердых топлив различных стадий углеобразования: торфа «Электропередача», землистого бабаевского бурого угля и выветрелого каменного угля «Фан-Ягноб», выделенных по уже описанному методу (1, 2) *. Поскольку представлял интерес вопрос о сходстве и различии между гуминовыми кислотами естественных образований и искусственно полученными из углеводов, исследованию были подвергнуты также гуминовые кислоты сахара. Все образцы гуминовых кислот были предварительно экстрагированы эфиром и высушены над пятиокисью фосфора. Реакция была проведена в условиях, описанных Шорыгиной и Кефели (7), — в жидком аммиаке при охлаждении твердой углекислотой. Было установлено, что все образцы реагируют с натрием с образованием растворимых в эфире продуктов. Продукты реакции были разделены на растворимые и нерастворимые в эфире; первые разделены на нейтральные, кислые и основные соединения. Выход и состав растворимых в эфире соединений, полученных в результате однократной обработки металлическим натрием различных гуминовых кислот, приведены в табл. 2, где представлены для сравнения и данные Шорыгиной по расщеплению лигнина.

Как видно из таблицы, все исследованные образцы гуминовых кислот, включая искусственно полученные, образуют растворимые в эфире соединения, что можно рассматривать как доказательство наличия в их молекуле кислорода, связанного в форме простых эфиров.

Так как реакция проводилась в совершенно одинаковых условиях, из приведенных данных по выходу растворимых в эфире продуктов можно сделать вывод, что в различных гуминовых кислотах количество эфирных связей неодинаково. В молекуле гуминовых кислот торфа оно близко к количеству их в лигнине и далее понижается с углублением процесса углеобразования. Гуминовые кислоты сахара образуют наименьшее количество растворимых в эфире соединений.

При однократном расщеплении гуминовых кислот получены растворимые в эфире нейтральные и кислые соединения, следы осно-

* Изученные образцы представляли собой нерастворимую в спирте часть гуминовых кислот, относимую по классификации Олена к гумусовым кислотам.

Таблица 2

Выход растворимых в эфире продуктов однократного расщепления различных гуминовых кислот металлическим натрием в жидком аммиаке

| Источник гуминовых кислот | Нейтральные вещества, % | Кислые вещества, % | Всего растворимых в эфире веществ, % |
|---|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Торф „Электропередача“ | 0,49 | 8,96 | 9,45 |
| Бабаевский землистый бурый уголь | 0,58 | 7,48 | 8,06 |
| Выветрелый каменный уголь „Фан-Ягноб“ . . | 0,88 | 5,92 | 6,80 |
| Гумифицированный сахар | 0,21 | 2,82 | 3,03 |
| Лигнин после однократного расщепления (по данным Шорыгиной) . | 2,61 | 5,53 | 8,14 |
| Лигнин после девятикратного расщепления (по данным Шорыгиной) | 8,43 | 19,49 | 27,92 |

Таблица 3

Характеристика нерастворимых в эфире остатков реакции с металлическим натрием в сравнении с исходными гуминовыми кислотами

| Источник гуминовых кислот | Элементарный состав в % | | Содержание функциональных групп в мг-экв/г | |
|--|-------------------------|------|--|---------------|
| | С | Н | суммарное | карбоксильные |
| Торф „Электропередача“: | | | | |
| исходные кислоты | 59,19 | 5,01 | 6,90 | 1,83 |
| они же после реакции с металлическим натрием | 58,70 | 4,72 | 7,23 | 2,24 |
| Бабаевский землистый бурый уголь: | | | | |
| исходные кислоты | 63,47 | 4,62 | 6,98 | 1,81 |
| они же после реакции с металлическим натрием | 61,62 | 4,67 | 7,25 | 2,59 |
| Выветрелый каменный уголь „Фан-Ягноб“: | | | | |
| исходные кислоты | 66,92 | 3,55 | 6,39 | 2,63 |
| они же после реакции с металлическим натрием | 65,59 | 3,46 | 7,22 | 2,49 |
| Гумифицированный сахар: | | | | |
| исходные кислоты | 62,95 | 4,72 | 6,31 | 2,14 |
| они же после реакции с металлическим натрием | 61,98 | 4,21 | 6,33 | 2,40 |

ваний, а также воднорастворимые соединения, количество которых не учтено. Нейтральные соединения имеют характер спиртов, дают положительную формалиновую реакцию. По составу они довольно близки

между собой, но при переходе от менее зрелых образцов к более зрелым содержание углерода в них возрастает от 78,0 до 83,6% при содержании водорода 11,16—12,00%. Возрастает также молекулярный вес от 113 до 132. Растворимые в эфире кислые вещества представляют собой фенолы и карбоновые кислоты молекулярного веса от 200 до 273 и различного химического эквивалента, содержание углерода в них колеблется от 47 до 64%, а водорода — от 6 до 9%.

Твердые остатки расщепления по виду не отличаются от исходных гуминовых кислот и имеют кислый характер. Элементарный состав и содержание функциональных групп в них, приведенные в табл. 3 в сравнении с исходными гуминовыми кислотами, показывают, что нерасщепленная часть гуминовых кислот подтвердилась небольшим изменением, в результате которых содержание активных кислых групп несколько увеличилось. Так как состав гуминовых кислот чрезвычайно сложен, трудно ожидать, что расщепление протекает гладко по приведенной схеме без сопутствующих реакций. В условиях наших опытов мы старались свести эти побочные реакции к минимуму путем применения низких температур.

Полученные нами впервые данные по расщеплению гуминовых кислот металлическим натрием, устанавливающие наличие эфирных связей в молекуле гуминовых кислот, представляют собой дальнейшую степень познания их химической структуры. На основании существующих данных о гуминовых кислотах как высокомолекулярных соединениях⁽⁸⁾ и данных проведенного исследования можно предположить, что основные структурные единицы, образующие молекулу гуминовых кислот, связаны между собой по типу простых эфиров или ацеталей.

Ранее было указано, что основные структурные единицы представляют собой конденсированные ароматические системы различной степени сложности, включающие кислород-, азот- и серосодержащие гетероциклы и несущие боковые цепи и функциональные группы при ядре и боковых цепях⁽⁴⁾. При переходе от образцов низшей стадии углеобразования к высшей степени конденсированности ароматических систем возрастает, а содержание боковых цепей и функциональных групп уменьшается⁽⁹⁾. Вследствие этого относительное содержание кислородных связей уменьшается с углублением процесса углеобразования, как показано в настоящем исследовании.

Согласно нашим представлениям, в каменных углях, где основные структурные единицы обладают значительно большей степенью конденсированности, следует ожидать значительно меньшего содержания эфирных связей по сравнению с гуминовыми кислотами⁽⁴⁾. Действительно, в результате однократного расщепления двух образцов каменных углей металлическим натрием в указанных условиях было получено для одного образца 0,99% растворимых в эфире веществ, а для другого 1,77% и, кроме того, наблюдалось образование веществ типа гуминовых кислот характерного для них состава.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Кухаренко, Тр. ИГИ АН СССР, 2, 208 (1950). ² Т. А. Кухаренко, Торф. пром., 12, 23 (1950). ³ W. Fuchs, Die Chemie d. Kohle, 1931. ⁴ Т. А. Кухаренко, Автореферат докторской диссертации, 1951. ⁵ Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, А. Ф. Семечкина, Гидролизная промышленность, 2, 7 (1948). ⁶ П. Шорыгин, Вег., 56, 176 (1923); 57, 1627 (1924). ⁷ Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, ЖОХ, 17, 2062 (1947). ⁸ Т. А. Кухаренко, ДАН, 68, 317 (1949). ⁹ В. И. Касаточкин, Т. А. Кухаренко и др., ДАН, 74, 775 (1950).