

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА *

А. С. ФОМИНА,

кандидат технических наук

Л. Я. ПОБУЛЬ

Уменьшение времени пребывания продуктов деструкции керогена кукерских сланцев в среде щелочного перманганата калия приводит к увеличению выхода органических растворимых продуктов (⁴). При этом изменяются и выходы отдельных групп кислых продуктов — увеличивается выход гетероатомных кислот и снижается выход двух- и одноосновных кислот. Эти результаты выявили возможность изучения хода окислительной деструкции керогена кукерских сланцев в условиях окисления щелочным перманганатом. На одном и том же исходном сырье были проведены три серии опытов многоступенчатого окисления и два опыта непрерывного окисления длительностью 20 и 35 часов. В период проведения экспериментов в печати появилась работа Робинсона и сотрудников (⁶), которые к окислению керогена сланцев формации Грин-Ривер (Колорадо) щелочным перманганатом калия фактически также применили многоступенчатый метод, хотя и несколько отличающийся по способу осуществления от метода, примененного в настоящей работе. Подробнее результаты Робинсона и его сотрудников будут разобраны ниже.

Способ многоступенчатого окисления, использованный в настоящем исследовании, заключался в том, что окислительная деструкция керогена перманганатом калия производилась в течение заданного времени, после чего растворимые калиевые соли продуктов деструкции керогена отделялись от неокисленного остатка — двуокиси марганца и твердой минеральной части. Остаток суспензировался в свежем 0,5% растворе КОН, и окисление повторялось в заданных условиях. Длительность одной ступени окисления легко регулировалась дачей небольших порций кристаллического окислителя (3—5 г). Проведению подобных опытов благоприятствует гетерогенность среды: недеструктированный кероген — твердая фаза, а продукты его окислительного распада — жидкие (водный раствор калиевых солей). Температурные условия окислительной деструкции была те же, что и при частичном окислении (50°).

* Сообщение четвертое. (Многоступенчатое окисление.)

В качестве исходного сырья был использован, как и ранее, концентрат керогена сланца пласта «В». Концентрация органического вещества сланца производилась сепарированием в лабораторной центрифуге суспензии порошка сланца в водном растворе поваренной соли с уд. вес. 1,18. Остатки карбоната кальция удалялись обработкой концентрата 3% раствором HCl (на холоду). Для окисления бралась навеска концентрата, эквивалентная 100 г углерода. Длительность одной ступени в сериях многоступенчатой окислительной деструкции была в среднем, соответственно, 0,2; 0,57 и 2,5 часа. В серии опытов со средней продолжительностью одной ступени 0,2 часа окисление было проведено в 20 ступеней; общее время окисления 4 часа 2 минуты. При этом деструктировалось 33,5% исходного углерода. Расход кислорода на 1 г окисленного углерода составил 0,52 г. В следующей серии опытов (длительность одной ступени в среднем 0,57 часа) окисление было проведено в 101 ступень; общая длительность окисления 57,2 часа. При этом деструктировалось 76,2% исходного углерода. Расход кислорода составил 0,47 г на 1 г деструктированного углерода керогена, т. е. величина расхода кислорода того же порядка, что и в первой серии. В третьей серии опытов (длительность одной ступени 2,5 часа) окисление было проведено в 29 ступеней; общая длительность окисления 72,1 часа. Деструкции подверглось 84,3% исходного углерода. Расход кислорода на 1 г окисленного углерода составил уже 0,7 г.

В опыте непрерывного окисления длительностью 20 часов в растворимые органические соединения перешло 55,7% исходного углерода. Расход кислорода на один грамм окисленного углерода составил 1,1 г. В опыте длительностью 35 часов деструктировалось 62% углерода керогена. Расход кислорода составил 1,13 г на 1 г окисленного углерода.

После окончания каждой серии опытов неокисленный кероген промывался и отделялся от двуокиси марганца, растворением последней щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты. После этого остаток снова промывался до нейтральной реакции, высушивался в вакууме до постоянного веса и затем подвергался анализу на содержание золы и элементарный состав. Щелочные растворы органических кислот подвергались разделению на 5 групп. Раствор калиевых солей обрабатывался насыщенным водным раствором хлористого бария; при этом происходило разделение продуктов на две группы. Твердые гетероатомные кислоты и щавелевая кислота выпадали в виде нерастворимых бариевых солей, а вязкие гетероатомные кислоты, гомологи щавелевой кислоты и летучие кислоты получались в виде растворимых солей. После этого грубого деления на две группы производилось последующее разделение каждой группы в отдельности.

Раствор солей концентрировался в вакууме до небольшого объема, затем подкислялся 20% серной кислотой. При этом из раствора выделялись нерастворимые в кислой водной среде вязкие гетероатомные кислоты и нерастворимые в воде летучие с паром одноосновные насыщенные кислоты. Раствор обрабатывался паром для выделения летучих кислот, и после охлаждения удалялись нерастворимые вязкие гетероатомные кислоты. Последние после соответствующей промывки от минеральной кислотности и растворимых органических кислот высушивались в вакууме до постоянного веса и подвергались анализу. Смесь растворимых двух- и одноосновных насыщенных кислот подвергалась концентрированию в вакууме (при частичной нейтрализации минеральной кислотности). Двухосновные кислоты нейтрализовались калиевой щелочью и упаривались

досуха. Затем соли подкислялись, и органические кислоты извлекались эфиром. После отгонки растворителя и высушивания в вакуум-эксикаторе смесь двухосновных кислот подвергалась элементарному анализу. Летучие с паром кислоты в настоящем разделе исследования не выделялись, а количество их устанавливалось титрованием отгона. Расчет производился на масляную кислоту, так как в составе этих кислот преобладают гомологи уксусной кислоты, вплоть до C_8 . Таким образом, из группы растворимых солей было выделено три типа кислот: 1) летучие с паром жирные кислоты, 2) двухосновные кислоты с примесью вязких эфирокислот и 3) более сложные вязкие гетероатомные кислоты.

Нерастворимые бариевые соли обрабатывались при комнатной температуре 20% HCl для выделения из них щавелевой кислоты. Водный раствор щавелевой кислоты отделялся от твердых солей (вместе с промывными водами от бариевых солей гетероатомных кислот) и нейтрализовался аммиаком. Соль щавелевой кислоты отделялась фильтрованием и после промывания снова растворялась в 20% серной кислоте. Щавелевая кислота устанавливалась титрованием раствора 0,1 марганцевокислым калием. И, наконец, твердые гетероатомные кислоты были выделены разложением бариевых солей 20% серной кислотой при кипячении. Выход всех групп определялся по углероду на окисленный углерод керогена. Полученные результаты многоступенчатого и непрерывного окисления сведены в таблицах 1 и 2.

Данные таблиц подтверждают сделанный ранее вывод о том, что удлинение времени взаимодействия продуктов распада керогена с окислителем приводит к углублению расщепления растворимых продуктов, вплоть до полного окисления их до двуокиси углерода. Наоборот, уменьшение времени контакта их с окислителем приводит к увеличению выхода органических продуктов с одновременным повышением деструкции самого керогена, вследствие чего картина состава получающихся продуктов изменяется.

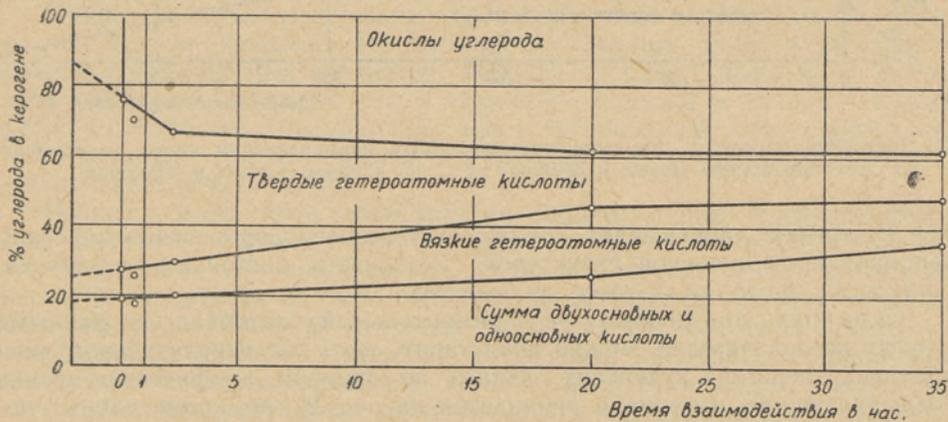
Из данных таблицы 1 видно, что с уменьшением времени взаимодействия увеличивается выход высших твердых гетероатомных кислот и уменьшается выход двухосновных кислот. На определенном этапе превращений заметно нарастает выход промежуточных вязких гетероатомных кислот. Характерная картина выявляется при сравнении выходов твердых гетероатомных и двухосновных кислот в опытах многоступенчатого окисления с длительностью одной ступени 0,2 часа и непрерывного окисления в течение 35 часов. В первом случае количество твердых гетероатомных кислот составляет 65% от суммы органических кислот, а количество двухосновных кислот — только 11%. Во втором случае количество гетероатомных кислот составляет уже всего 21% от общего выхода органических продуктов, а выход двухосновных кислот поднимается до 39%.

Анализируя приведенный экспериментальный материал, можно прийти к выводу, что с уменьшением времени взаимодействия продуктов распада керогена с окислителем до бесконечно малого периода можно было бы получить подавляющее количество углерода керогена в виде органических соединений. При этом продуктами этого первичного распада были бы главным образом сложные осколки его в виде твердых гетероатомных кислот. Наоборот, с увеличением времени взаимодействия с окислителем первичные продукты деструкции керогена расщепляются на промежуточные вязкие и низшие двух- и одноосновные насыщенные кислоты, с одновременным отщеплением части углерода в виде окислов, главным образом двуокиси углерода. Этот вывод становится более наглядным при графическом анализе полученных результатов (рис. 1).

Некоторые показатели многоступенчатого и непрерывного окислений кукурсита щелочным перманганатом калия

Показатели	Многоступенчатое окисление			Непрерывное окисление	
	Длительность одной ступени 0,2 час.	Длительность одной ступени 0,57 час.	Длительность одной ступени 2,5 час.	Длительность окисления 20 час.	Длительность окисления 35 час.
Количество ступеней окисления	20	101	29	1	1
Общая затрата времени на окисление в часах	4	57,2	72,1	20,0	35,0
Расход кислорода в г на 1 г окисленного углерода	0,51	0,47	0,71	1,1	1,13
Перешло в растворимые продукты углерода керогена в %	33,5	76,2	84,3	55,7	62,0

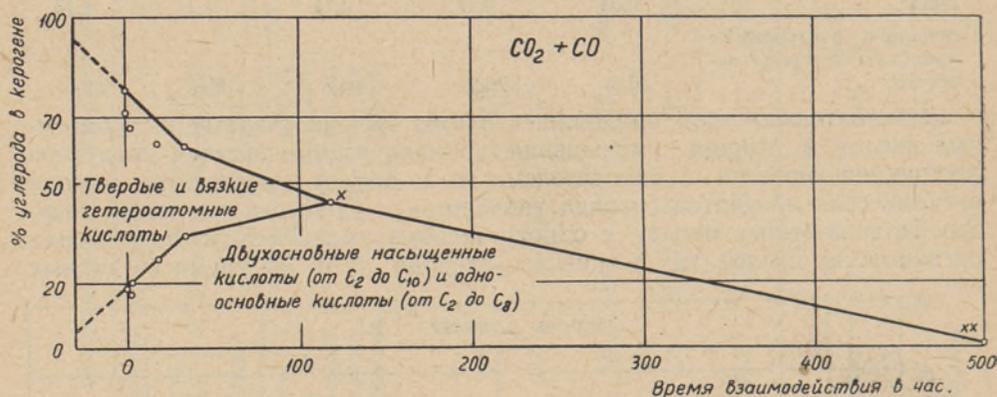
Действительно, если продолжить линию выхода твердых гетероатомных кислот в сторону уменьшения времени взаимодействия продуктов деструкции керогена с окислителем, то с общим увеличением выхода органических продуктов распада увеличится и удельный вес самих твердых гетероатомных кислот, с одновременным уменьшением как низших органических кислот, так и окислов углерода. В то же время из данных



1. Ход окислительной деструкции керогена кукурсита с перманганатом калия до низших растворимых продуктов и окислов углерода.

рис. 1 следует, что в испытанном интервале окисления, от 0,2 до 35 часов, происходит распад твердых гетероатомных кислот и образование за счет этого остальных продуктов окислительного расщепления. Если мы проведем прямые между ординатами в точках, соответствующих 27 и 49% содержанию углерода, то увидим, что твердые гетероатомные кислоты распадаются на вязкие гетероатомные кислоты и частично на более простые насыщенные кислоты при одновременном отщеплении углерода в виде окислов. Прямые, соединяющие ординаты в точках, соответствующих 19 и 27% углерода, показывают, что вязкие гетероатомные кислоты расщепляются до двух- и одноосновных кислот, очевидно, также с выделением части углерода в виде окислов.

Таким образом, ход окислительной деструкции керогена перманганатом калия в щелочной среде представляется в виде первоначального распада его на сложные по составу (С, Н, N, S, и О) единицы, при отщеплении небольшой части углерода в виде низших одноосновных кислот, щавелевой кислоты и ее гомологов и окислов. Получающиеся гетероатомные кислоты оказываются менее стабильными в отношении к окислителю, чем исходный кероген, и поэтому кислород взаимодействует главным образом с ними. При этом более лабильная часть углерода окисляется вплоть до углекислоты, а метиленовые звенья выделяются в виде двух- и одноосновных насыщенных кислот. Однако двух- и одноосновные насыщенные кислоты тоже легко подвергаются окислительной деструкции щелочным перманганатом. Окисляясь, они постепенно теряют углерод в виде CO_2 до полного превращения органического материала в воду и двуокись углерода. Как уже было доложено в первом сообщении⁽²⁾, судя по элементарному составу неокисленных остатков (в условиях окислительной деструкции перманганатом калия), керо-



2. Деструкция керогена при окислении щелочным перманганатом калия во времени. x — по данным Дауна и Химуса; xx — по данным Ланина и Прониной.

ген кукерских сланцев ведет себя как высокомолекулярное вещество с унифицированной основной структурой. Результаты настоящего исследования также приводят к этому заключению.

Суммируя полученный экспериментальный материал с данными других исследователей, можно представить весь ход окислительного расщепления керогена кукерских сланцев во времени. Графическая сводка вышеуказанного материала приводится на рис. 2, где, кроме данных настоящего исследования, использованы результаты 115-часового опыта окисления Дауна и Химуса⁽⁵⁾ и 500-часового опыта окисления Ланина и Прониной⁽¹⁾.

Из сводных данных следует, что как только структура макромолекул керогена претерпела первичное окисление, последующая ее деструкция в направлении упрощения состава протекает сравнительно интенсивно и с непрерывным отщеплением углерода в виде окислов вплоть до полного превращения углерода керогена в CO_2 . Структур, устойчивых против воздействия окислителя, не получается вообще.

Представляет интерес сравнить поведение керогена кукерских сланцев при окислительной деструкции щелочным перманганатом калия с поведением керогена сланцев формации Грин-Ривер (Колорадо). Как уже указывалось, Робинзон и сотрудники⁽⁶⁾ изучали химическую природу керогена вышеуказанных сланцев методом окисления перманганатом ка-

лия в щелочном растворе. По данным Прайена (7), эти сланцы относятся к озерным образованиям третичного периода, т. е. к геологически сравнительно молодым ископаемым. Исследования проводились на образце сланца формации Грин-Ривер, из шахты Горного бюро, близ Райфла. Исходный материал имел следующую характеристику:

	А в %	Кероген в %	Выход смоли в %	Элементарный состав в %					
				С	Н	N	S	O ^a	C/H
Сланец	56,6 ^a	43,4 ^b	28,1	76,34	10,15	2,58	1,34	9,50 ^c	7,53
Концентрат керогена	28,4	71,6	47,5	76,21	10,04	2,54	1,41	9,80	7,59

a По разности.

b Сумма органического углерода, водорода, азота, серы и кислорода.

c Средняя величина содержания кислорода в колорадском сланце.

По Прайену, состав золы колорадских сланцев этого района следующий (в процентах):

Сланец	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃
Райфл, Колорадо	48,4	19,2	16,6	7,1	6,1	4,6

Прайен приводит материалы, характеризующие и минеральную часть сланца. Так он указывает, что кремний и алюминий представлены в виде кварца и растворимых силикатов, железо — в виде сульфатов и окиси, натрий и калий — алюминатов и силикатов, кальций и магний — карбонатов и сульфатов. Азот находится как в органической, так и неорганической составной. Кроме того, имеется фосфор в виде трикальцийфосфата, в количестве от 0,15 до 3%.

Робинзон и его сотрудники провели исчерпывающее окисление керогена в течение 100 часов при температуре 85—90° и окисление по балансу углерода методом Бона (8). В обоих случаях бензолкарбоновых кислот в продуктах не было обнаружено. В опыте по балансу углерода было получено 98—99% двуокиси углерода, 1% или менее нелетучих «нечапельевых кислот». Остальная часть была представлена щавелевой и летучими с паром кислотами. Из этих данных следовало, что результаты окисления, получаемые методом Бона и в близких к нему условиях, ничего не могут дать для познания природы керогена колорадского сланца.

С целью создания более мягких условий окислительной деструкции, Робинзон и сотрудники применили (как и в настоящем исследовании) метод многоступенчатого окисления, правда несколько отличающийся по способу осуществления от использованного авторами настоящей работы. В работе Робинзона и сотрудников длительность одной ступени определялась временем раскисления одновременно задаваемых 100 г KMnO₄ (при навеске керогена в количестве, эквивалентном 100 г углерода) при 85—90°. Для полной деструкции керогена до растворимых в щелочи продуктов потребовалось 8 ступеней, с общей длительностью окисления 11 часов. Длительность отдельных ступеней в течение процесса окисления менялась. Так, первая порция KMnO₄ восстановилась за 5 минут, а восьмая за 300 минут. После каждой ступени в растворимых

продуктах определялся выход углерода в виде CO_2 , летучих с паром кислот, щавелевой кислоты, растворимых и нерастворимых в солянокислом растворе кислот.

Хотя примененные авторами условия многоступенчатого окисления еще сравнительно жесткие, тем не менее для керогена сланцев Грин-Ривер они дали поразительные результаты. Вместо 98—99% двуокиси углерода, полученных при непрерывном окислении, образовалось только 17,3%. Органические продукты окисления были представлены следующими группами: летучие с паром кислоты в количестве 1,6%, щавелевая кислота — 3,7%, растворимые в солянокислой среде кислоты выше щавелевой — 37% и нерастворимые в солянокислой среде — 40,4%. За исключением первой ступени (4,2%), двуокись углерода получалась в количестве меньшем, чем 2%. Выход щавелевой кислоты в отдельных ступенях колебался в пределах 0,5%. Несмотря на такой высокий выход органических продуктов деструкции керогена, бензолкарбоновых кислот не было обнаружено. Высшие продукты деструкции (смолистого вида кислоты), вследствие их нерастворимости в кислой среде, были авторами названы «регенерированными гуминовыми кислотами», хотя по элементарному составу, как будет видно ниже, они ничего не имеют общего с веществами, именуемыми гуминовыми кислотами.

Робинзон и сотрудники приходят к заключению, что кероген сланцев Грин-Ривер подобен керогену кукерсита. С этим заключением можно согласиться только в отношении того, что при окислительной деструкции перманганатом калия в щелочной среде кероген этих сланцев не дает бензолкарбоновых кислот. Или, иначе говоря, в обоих высокомолекулярных веществах этих ископаемых нет конденсированных ароматических структур, способных сопротивляться воздействию указанного окислителя или способных давать бензолкарбоновые кислоты. Но кроме этих структур, имеется много других, в особенности, если приходится иметь дело с макромолекулярными полимерными веществами. Во всяком случае, трудно представить подобными два керогена, которые образовались в разных физико-химических условиях и дальнейший метаморфизм материнского вещества которых протекал в различных минеральных средах. Вещество керогена сланцев Грин-Ривер указывает на более высокое содержание водорода и в особенности азота. Если в керогене кукерских сланцев отношение C/N минимально порядка 190, то в керогене сланцев Грин-Ривер оно составляет всего около 30. Также и при взаимодействии с щелочным перманганатом калия они ведут себя различно. Кероген сланцев Грин-Ривер взаимодействует с окислителем энергичнее, а продукты его деструкции, хотя и способны также деструктироваться до полного сгорания, относительно устойчивее продуктов деструкции керогена кукерских сланцев. Повидимому, азот в структуре макромолекул керогена сланцев Грин-Ривер играет заметную роль, так как один грамм-атом азота приходится на 500—600 г керогена, в то время как в кукерских сланцах один грамм-атом азота приходится на 5000—6000 г керогена.

Некоторые суждения можно высказать об этих сланцах и по продуктам окислительной деструкции. Правда, сложность структуры высших продуктов деструкции не дает возможности по элементарному составу делать далеко идущие выводы, к тому же Робинзон и его сотрудники применили слишком упрощенный способ деления этих продуктов — на растворимые в эфире соединения и на соединения, нерастворимые в эфире, но растворимые в спирте. Это могло привести к искажениям. Так, например, в продуктах деструкции, растворимых в кислой среде, наряду со сложными соединениями могли быть и насыщенные двухосновные кислоты, которые по растворимости попали в общую смесь, и тем самым

средний элементарный состав высших некристаллизующихся продуктов мог оказаться искаженным. Кроме того, для разделения кислых продуктов авторы применяли экстракцию этиловым спиртом, а это могло привести к частичной этерификации карбоксильных групп (в условиях работы с гетероатомными кислотами из керогена кукерских сланцев это было установлено), что также могло привести к некоторым искажениям элементарного состава и к снижению отношения С/Н. Несмотря на вышеуказанное, сравнение все же представляет интерес. В таблице 3 приведены характеристика «регенерированных гуминовых кислот» из сланцев Грин-Ривер по материалам статьи Робинзона и сотрудников и характеристика гетероатомных кислот из кукерских сланцев.

Из данных таблицы 3 следует, что $\frac{2}{3}$ углерода керогена сланцев Грин-Ривер представлено в виде соединений, в составе которых азот играет заметную роль. Порядок отношения углерода к азоту, свойственный исходным сланцам, сохраняется и в сложных продуктах окислительной деструкции как кукерских сланцев, так и сланцев Грин-Ривер.

Далее, если допустить, что средние молекулярные веса твердых и вязких «регенерированных гуминовых кислот» того же порядка, что и для подобных продуктов из кукерских сланцев, то, судя по элементарному составу, фракция вязких растворимых в спирте и нерастворимых в эфире кислот должна существенно отличаться по природе от вязких промежуточных кислот из кукерских сланцев. В то же время количество этой фракции представляет почти $\frac{1}{3}$ углерода керогена. Судя по средним элементарным составам сложных продуктов окислительной деструкции керогена сланцев Грин-Ривер, можно высказать предположение, что в макромолекулярном веществе этого керогена азот не локализован в какой-то отдельной части, а свойственен всему керогену в целом, то есть вторым общим признаком этих сланцев может быть унификация основной структуры, хотя, повидимому, они построены из разных производных, может быть и алифатических углеводородов.

Недостаточность экспериментальных данных о химической природе гетероатомных кислотных продуктов пока еще не дает возможности разобраться в их структуре до конца. Однако данные, приведенные по гетероатомным кислотам из керогена кукерских сланцев, позволяют несколько расширить представления о природе этих продуктов. Именно, исходя из величин средних молекулярных весов, кислотных и эфирных эквивалентов твердых и вязких гетероатомных кислот, можно до некоторой степени развернуть средние эмпирические формулы. Несомненно, что это не будут точные величины, но представление о природе кислот они должны дать. Так, исходя из вышеуказанных показателей, средние эмпирические формулы кислот в многоступенчатом опыте (0,57 часа) могут быть представлены в следующем виде:

а) многоступенчатое окисление (длительность одной ступени 0,57 часа): твердые кислоты — $C_{66}H_{111}(COO)_2(COOH)_5$ и $C_{49}H_{83}(COO)_2(COOH)_4$; вязкие кислоты — $C_{17}H_{31}(COO)(COOH)_2$;

б) одноступенчатое окисление (20 часов): твердые кислоты — $C_{41}H_{69}(COO)(COOH)_4$; вязкие кислоты — $C_{12}H_{23}(COO)(COOH)_2$.

Зная, сколько водородных атомов замещает сложноэфирная группа и карбонил карбоксильной группировки, можно приравнять эти эмпирические формулы к углеводородным структурам.

Порядок получающихся величин указывает на насыщенные соединения. Видимость ненасыщенности кислотных продуктов создается за счет качества кислородных функциональных групп. Правдоподобность этого заключения подтверждается следующими положениями. Иодные и бромные числа этих кислот очень низки. Для твердых гетероатомных ки-

Таблица 3
Характеристика гетероатомных кислот из керогенов кукерских сланцев и колорадских сланцев (Грин-Ривер)¹

Гетероатомные кислоты	Элементарный состав в %					Отношение C/H	Средний молек. вес ²	Кислотный эквивалент	Эфирный эквивалент	Средняя эмпирическая формула
	C	H	N	S	O по разн.					
Из керогена кукерских сланцев										
Твердые гетероатомные кислоты ³	67,7	8,9			23,4 ⁶	7,6	1300	243	833	C ₇₃ H ₁₁₆ O ₁₉
То же	65,6	8,7			25,7 ⁶	7,5	1000	236	710	C ₅₅ H ₈₇ O ₁₆
Вязкие кислоты	63,0	8,6	0,3 ⁵	0,9 ⁴	28,4 ⁶	7,3	380	187	455	C ₂₀ H ₃₃ O ₇
Твердые гетероатомные кислоты ⁴	65,6	8,6	0,3 ⁵	0,6 ⁴	24,6	7,6	850	244	770	C ₄₆ H ₇₃ O ₁₄
Вязкие "	59,4	8,2	0,3 ⁵	0,6 ⁴	31,5	7,2	300	152	606	C ₁₅ H ₂₅ O ₆
Из керогена сланцев Грин-Ривер (Колорадо)										
Полутвердые кислоты, растворимые в эфире (3,8% от углерода керогена)	70,56	10,32	0,72	0,51	17,89	6,8	—	—	—	—
Твердые кислоты, растворимые в спирте, нерастворимые в эфире (36,6% от углерода керогена)	67,54	9,17	1,86	0,84	20,59	7,4	—	—	—	—
Вязкие кислоты, растворимые в эфире (6,6% от углерода керогена)	57,44	7,87	0,37	0,35	33,97	7,3	—	—	—	—
Вязкие кислоты, растворимые в спирте, нерастворимые в эфире (30,4% от углерода керогена)	60,81	6,78	2,12	1,91	28,38	9,0(8,97)	—	—	—	—

¹ По данным статьи Робинсона и сотрудников.

² Криоскопическим способом в диоксане.

³ Из опыта многоступенчатого окисления при длительности одной ступени до 0,57 часа.

⁴ Из опыта одноступенчатого окисления длительностью 20 часов.

⁵ Средние величины для этих групп кислот.

⁶ Сумма N, S и O.

слот приходится примерно одна двойная связь на молекулу. Принимая во внимание многофункциональность этих соединений, можно думать, что галоиды в небольшом количестве реагируют и не по двойным связям. Ступенчатое окисление показало, что при последующей деструкции гетероатомные кислоты распадаются на насыщенные двухосновные кислоты, вязкие эфирыкислоты и в небольшом количестве летучие с паром жирные кислоты. (Дальнейшие исследования по гетероатомным кислотам продолжаются.) Исходя из представлений о гетероатомных кислотах и хода окислительной деструкции керогена в целом, можно прийти к заключению, что, по видимому, кажущаяся ненасыщенность вещества керогена создается в значительной мере за счет гетероатомов, главным образом кислорода.

Заключение

Проведенная многоступенчатая окислительная деструкция керогена кукуерских сланцев перманганатом калия в щелочной среде, в дополнение к ранее опубликованным экспериментам по его частичной окислительной деструкции (2, 3, 4), позволяет высказать ряд соображений о химической природе этого ископаемого и о применимости данной методики окислительной деструкции к познанию химической природы других твердых горючих ископаемых. Сочетание многоступенчатого окисления с непрерывным окислением позволило показать ход окислительной деструкции керогена, заключающийся в первичной деструкции макромолекулярного вещества на сложные гетероатомные осколки (С, Н, О, S, N) с молекулярным весом > 1000 . Макромолекулярное вещество керогена относительно более устойчиво в сравнении с продуктами его деструкции. Вследствие этого последние легче взаимодействуют с окислителем и подвергаются последующему расщеплению на насыщенные двухосновные кислоты, эфирыкислоты, одноосновные жирные кислоты и окислы углерода (главным образом CO_2). Поэтому к моменту полной деструкции керогена до растворимых соединений (в условиях пребывания последних в окислительной среде) они успевают деструктироваться почти полностью до CO_2 .

Физико-химические константы твердых и вязких гетероатомных кислот показывают, что они являются эфирыкислотами, возможно, типа эстолидов или других подобных им соединений. Видимость ненасыщенности углеводородного скелета этих соединений создается за счет качества кислородных функциональных групп. На основании этого можно считать, что и в макромолекулярном веществе керогена кажущаяся ненасыщенность также определяется в значительной мере качеством функциональных групп гетероатомов, главным образом кислорода.

Окислительная деструкция перманганатом калия в щелочной среде, как один из методов познания химической природы органических соединений неуставленного строения, много дала и для познания химической природы столь сложных органических веществ, как горючие ископаемые гумусового ряда (Бон и его школа). Однако способ окисления, разработанный школой Бона, дает положительные результаты только для определенной части ароматических структур, в результате окислительной деструкции которых получают устойчивые к воздействию окислителя бензолкарбоновые кислоты. Столь жесткие условия окисления оказываются неприемлемыми для каустобиолитов сапропелитового или смешанного сапропелитово-гумусового ряда. Более целесообразным и обещающим в этом случае является сочетание способа Бона (непрерывная окислительная деструкция перманганатом калия в щелочной среде при 100°) с многоступенчатым окислением при более низких температурах ($50-80^\circ$).

Способом Бона устанавливается наличие и роль ароматических структур, способом многоступенчатого окисления определяется характер и роль других высокомолекулярных структур, переход которых в растворимые соединения дает возможность применить уже другие доступные методы для их более глубокого изучения.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
5 X 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ланин и М. В. Пронина, Об органическом веществе горючих сланцев, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 1944.
2. А. С. Фомина и Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукурита, Сообщение первое, Изв. АН ЭССР, т. II, № 1, 1953.
3. А. С. Фомина и Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукурита, Сообщение второе, Изв. АН ЭССР, т. II, № 4, 1953.
4. А. С. Фомина и Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукурита, Сообщение третье, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 1, 1955.
5. A. L. Down and G. W. Nimus, A Preliminary Study of the Chemical Constitution of Kerogen. Journal of the Institute of Petroleum, Vol. 27, p. 426, 1941.
6. W. S. Robinson, K. H. Heady, and A. B. Hubbard, Alkaline Permanganate Oxidation of Oil-Shale Kerogen, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 45, No 4, p. 788, 1953.
7. C. H. Prien, Oil Shale and Shale Oil (The Second Oil Shale and Cannel Coal Conference, Glasgow, 1950), Oil Shale and Cannel Coal, Vol. 2, p. 76, London, 1951.
8. W. A. Bone, L. Horton, and S. G. Ward, Proc. Roy. Soc., 127A, p. 480, London, 1930.