

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА *

А. С. ФОМИНА,

кандидат технических наук

и

Л. Я. ПОБУЛЬ

Исследованиями по выяснению генезиса и химического состава сланцев прибалтийского бассейна занимался ряд наших научных работников различных отраслей знания, в том числе и химиков (2-7, 9-11). Имеющиеся данные показывают специфические особенности керогена кукерсита, отличающие его от сланцев месторождения Поволжья, Кендерлыка и др., но не дают еще возможности установить химический состав и строение керогена.

Использование кукерсита в народном хозяйстве Эстонской ССР и Ленинградской области приобретает все больший удельный вес. Согласно директивам XIX съезда КПСС, в текущей пятилетке значительно увеличивается добыча сланца, производство газа и искусственного жидкого топлива из кукерсита. Для усовершенствования технологических методов переработки сланца и для разработки новых способов термической и химической переработки необходимо знание химического состава и строения органического вещества и влияния минеральной части при различных способах деструкции. Но вследствие сложности состава керогена кукерсита, являющегося высокомолекулярным соединением или группой таковых, очевидно, потребуется еще немало усилий для накопления экспериментальных данных, достаточных для того, чтобы можно было познать его химический состав и строение.

Одним из методов изучения химического состава и строения органических веществ, в частности и твердых горючих ископаемых, является окислительная деструкция, в результате которой высокомолекулярные соединения распадаются до более или менее низкомолекулярных, растворимых веществ. Изучение химического состава и строения получаемых при этом химических осколков позволяет подойти к выяснению химического состава и строения исходного вещества. Одним из распространенных способов окислительной деструкции при изучении органических веществ является окисление марганцевокислым калием в щелочной среде. Этот метод был применен к изучению ряда ископаемых углей, горючих сланцев, целлюлозы, лигнина и значительного количества индивидуальных органических соединений. В результате этих исследований получены данные, характеризующие специфические особенности гумусовых и сапропелитовых горючих ископаемых.

* Сообщение первое.

Изучением керогена кукурсита по этому методу занимались П. К. Когерман⁽⁷⁾, В. А. Ланин и М. В. Пронина⁽⁹⁾, А. Д. Кокурин*, Даун и Химус⁽¹⁵⁾ и другие. Проведенными ими исследованиями было установлено, что при окислении керогена кукурсита перманганатом калия в щелочной среде получаются продукты, отличающиеся от таковых ряда торф-антрацит и таких горючих сланцев, как юрские сланцы Поволжья.

При окислении ископаемых ряда торф-антрацит наряду с двуокисью углерода, уксусной кислотой и щавелевой кислотой получаются и бензолкарбоновые кислоты. При этом выход бензолкарбоновых кислот меняется в ряду торф-антрацит (в округленных цифрах) от 10 до 50%. Лигнин в этих условиях дает выход бензолкарбоновых кислот 10—15%. В этих же условиях целлюлоза, углеводороды и кислоты цикланового ряда дают только низшие кислоты алифатического ряда. Правда, такие соединения как кумарон, кониферилый альдегид и 1-метокси-2-альдеметокси-бензодиацеталь, несмотря на наличие в их структуре бензольного ядра, не дают бензолкарбоновых кислот. Однако все соединения, имеющие в своей структуре конденсированные бензольные кольца, в результате окисления образуют те или иные бензолкарбоновые кислоты.

При окислении кукурсита перманганатом калия в щелочной среде были получены только кислоты алифатического ряда. На основании этих результатов можно считать, что в структуре керогена кукурсита отсутствуют конденсированные бензольные кольца, характерные для твердых горючих ископаемых гумусового происхождения.

Из продуктов окислительной деструкции керогена прибалтийских сланцев были установлены следующие соединения: 1) двуокись углерода; 2) одноосновные кислоты — муравьиная, уксусная, пропионовая и масляная; 3) двухосновные кислоты — щавелевая, янтарная и адипиновая (А. Д. Кокурин).

При проведении окисления керогена кукурсита перманганатом калия в щелочной среде до растворимых кислот ряду авторов не удавалось полностью окислить кероген. Так, в опытах П. К. Когермана⁽⁷⁾, проведенных при температуре 30°, неокисленным осталось 8% керогена, в опытах И. К. Первика** при 80° не окислилось 9,5% и у Е. И. Снйрде*** при 100° неокисленный остаток составил 36,0%. На основании этого П. К. Когерман высказал относительно керогена кукурсита предположение, что в его состав входят по крайней мере три группы органических соединений: А — дающие при окислении жирные кислоты или их производные, Б — дающие при окислении жирные, а при предварительном искусственном выветривании, возможно, и бензолкарбоновые кислоты, и часть, которая в условиях опыта не окисляется до растворимых кислот. В отношении последней П. К. Когерман полагал, что она полициклического строения, вроде ретена или труксена. Правда, он не утверждал, что эти соединения присущи самому керогену, а полагал, что они, возможно, возникли в результате самого опыта окисления.

При окислении органического вещества гдовских сланцев, относящихся к тому же кукурскому ярусу нижнего силура, что и эстонские сланцы, В. А. Ланину, М. В. Прониной⁽⁹⁾ и А. Д. Кокурину удалось органическое вещество окислить полностью, причем последнему удалось выделить из продуктов окисления кислоту с более длинной углеродной цепью — адипиновую. Во всех же других работах были получены только

* Диссертация 1938 г., Ленинградский технологический институт.

** Бывш. сотрудник Института химии АН ЭССР.

*** Таллинский политехнический институт.

первые члены гомологических рядов одноосновных и двухосновных кислот, т. е. почти конечные продукты окисления, по которым трудно иметь какое-либо, даже предположительное суждение о возможном составе и строении керогена. Можно было полагать, что условия окисления были слишком жесткими и поэтому промежуточные продукты окислительной деструкции кукурсита подвергались превращению в низшие кислоты, вплоть до полной минерализации их до двуокиси углерода и воды. На основании этого можно было считать, что метод окисления перманганатом калия в щелочной среде еще не исчерпан и представляет интерес с точки зрения изучения состава и строения органического вещества кукурсита.

Экспериментальная часть

Исследование в нашей работе проводилось на концентрате керогена, полученном флотацией по способу А. Г. Рембашевского во Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке сланцев. Концентрат керогена подвергался дополнительной обработке бензолом для удаления примеси флотореагента и 5-процентным водным раствором соляной кислоты для удаления карбонатной углекислоты. В результате указанной обработки был получен концентрат, содержащий:

- влаги — 1,21%,
- золы — 6,70%,
- CO₂ минер. — 0,29%,
- керогена — 91,80%.

Элементарный состав керогена был следующий: углерода — 77,55%, водорода — 9,50%, O + S + N (по разности) — 12,95%.

1. Выбор условий окисления. С целью выяснения влияния температуры на скорость окисления были проведены опыты при трех температурах: 75°, 50° и 30°. Окисление про-

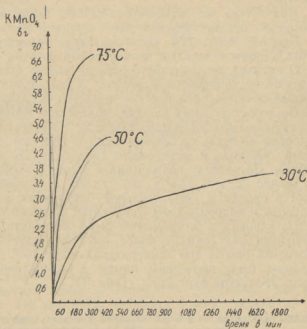


Рис. 1. Количество KMnO_4 , потребное для окисления 1 г керогена кукурсита при 75°, 50° и 30° С во времени

водилось в стеклянной круглодонной колбе, помещенной в ультратермостате. Для опыта был взят 1 г концентрата керогена и суспензирован в 525 мл 3,5% KMnO_4 в однопроцентном водном растворе едкого калия. Концентрация перманганата калия в начале опыта и через определенные промежутки времени, в течение опыта, определялась путем отбора проб пипеткой со стеклянным фильтром для отделения осадка (по 25 мл) и путем титрования их по муравьинокислому калию. По полученным экспериментальным данным был построен график (рис. 1).

На основании наблюдений за повышением температуры реакцион-

ной массы можно сделать заключение, что окисление керогена не начинается сразу, а имеет примерно 30-секундный индукционный период.

Из графика видно, что чем выше температура, тем больше скорость окисления. За 6 часов при разных температурах были израсходованы следующие количества KMnO_4 : при 75° — 6,6 г, при 50° — 4,4 г и при 30° — 2,4 г.

С целью выяснения влияния температуры на выход твердого неокисленного остатка были поставлены опыты при 100° , 75° и 50° (при 30° реакция окисления протекает очень медленно). Предварительными опытами было установлено, что при температуре 100° через 100 часов реакция окисления настолько замедляется, что практически ее можно считать законченной, причем на 20 г концентрата (18,35 г керогена) было израсходовано 235 г KMnO_4 . Твердый остаток от окисления промывался водой, гидроокись марганца разлагалась щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты, затем остаток промывался водой до нейтральной реакции, высушивался и подвергался озолинию для определения остатка чистого органического вещества. В результате проведенных опытов получены следующие данные.

При температуре 100° в течение 100 часов окисления было израсходовано 235 г KMnO_4 ; остаток твердого органического вещества составил 13,09%.

При 75° то же количество KMnO_4 было израсходовано в течение 160 часов; остаток неокисленного керогена составил при этом 0,977%.

При 50° через 354 часа оказалось израсходованным только 213 г KMnO_4 , причем твердый неокисленный остаток отсутствовал.

О наличии неокисленного остатка можно было судить визуально при разрушении гидроокиси марганца. В тех случаях, когда имелся неокисленный остаток, органическое вещество всплывало на поверхность.

По теоретическому расчету, количество KMnO_4 , потребное для окисления углерода, содержащегося в 20 г концентрата керогена, до CO_2 и водорода до воды, составляет 332,2 г. При окислении углерода до щавелевой кислоты и остаточного водорода до воды требуется 270,3 г KMnO_4 . По расходу перманганата калия и выходу неокисленного остатка можно сделать вывод, что при 75° и, в особенности, при 50° сохраняются продукты окислительной деструкции с большим содержанием углерода и водорода, чем содержится в углекислоте и щавелевой кислоте. На основании этого можно было заключить, что с целью получения продуктов окисления с более высоким молекулярным весом следует проводить опыты при температурах ниже 100° . Для проверки этого положения были проведены опыты с определением выходов отдельных групп продуктов окисления (табл. 1).

Таблица 1

Выходы продуктов окисления керогена кукурсита при обработке его перманганатом калия в щелочной среде при разных температурах

Температура опыта в $^\circ\text{C}$	Количество израсходованного KMnO_4 в г	Количество неокисленного керогена в %	Выход летучих кислот в %	Выход щавелевой кислоты в %	Выход высших жирных кислот в %
100	235	13,0	1,23	11,85	0,97
75	235	0,99	1,05	23,65	2,96
50	213	—	1,87	8,20	10,40

Из данных таблицы 1 видно, что выход летучих с паром кислот во всех трех случаях невысок и не достигает 2%. Выход щавелевой кисло-

ты достигает максимума при 75°, хотя затраченное на окисление количество перманганата калия то же, что и при 100°, а время окисления в полтора раза больше. Количество высших жирных кислот нарастает с понижением температуры окисления и при 50° составляет значительную величину. Анализируя эти данные, можно заключить, что при температуре 50° быстрее идет окисление самого керогена, чем образующихся из него веществ, и последние оказываются более устойчивыми в этих условиях, чем при 75° и тем более при 100°.

С целью выяснения изменений процесса окисления во времени были поставлены опыты при заданной температуре. (Чтобы не растягивать процесс на длительное время, опыты были проведены при 100°.) Каждый опыт проводился до заданного времени. В каждом опыте определялся выход отдельных групп продуктов окисления и количество неокисленного остатка. Расчет выхода производился на углерод керогена (табл. 2).

Таблица 2

Выход продуктов окисления керогена кукурсита во времени при 100° С

Время окисления в час.	Расход KMnO ₄ в г	Выход CO ₂ + (COOH) ₂ в %	Выход летучих и нелетучих кислот выше (COOH) ₂ в %	Окислилось керогена в %
0,3	60	17,0	12,40*	47,0
0,45	80	23,9	9,81	63,0
90,0	190	59,6	2,40	74,0

Из приведенных результатов видно, что окисление самого керогена протекает интенсивно в начале опыта. В самом деле, через 18 минут окислилось уже 47% керогена и при этом в продуктах окисления имелось 12,4% кислот выше двуокиси углерода и щавелевой кислоты. Далее процесс окисления керогена несколько замедляется и усиливается процесс окисления образовавшихся ранее продуктов, т. е. средняя скорость окисления керогена была больше за первые 18 минут, чем за последующие 9 минут. Вместе с тем заметно окисляются ранее образовавшиеся летучие и нелетучие кислоты и возрастает сумма углекислоты и щавелевой кислоты. В последующие часы средняя скорость окисления керогена еще более замедляется и в то же время высшие кислоты почти полностью окисляются до двуокиси углерода и щавелевой кислоты, выход которых уже составляет почти 2/3 окисленного углерода керогена.

Полученные результаты показали, что с целью изучения состава и строения керогена кукурсита более целесообразно частичное, чем исчерпывающее окисление. Но при этом возникал вопрос, можно ли на основании изучения продуктов частичного окисления делать заключения о керогене в целом?

Для выяснения этого вопроса была проведена серия опытов на различную глубину окисления керогена. Опыты проводились при температуре 100°. Концентрат керогена брался в количестве от 10 до 100 г, в зависимости от намеченного процента неокисленного остатка. Окисление проводилось заданным количеством перманганата калия в виде 4-процентного водного раствора. Выделение неокисленного остатка производилось указанным ранее способом. Всушивание до постоянного веса осуществлялось в вакууме при 60°, после чего производился элементарный анализ остатка. Полученные результаты приведены в таблице 3.

* Количество летучих с паром кислот во всех случаях ниже 1,60%.

Элементарный состав твердых остатков окисления керогена кукурсита

Элементы	Исходный концентрат керогена	Твердые остатки керогена в %				
		75	50	24	12	8
Углерод в %	77,00	76,30	76,60	76,20	75,80	76,00
Водород	9,58	9,54	9,50	9,80	9,80	9,70
O + S + N (по разности) в %	13,42	13,86	14,20	14,00	14,40	14,30

Из приведенных результатов анализа следует, что в условиях исследования не происходит изменения в элементарном составе керогена. Небольшие колебания в содержании углерода и водорода, в пределах одного процента, в данном случае не играют роли, так как элементарный состав остатков, даже при глубине окисления до 92%, остается столь же характерным для так называемых сапропелитовых горючих ископаемых, как и взятый на окисление исходный кероген. На всех стадиях окисления элементарный состав остатка не имеет ничего общего ни с гуминовыми веществами, ни с соединениями типа ретена и труксена, наличие которых предполагал П. К. Когерман⁽⁷⁾.

Работами В. А. Ланина, М. В. Прониной и А. Д. Кокурина, а также с помощью опытов исчерпывающего окисления, описанных в настоящей работе, установлено, что при окислении KMnO_4 в щелочной среде бензолкарбоновые кислоты из кукурсита не образуются.

Таким образом, полученный экспериментальный материал показал преимущество частичного окисления для получения более высокомолекулярных осколков окислительной деструкции и законность отнесения полученных результатов к керогену в целом.

Чтобы не проводить специальных исследований по подысканию оптимальных соотношений перманганата калия и керогена, было использовано указание И. К. Первика о том, что наибольший выход кислот выше щавелевой получается при соотношении четырех частей KMnO_4 и одной части керогена.

2. Частичное окисление концентрата керогена кукурсита перманганатом калия в щелочной среде. Для частичного окисления была выбрана температура 50°. При этой температуре процесс окисления не замедляется так сильно, как при 30°, и условия являются достаточно мягкими для сохранения высших летучих и нелетучих кислот. Окисление проводилось кристаллическим перманганатом калия, подаваемым порциями по 20 г. Раствор поддерживался лиловым до последней дачи. При первом окислении было взято 300 г концентрата керогена и 1200 г KMnO_4 . Окисление продолжалось 12 часов. Выделение отдельных групп продуктов окисления на первом этапе работы проводилось по Бону^(14, 15). При этом было получено 4 группы кислот: летучие с водяным паром кислоты, растворимые и нерастворимые в воде, и нелетучие с водяным паром кислоты, растворимые в воде и нерастворимые в воде и кислой среде.

Последние представляли собой вязкую темнокоричневую массу. Из щелочного раствора углекислота их не вытесняет. Иодное число их ниже 2 г/100. Кроме углерода, водорода и кислорода, в их составе содержится сера и азот. В бензоле они не растворяются. Эфир растворяет их на 31,5%, остальная часть растворяется в ацетоне. Эти кислоты наряду с

карбоксильной группой содержат, вероятно, и карбонильную группу, что было установлено положительной реакцией по Бенедикту и на серебряное зеркало. Гидролиз 12-процентной соляной кислотой и испытание флороглюцином на уроновые кислоты дали отрицательные результаты.

Летучие с водяным паром кислоты, растворимые в воде, после выделения и сушки были разогнаны на фракции при атмосферном давлении. Было получено пять фракций, выкипавших в пределах от 60 до 170°. Из-за небольшого количества исходного материала более четкого разделения сделать не представлялось возможным. Полученные фракции были охарактеризованы определением коэффициента рефракции и эквивалента нейтрализации. Поскольку кислоты были одноосновные, коэффициент нейтрализации совпадал с молекулярным весом. Летучие кислоты, нерастворимые в воде, были разогнаны в вакууме при 40 мм остаточного давления. Было получено 6 фракций. В этих фракциях были определены те же показатели, что и в предыдущих кислотах, а также средняя температура кипения при атмосферном давлении капиллярным методом. Несомненно, полученные фракции не были абсолютно чистыми веществами, тем не менее ряд фракций имел столь близкие показатели к константам для чистых соединений, что это позволило отождествить их. Константы для одноосновных жирных кислот и показатели фракций, полученные экспериментально, приведены в таблице 4.

Нелетучие с паром, растворимые в воде кислоты после отделения от нерастворимых в воде, содержащих карбонил кислот, упаривались и после отделения щавелевой кислоты подвергались фракционной экстракции эфиром. Перекристаллизацией и сублимацией было получено шесть фракций кристаллов с более узкими границами плавления. Полученные количества были невелики и поэтому, кроме определения температуры плавления, эквивалента нейтрализации и, для некоторых фракций, элементарного анализа, не удалось сделать других определений.

На последующих этапах работы для разделения кислот была применена распределительная хроматография^(12, 16-18), что дало возможность провести разделение с меньшими потерями и с большей тщательностью. В результате хроматографического разделения удалось дополнительно установить три последние более высокомолекулярные двухосновные кислоты. Полученные результаты и литературные данные для соответствующих индивидуальных соединений приведены в таблице 5.

В последующих опытах окисления керогена было применено разделение кислот в виде бариевых солей. Это позволило смягчить условия выделения всех кислот и разделить нерастворимые в воде и кислой среде кислоты на две фракции, соли которых растворимы и нерастворимы в воде. Последние частично разлагались при подкислении 5% HCl (II фракция).

Затем была применена обработка 10% H₂SO₄. По трудности разложения солей при этой обработке были получены еще две фракции (III и IV).

Краткая характеристика этих продуктов приведена в таблице 6.

Из приведенных в таблице 6 элементарных анализов следует, что полученные продукты окисления более сложного состава. Подобно керогену они содержат азот и серу. По отношению углерода к водороду можно полагать о наличии в их составе нафтенового кольца. Положительная реакция по Бенедикту⁽¹³⁾ и восстановление аммиачного раствора окиси серебра (фракциями II—IV), вероятно, объясняются наличием наряду с карбоксилем и альдегидной группы.

Обобщая полученные экспериментальные данные, можно сделать следующие заключения.

Таблица 4

Летучие кислоты, растворимые и нерастворимые в воде, полученные при окислении керогена кукурбита перманганатом калия в щелочной среде

Литературные данные (12)			Экспериментальные показатели фракций летучих кислот, полученных из керогена кукурбита				
Наименование кислот	Температура кипения в °C	Коэффициент рефракции	Молекулярный вес	№ фракции	Пределы кипения в °C	Коэффициент рефракции	Молекулярный вес (по эквиваленту нейтрализации)
Пропионовая кислота	141	1,3859	74	IV	130—150	1,3879	76
Н-масляная кислота	162	1,39906	88	V	150—170	1,4030	100
Н-валериановая кислота	186,3	1,4070	102	III	171(741 · 5 мм Hg)*	1,4068	101,2
Н-капроновая кислота	205	1,4163	106	IV	193 ·	1,4170	—
Н-энантовая кислота	225	1,4222	130	V	207 ·	1,4225	127,6
Н-каприловая кислота	237	1,4285	144	VI	223 ·	1,4300	145

* Температура кипения определялась капиллярным способом, поэтому является только ориентировочной.

Двухосновные кислоты, полученные при окислении керогена кукурита KMnO_4 в щелочной среде

Литературные данные (12)				Экспериментально полученные показатели						
Наименование кислоты	Температура плавления в °C	Молекулярный вес	Элементарный состав		№ фракции кристаллов	Температура плавления в °C	Эквивалентнейтрализации	Молек. вес по коэффц. нейтрализации	Элементарный состав	
			C в %	H в %					C в %	H в %
Шавелевая кислота	189	90	26,67	2,24	IX	187—188	45,1	—90,2	26,34	2,20
Янтарная кислота	187	118	40,65	5,08	V	185 - 187	59,2	118,4	41,2	5,13
Ангидрид янтарной кислоты	119,1—119,3	100	48,0	4,0	I	118,8—119,1	—	99,8*	47,9	4,05
Глутаровая кислота	97,0	132	45,5	6,06	II	93—94	67,0	134,0	45,6	6,36
Адипиновая кислота	148—151	146	49,3	6,85	VI	143—147	72,2	144,4	48,4	6,85
Пимелиновая кислота	104—105	160	52,6	7,3	—	101—103,5	80,8	161,6	53,2	7,58
Пробковая кислота	144(139—141)	174	55,1	8,05	—	141—142	87,8	175,6	54,9	8,16
Азелаиновая кислота	106,5	188	57,5	8,52	—	106—107	95,0	190,0	58,2	8,65

* Молекулярный вес определен криоскопическим способом (бензол).

Таблица 6

Характеристика нелетучих с водяным паром кислот, нерастворимых
в воде и кислой среде

Кислоты	№ фрак- ции	C %	H %	N %	S %	O (по раз- ности) %	Коэффици- ент нейтра- лизации	Реакция по Бенедикту и на сере- бряное зеркало
Кислоты, выделенные из растворимых ба- риевых солей	I	61,1	8,24	0,26	0,82	29,58	149	Отрица- тельная
Кислоты, выделенные из нерастворимых бариевых солей	II	63,2	8,50	0,28	0,87	27,15	204	Положи- тельная
	III	67,7	8,98	0,29	0,61	22,42	232	"
	IV	67,2	8,86	0,33	0,75	22,86	221	"

1. Метод окисления перманганатом калия в щелочной среде представляет интерес для изучения состава и строения керогена кукурсита.

2. Методика окисления, разработанная Бонем и его сотрудниками для изучения углей, является слишком жесткой, в результате чего почти все промежуточные продукты окисления керогена кукурсита разрушаются до конечных продуктов: щавелевой кислоты, двуокиси углерода и воды; поэтому метод Бона не представляет интереса для познания химического состава керогена.

3. Видоизменение условий окисления керогена кукурсита перманганатом калия в щелочной среде позволило получить растворимые продукты окислительной деструкции, представляющие интерес для познания органического вещества кукурсита.

4. Скорость окисления как самого керогена, так и продуктов окислительной деструкции зависит от температуры и времени. Чем выше температура, тем меньше получается промежуточных продуктов окисления (исследовано в пределах 30—100°); таким же образом влияет и продолжительность реакции.

5. При окислении перманганатом калия в щелочной среде кероген кукурсита полностью переходит в растворимые и газообразные продукты, причем остановка процесса на различных степенях окисления керогена (вплоть до 92%) дает неокисленные остатки, элементарный состав которых принципиально не отличается от взятого на окисление керогена.

6. Частичное окисление керогена кукурсита при температуре 50°, при соотношении KMnO_4 к керогену 4:1 (в округленных величинах) дает 15% двуокиси углерода, 1% летучих с водяным паром кислот, 10% щавелевой кислоты и 22% нелетучих кислот выше щавелевой.

7. Исчерпывающее окисление керогена кукурсита не дает бензол-карбоновых кислот. Конечными продуктами окисления его являются щавелевая кислота, уксусная кислота и двуокись углерода.

8. В летучих с водяным паром продуктах частичного окисления установлены кислоты:

пропионовая	($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)
Н-масляная	($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)
Н-валериановая	($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$)
Н-капроновая	($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$)
Н-энантовая	($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$)
Н-каприловая	($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$)

9. В нелетучих с водяным паром, растворимых в воде продуктах частичного окисления установлены кислоты:

щавелевая	($C_2H_2O_4$)
янтарная	($C_4H_6O_4$)
глутаровая	($C_5H_8O_4$)
адипиновая	($C_6H_{10}O_4$)
пимелиновая	($C_7H_{12}O_4$)
пробковая	($C_8H_{14}O_4$)
азелаиновая	($C_9H_{16}O_4$)

10. Промежуточные продукты окисления, нелетучие с водяным паром и нерастворимые в воде и кислой среде, содержат наряду с углеродом, водородом и кислородом серу и азот. По результатам элементарного анализа, средний состав этих соединений ближе всего соответствует эмпирическим формулам производных циклопарафинов с боковыми цепями.

11. Для познания химического состава кукурсита представляет интерес наблюдаемая аналогия в строении продуктов окислительной деструкции и кислот термической переработки кукурсита, установленных и идентифицированных в сланцевом дегте туннельных печей Р. Г. Вальдеком (1) (выделены кислоты нормального строения от пропионовой до миристиновой включительно и установлено наличие кислот нафтенowego ряда).

12. Результаты исследования химического состава керогена кукурсита методом частичного окисления перманганатом калия в щелочной среде дали фактический материал для первого вывода о природе органической части кукурсита как поликонденсата производных жирного и нафтенowego ряда.

13. Особый интерес представляет специальное исследование промежуточных продуктов окисления керогена кукурсита, азот и серу содержащих кислот; изучение строения их позволит подойти к выяснению структуры органического вещества кукурсита.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность члену-корреспонденту Академии наук Эстонской ССР А. Ф. Добрянскому за ценные консультации в ходе исследования.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступило
27 XII 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Вальдек, О насыщенных нормальных кислотах жирного ряда в легких фракциях сланцевой смолы туннельных печей комбината «Кивинли» ЭССР, Автореферат кандидатской диссертации, 1950.
2. А. В. Виноградов, Е. А. Бойченко, Пектины в древних породах, Рефераты научно-исследовательских работ ОХН Академии Наук СССР за 1944.
3. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Гостоптехиздат, 1947.
4. А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, Гостоптехиздат, 1948, стр. 381—422.
5. М. Д. Залесский, О морском сапропеле силурийского возраста, образованном синезеленой водорослью, Изв. Имп. Акад. Наук, серия VI, т. XI, I—II, ч. I, 1917, стр. 3.
6. В. И. Касаточкин, Некоторые вопросы исследования тонкой структуры ископаемых углей, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 1951, стр. 1321.
7. П. К. Когерман, Окисление сланцев как метод исследования химической природы керогена, Изв. АН Эстонской ССР, № 1, 1952, стр. 108.
8. В. Л. Кретович, Т. В. Дроздова и И. С. Петрова, Разделение и количественное определение летучих жирных кислот, ДАН, т. 80, № 3, 1951, стр. 401.

9. В. А. Ланин, М. В. Пронина, Об органическом веществе горючих сланцев, Изв. АН СССР, ОТИ, № 10—11, 1944.
10. Н. А. Орлов, Об абиогеном синтезе углеводов, Ученые записки Саратовского гос. университета, серия А, В, I, 1936, стр. 3.
11. Н. М. Страхов, Основы исторической геологии, ч. I, Госгеолиздат, 1948, стр. 209—225.
12. И. Хейльброн и Г. М. Бендери, Словарь органических соединений, т. I—III, 1949.
13. Р. Шрайнер и Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, «ИЛ», 1950.
14. W. A. Bone, L. G. B. Parsons, R. H. Sapiro and C. M. Groocock, Researches on the Chemistry of Coal, VIII, Proc. Roy. Soc. A. Vol. 148, No 865, 1935, pp. 492—522.
15. A. L. Down and G. W. Himus, A Preliminary Study of the Chemical Constitution of Kerogen, I, Inst. Petrol. Vol. 27, 1941, pp. 426—445.
16. C. Norman, Geraldine B. Hill Corcoran, Analytical Chemistry, No 3, 1952.
17. L. L. Ramsey and W. I. Patterson, Separation and Determination of the Straight-Chain Saturated Fatty Acids C_3 to C_{10} , Association of Official Agricultural Chemists, Vol. 31, No 1, 1948, p. 139.
18. L. L. Ramsey and W. I. Patterson, Separation of the Saturated Chain Fatty Acids C_{11} to C_{19} , Association of Official Agricultural Chemists, Vol. 31, No 2, 1948, pp. 441—452.
19. R. B. Randall, M. Benger and C. M. Groocock, Researches on the Chemistry of Coal, Proc. Roy. Soc. A. Vol. 165, No 992, 1938, pp. 432—452.