

Т. А. КУХАРЕНКО

## НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

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

При изучении состава и свойств гуминовых кислот ископаемых углей наблюдаются определенные изменения при переходе от образцов низшей к образцам высшей стадии углеобразования. Так, с углублением процесса углеобразования понижается содержание активных кислых групп в молекуле гуминовых кислот и одновременно увеличивается степень конденсированности ароматических ядер (<sup>1, 2</sup>); увеличивается удельный вес (<sup>3</sup>); уменьшается относительное содержание эфирных связей (<sup>4</sup>); в углеводородах гидрогенизации, по данным кольцевого анализа, увеличивается степень конденсированности ядер и относительное содержание колец по сравнению с боковыми цепями (<sup>5</sup>) и др.). На основании сопоставления свойств различных гуминовых кислот были предложены основы генетической классификации их и схематические предположительные формулы (<sup>6</sup>), которые указывают, что гуминовые кислоты представляют собой группу веществ, объединенных общим принципом построения молекулы, но различающихся в зависимости от происхождения.

Так как окраска органических веществ определяется присутствием в их молекуле различных хромофорных групп, то следует ожидать, что оптическая плотность растворов гуминовых кислот ископаемых углей различных стадий углеобразования должна закономерно изменяться с углублением процесса углеобразования. Действительно, Трокме и Барбье (<sup>7</sup>), М. М. Кононова и Н. П. Бельчикова (<sup>8</sup>) отмечали различную поглощающую способность гуматов различного происхождения при одинаковой концентрации их в растворе и показали, что оптическая плотность и соответствующий ей коэффициент ослабления света возрастают при переходе от менее зрелых образцов к более зрелым.

Мы измерили коэффициенты поглощения света гуминовых кислот различных стадий углеобразования в спектрофотометре с 7 светофильтрами при длинах волн 726, 665, 619, 574, 533, 496 и 465 м $\mu$  при концентрации их 0,02% в 0,1 N растворе едкого натра\*. В качестве объектов исследования были взяты гуминовые кислоты гумифицированной древесины, различных торфов, землистых бурых углей, блестящих бурых углей, выветрелых и искусственно окисленных каменных, а также искусственно гумифицированных сахаров и фурфурола\*\*. Все растворы

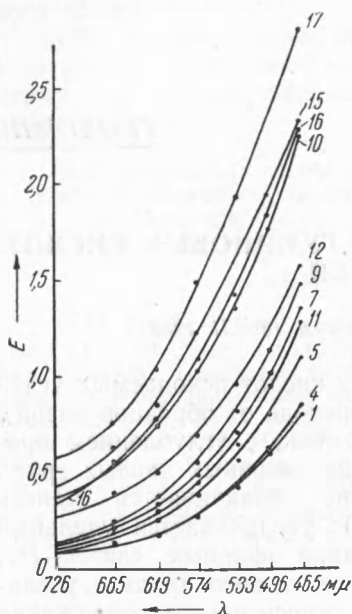
\* Работа была выполнена нами на приборе лаборатории биохимии почв Института почвоведения АН СССР, руководимой проф. М. М. Кононовой при консультации Н. П. Бельчиковой, за что приносим ей благодарность.

\*\* Изученные образцы представляли собой нерастворимую в воде и спирте часть гуминовых кислот, относимую по классификации Одена к гумусовым кислотам.

были оптически пустыми и не давали конуса Тиндаля. Выполненная нами работа представляет дальнейший шаг в развитии работ указанных авторов, поскольку мы имели в распоряжении образцы, всесторонне изученные различными методами в цитированных выше работах, благодаря чему имелась возможность сопоставления их свойств.

Рис. 1 представляет полученные нами величины коэффициента ослабления света при различных длинах волн. При рассмотрении рисунка обращает на себя внимание одинаковый характер кривых ослабления света растворами различных гуминовых кислот с максимумом в синей и минимумом в красной части спектра, так же как это наблюдалось Кононовой и Бельчиковой при изучении гуминовых кислот почв. Эта однотипность указывает еще раз на одинаковую химическую природу гуминовых кислот. Однако, вследствие известных различий в их составе, абсолютные значения коэффициента ослабления света меняются в некоторых пределах. Наибольший коэффициент ослабления света наблюдается у гуминовых кислот выветрелых или окисленных каменных углей, наименьший у генетически молодых — гумифицированной древесины. Между ними располагаются гуминовые кислоты торфов, землистых и блестящих бурых углей, в зависимости от степени зрелости. Как видно, по оптическим свойствам гуминовые кислоты располагаются в такой же ряд, как по другим указанным выше свойствам, характеризующим стадию углеобразования исходного материала гуминовых кислот. Полученные результаты, таким образом, находятся в согласии с развитыми нами представлениями о структуре гуминовых кислот и о характере изменения их молекулы в ходе процесса углеобразования.

Рис. 1. Коэффициент ослабления света  $E$  гуматами натрия различного происхождения. 1 — гумифицированная древесина дуба, 4 — лесной торф, 5 — низинный торф, 7 — землистый бурый уголь I, 9 — землистый бурый уголь II, 10 — блестящий бурый уголь I, 12 — блестящий бурый уголь II, 15 — выветрелый каменный уголь Ф, 16 — выветрелый каменный уголь Б, 17 — искусственно окисленный каменный уголь



Законмерное изменение оптических свойств гуминовых кислот при сопоставлении с другими данными о составе гуминовых кислот может быть объяснено, главным образом, двумя причинами. С одной стороны, несомненно влияние степени конденсированности ароматических ядер гуминовых кислот, поскольку, как было указано, расположение гуминовых кислот по оптическим свойствам совпадает с расположением по ряду показателей, характеризующих степень конденсированности. Наглядно это изображено на рис. 2, где сравниваются по коэффициенту ослабления света два образца гуминовых кислот с одинаковым содержанием активных кислых групп и различной степенью конденсированности ядер — образец землистого бурого угля и образец выветрелого каменного угля (суммарное содержание активных кислых групп 7,75 мэкв/г, отношение С/Н в ядрах 15 и 26, соответственно). Как видно из рисунка, коэффициент ослабления света для всех длин волн значительно выше у более зрелого образца.

С другой стороны, несомненно влияние кислородсодержащих активных групп. Чем больше их содержание, тем выше коэффициент ослабления света. Это влияние иллюстрируется рис. 3, где сравниваются два образца гуминовых кислот бурых углей с различным содержанием

С другой стороны, несомненно влияние кислородсодержащих активных групп. Чем больше их содержание, тем выше коэффициент ослабления света. Это влияние иллюстрируется рис. 3, где сравниваются два образца гуминовых кислот бурых углей с различным содержанием

активных кислых групп и одинаковой степенью конденсированности ароматических ядер (суммарное содержание активных кислых групп 6,5 и 8,7 мэкв/г, отношение С/Н ядер 16). Как видно из рисунка, коэффициент ослабления света выше у того образца, у которого больше содержание активных кислых групп.

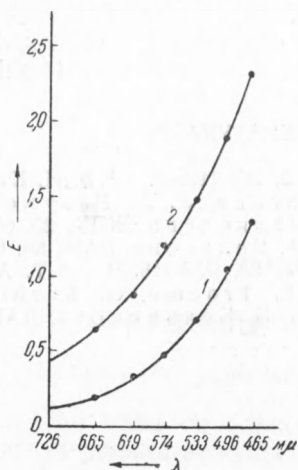


Рис. 2. Коэффициент ослабления света гуматами натрия углей различной степени сложности ароматического ядра: 1 — землистого бурого угля, 2 — выветрелого каменного угля

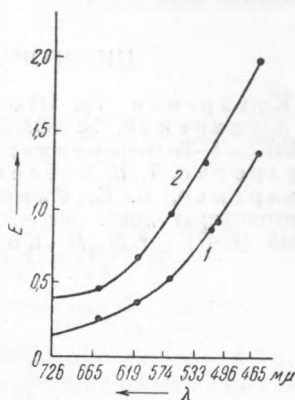


Рис. 3. Коэффициент ослабления света гуматами натрия бурых углей: 1 — образец с меньшим содержанием активных кислых групп, 2 — образец с большим содержанием

С углублением процесса углеобразования содержание активных кислых групп в молекуле гуминовых кислот имеет тенденцию понижаться, а степень конденсированности ароматических ядер, наоборот, увеличиваться. Полученное нами расположение гуминовых кислот в ряд по коэффициентам ослабления света соответствует расположению их по тем свойствам, которые характеризуют изменение степени конденсированности ядер, определяемую стадией углеобразования исходного материала гуминовых кислот, но не содержание активных кислых групп. Следовательно, из двух факторов, известных нам и влияющих на коэффициент ослабления света, следует считать более эффективным увеличение степени конденсированности ароматических ядер гуминовых кислот, в результате которого увеличивается содержание сопряженных — С = С — связей

На рис. 4 представлены кривые ослабления света щелочных растворов искусственно полученных гуминовых кислот из сахара и фурфурола, которые имеют тот же характер поглощения света, что указывает на однотипность их структуры со структурой гуминовых кислот естественных образований.

Ранее мы указывали, что состав гуминовых кислот глубоко отражает характер процессов, происходящих при образовании горючего ископаемого данного типа (1). Вследствие этого по составу гуминовых кислот можно сделать вывод о глубине превращения органического вещества твердого топлива. Известно, что из-за наличия гуминовых кислот чрезвычайно трудно отличить выветрелые каменные угли от бурых при раз-

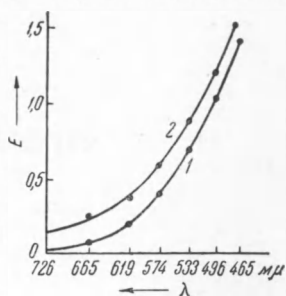


Рис. 4. Коэффициент ослабления света искусственно полученными гуминовыми кислотами: 1 — из сахара, 2 — из фурфурола

ведках. Тем не менее, это можно сделать по составу и свойствам гуминовых кислот, весьма существенно друг от друга отличающихся. Как видно из приведенных данных, различия между гуминовыми кислотами бурых и выветрелых каменных углей по коэффициенту ослабления света, являющемуся выражением структуры их молекулы, устанавливаются вполне отчетливо.

Институт горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
15 XII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. А. Кухаренко, Тр. ИГи АН СССР, 2, 208 (1950). <sup>2</sup> В. И. Касаточкин, Т. А. Кухаренко, Э. Ю. Золотаревская, Л. Л. Разумова, ДАН, 74, 775 (1950). <sup>3</sup> Т. А. Кухаренко, А. А. Федянцева, ЖПХ, 25, 641 (1952). <sup>4</sup> Т. А. Кухаренко, Т. Е. Введенская, В. А. Бельгова, ДАН, 86, 601 (1952). <sup>5</sup> Т. А. Кухаренко, А. С. Савельев, ДАН, 86, 729 (1952). <sup>6</sup> Т. А. Кухаренко, Автореферат докт. диссерт., 1951. <sup>7</sup> E. Trossé, G. Barbier, Ann. Agron., 3, 346 (1947). <sup>8</sup> М. М. Кононова, Н. П. Бельчикова, ДАН, 72, 125 (1950).