

Линда ПОБУЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ БАЛХАШИТА

3. Окисление перманганатом калия

(Представил И. Клесмент)

Один из наиболее распространенных методов окисления при исследовании химического характера твердого топлива — окисление перманганатом калия в щелочной среде. Из встречающихся в макромолекуле керогена углеводородных радикалов образуются моно- и дикарбоновые кислоты, а из некоторых структур ароматического характера — ароматические кислоты [1]. Монокарбоксильные кислоты возникают из боковых цепей, из т. н. периферийных групп, дикарбоксильные кислоты образуются из циклических углеводородов и из мостов, объединяющих насыщенные углеводороды с циклами или функциональными группами, или же с кислородными связями [2]. С целью доведения до минимального значения первичные продукты, образовавшиеся при окислении перманганатом калия исследуемого вещества, окисдируются ступенчато в условиях комнатной температуры [3]. Данная работа продолжает предшествующие исследования; общая характеристика исследованных ранее проб (как бурого, так и черного балхашита) дана в [4].

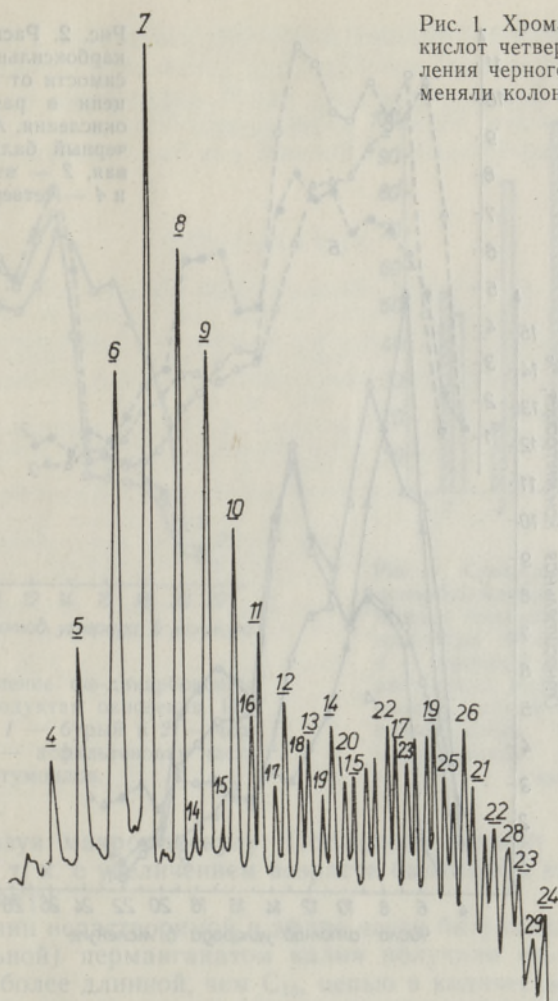
Взятую для окисления пробу керогена (5 г) суспендировали в 1%-ном водном растворе перманганата калия, после чего к суспензии добавляли заранее рассчитанное, достаточное для проведения одноступенчатого окисления количество перманганата калия (5 г). Смесь механически перемешивали до исчезновения лиловой окраски. Неокисленную часть керогена вместе с образовавшейся двуокисью марганца отфильтровывали и подвергали второй ступени окисления. Бурый балхашит окислялся значительно быстрее, чем черный. Продолжительность первой ступени окисления бурого балхашита составляет 1,1 ч, черного — 2,8 ч. Для полного разложения бурого балхашита проводили три ступени окисления (15 г KMnO_4) общей длительностью 8 ч. Черный балхашит полностью окисляется в четыре ступени за 16 ч. Полученный в каждой ступени окисления фильтрат выпаривали до объема 100 мл, подкисляли хлористоводородной кислотой и экстрагировали диэтиловым эфиром, после чего отфильтровывали нерастворимые кислоты. Далее упаривали досуха фильтрат и сухой остаток экстрагировали диэтиловым эфиром и ацетоном. Эфирные и ацетоновые экстракты одной ступени объединяли и фракционировали на силикагеле («Силохром С-80»), применяя в качестве элюентов 30%-ный раствор эфира в нормальном гексане и эфир. Большая часть образовавшихся при окислении продуктов растворялась в эфире. Ацетоновый экстракт не содержал продуктов окисления. В равной мере количество не экстрагируемых эфиром нерастворимых в кислой среде продуктов окисления (при окислении керогена балхашита обоих видов) незначительно: 5—7% (таблица). В балхашите, по-видимому, отсутствуют структуры, при окислении которых перманганатом калия возникали бы полифункциональные кислоты; двуокись же углерода, образующаяся главным образом в результате разложения циклов, полу-

Степень окисления	Бурый балхашит				Черный балхашит			
	экстракт	в эфире, нерастворимая часть	элюент		экстракт	в эфире, нерастворимая часть	элюент	
			смесь эфира и гексана	эфир			смесь эфира и гексана	эфир
I	21,2	0	35,5	56,5	15,9	0,5	38,9	60,6
II	38,0	4,9	30,9	58,0	25,2	7,2	30,0	50,7
III	31,8	0	38,4	49,7	29,5	0	49,7	41,0
IV	—	—	—	—	14,1	0	45,5	49,1
Всего	91,0	4,9			84,7	7,7		

чается при окислении балхашита перманганатом калия лишь в незначительных количествах. Из этого следует, что в керогене балхашита отсутствуют циклические структуры.

При окислении керогена бурого балхашита (во всех степенях, вместе взятых) получили 91% эфирного экстракта в расчете на исходное для окисления количество керогена, а при окислении черного балхашита — лишь 85%. В обоих случаях осталось неокисленным менее 1% керогена. Количество эфирного экстракта было в первой степени меньшим, чем во второй и третьей, несмотря на то, что для окисления во всех степенях брали равные количества перманганата калия. В начале окисления часть выделяющегося из перманганата калия кислорода связывается с макромолекулой, причем последняя в это время еще не разлагается [5]. Разложение наступает лишь в ходе дальнейшего окисления. Из керогена бурого балхашита в одной степени образуется больше эфирного экстракта, чем из керогена черного, поэтому кероген бурого балхашита имеет меньшую молекулярную массу, чем кероген черного. Эфирные экстракты всех степеней окисления разделялись на силикагеле на две фракции. 30%-ным раствором эфира в *n*-гексане элюировали 30—40% экстракта, эфиром — 50—60%, на силикагеле осталось 2—20% (таблица). Индивидуальный состав кислот в полученных фракциях определяли на газовом хроматографе «Хром-4» в виде их метиловых эфиров с употреблением следующих колонн (диаметр 3 мм): 4% XE 60 на хроматоне N AW HMDS (0,16—0,20 мм), длиной 3,7 м, и 1,6% LAC 2-R-446 на хезасорбе AW (0,10—0,20), длиной 1,0 м. Хроматографированием в продуктах окисления керогенов обоих балхашитов были идентифицированы ω -дикарбоксильные (C_4 — C_{27}) и монокарбоксильные кислоты (C_8 , C_9), причем превалировали кислоты с C_9 . Монокарбоксильные кислоты с более длинной цепью были лишь в продукте четвертой степени окисления керогена черного балхашита (рис. 1), что указывает на то, что последний не обладает однородным строением и состоит из двух неодинаково окисляющихся составных частей. Хроматографически разделенные компоненты концентрировались главным образом во фракции, элюированной 30%-ным раствором эфира в *n*-гексане, содержащей приблизительно 50% ω -дикарбоксильных кислот. В элюированной эфиром фракции было порядка 10% ω -дикарбоксильных кислот, главная составная часть которых — кислоты с более короткой углеродной цепью. В расчете на исходный кероген, при окислении бурого балхашита образовалось 19% ω -дикарбоксильных кислот и 1,2% монокарбоксильных, а из черного балхашита — соответственно 22 и 1,5% (определено с

Рис. 1. Хроматограмма жирных кислот четвертой ступени окисления черного балхашита. Применяли колонку с фазой ХЕ 60.



помощью внутреннего стандарта, которым служила адипиновая кислота).

Компонентный состав $\alpha\omega$ -дикарбоксильных кислот в полученных продуктах окисления в различных его степенях был различным. В продуктах первой и второй ступеней окисления содержатся $\alpha\omega$ -дикарбоксильные кислоты с большей цепью (максимум приходится на C_{13}), чем в продуктах третьей и четвертой ступеней окисления (максимум приходится на C_6 и C_9 , см. рис. 2). У черного балхашита эти максимумы выражены более четко, чем у коричневого. Следовательно, молекулы керогенов обоих балхашитов состоят из алифатических цепей различной длины, причем компоненты, содержащие более длинные цепи, менее стабильны и разлагаются в процессе окисления уже в начальном периоде. Структуры, состоящие из более коротких цепей, более стабильны. Для горючих сланцев подобное явление наблюдалось лишь при ступенчатом окислении керогена украинского сланца [6]. При окислении керогена кукерсита углеродные цепи $\alpha\omega$ -дикарбоксильных кислот, образовавшихся во всех стадиях окисления, имеют одинаковую длину с максимумом у C_8 — C_9 [7]. При окислении кашпирского и диктиономового сланцев [8] на первом этапе окисления превалируют именно $\alpha\omega$ -дикарбоксильные кислоты с короткой цепью (C_4 , C_5). Кислоты с более длинной цепью

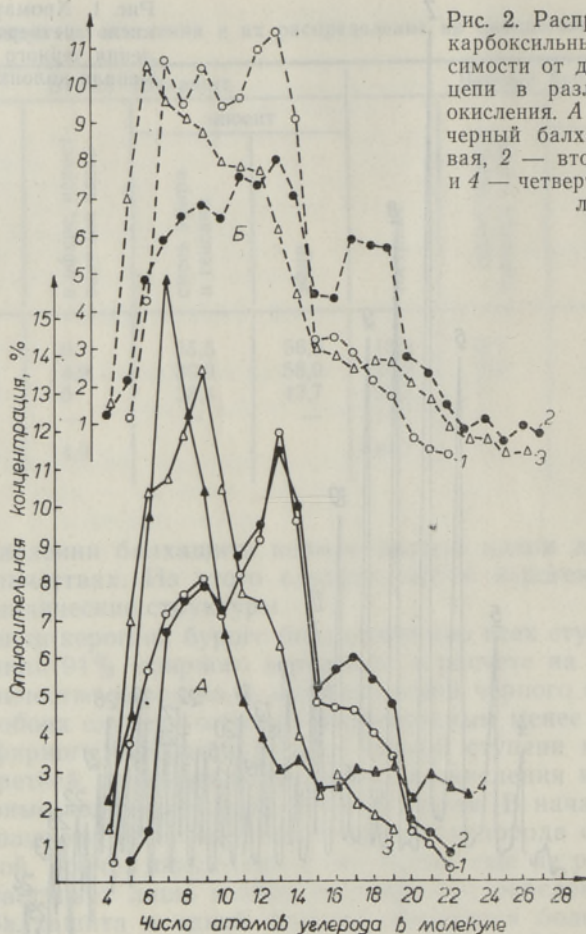


Рис. 2. Распределение $\alpha\omega$ -дикарбоксильных кислот в зависимости от длины углеводной цепи в различных степенях окисления. А — бурый и Б — черный балхашит; 1 — первая, 2 — вторая, 3 — третья и 4 — четвертая ступени окисления.

образуются в большем количестве в последних стадиях окисления. Образование кислот с короткой цепью в начальный период окисления объясняется наличием циклов в макромолекуле. То обстоятельство, что в начальный период окисления из керогена балхашита образуются кислоты с длинными цепями, объясняется отсутствием циклических структур в керогене балхашита. Основные структуры макромолекулы керогена балхашита — углеродные цепи, соединенные с кислородными мостиками или с кислородсодержащими группами.

При определении состава $\alpha\omega$ -дикарбоксильных кислот в объединенном эфирном экстракте всех ступеней окисления обнаружилось, что из керогена обоих балхашитов образуется равное количество кислот с одинаковой длиной цепи, с максимумом у C_8 и C_{13} (рис. 3). Данное обстоятельство подчеркивает подобие структур коричневого и черного балхашитов.

Находящиеся в битумоиде как черного, так и коричневого балхашитов $\alpha\omega$ -дикарбоксильные кислоты имеют более длинную цепь [4], чем кислоты, образующиеся в результате окисления. В битумоидах содержатся кислоты с C_{15} — C_{19} и с более длинной цепью, тогда как в продуктах окисления — с C_{15} и с более короткой цепью. Это показывает, что в образовании керогена активнее участвуют соединения с более короткой цепью. Неизвестно, служат ли эти соединения, образующие кероген, исходным веществом или же они возникают из длинных цепей исходного вещества в результате воздействия кислорода воздуха, а затем полиме-

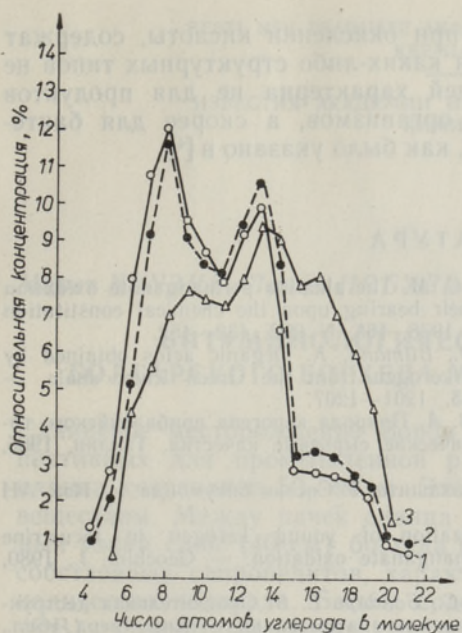


Рис. 3. Распределение ω -дикарбоновых кислот по продуктам окисления. Исходные вещества: 1 — бурый и 2 — черный балхашит, 3 — асфальтеновая часть битумоидов.

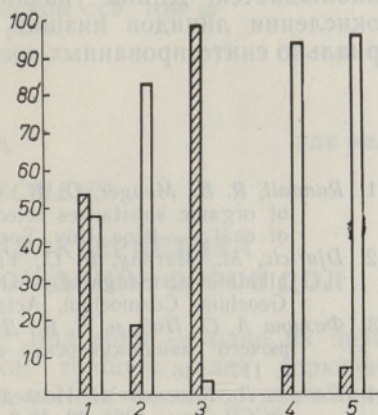


Рис. 4. Соотношение моно- и ω -дикарбоновых кислот в битумоидах балхашита (1, 2, 3) и в продуктах окисления (4, 5). 1 и 4 — черный, 2 и 5 — бурый, 3 — рассеянный балхашит. Заштрихованные колонки соответствуют монокарбоновым кислотам, незаштрихованные ω -дикарбоновым.

ризируются, образуя макромолекулу. Последний вариант все же более правдоподобен, т. к. с увеличением возраста балхашита выход битумоидов уменьшается [4].

При окислении нерастворимой в эфире части битумоида (как кислот, так и нейтральной) перманганатом калия получили ω -дикарбоновые кислоты с более длинной, чем C_{13} , цепью в количестве, значительно превышающем получаемое при окислении керогена балхашита. По-видимому, макромолекулы, состоящие из более длинных цепей, имеют меньшую молекулярную массу и растворяются в органических растворителях. Можно предположить, что нерастворимая в эфире часть, т. н. асфальтены, в процессе образования керогена представляет собой промежуточный продукт.

Монокарбоновых кислот, образующихся из периферийных групп макромолекулы при окислении перманганатом калия, в продуктах окисления керогена балхашита очень мало. При окислении асфальтенов битумоида балхашита образуется больше монокарбоновых кислот, чем при окислении керогена, длина их цепи C_7 — C_{13} с максимумом при C_9 . Еще больше монокарбоновых кислот в битумоидах самого балхашита (рис. 4).

В настоящей работе при окислении балхашита достигнуты чрезвычайно высокие выходы алифатических кислот (20—22%), в основном двухатомных, процесс деструкции проходил легко, а углекислого газа образовалось мало. Это указывает на то, что циклогексановых структур — основных ингредиентов каустобиолитов сапропелитового типа — в балхашите мало. Главные структурные элементы — макроциклы, возникающие при полимеризации ненасыщенных жирных кислот. Указанная структурная характеристика одновременно подтверждает, что балхашит является пока незрелым каустобиолитом, — это известно также по геологическим данным.

Углеродные цепи, образующиеся при окислении кислоты, содержат 6—22 атомов углерода; преобладания каких-либо структурных типов не наблюдается. Длина указанных цепей характерна не для продуктов окисления липидов низших водных организмов, а скорее для бактериально синтезированных соединений, как было указано в [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Randall, R. B., Menger, D. M., Groocock, C. M. The alkaline permanganate oxidation of organic substances selected for their bearing upon the chemical constitution of coal. — Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1938, 165, N 992, 432—452.
2. Djuricic, M., Murphy, R. C., Vitorovič, D., Bilmann, K. Organic acids obtained by alkaline permanganate oxidation of kerogen from the Green River shale. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, 35, 1201—1207.
3. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965, с. 117—146.
4. Побуль Л., Клесмент И. Исследование балхашита. 1. Состав битумоида. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 75—83.
5. Machihara, T., Ishiwatari, R. Characterization of young kerogen in lacustrine sediment by alkaline potassium permanganate oxidation. — Geochim. J., 1980, 14, 279—288.
6. Побуль Л. Я., Мянник Э. И., Фомина А. С., Бондарь Е. Б. Окислительная деструкция болтышского сланца щелочным перманганатом калия. — Хим. тверд. топл., 1974, № 2, 53—60.
7. Побуль Л., Мянник А., Фомина А., Салусте С. О влиянии фациальных изменений при накоплении слоев промышленной пачки кукерсита на химическую структуру керогена. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 2, 96—102.
8. Побуль Л., Фомина А. Различия в алифатических структурных элементах трех керогенов горючих сланцев морского происхождения. (Тез. докл. Всесоюз. совещания «Геохимия торючих сланцев»). Таллин, 1978, с. 77—80.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/III 1982

Linda POBUL

BALHASHIDI KOOSTIS

3. Oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga

Balhashiit oksüdeerub kaaliumpermanganaadi toimel kergesti, dikarboksüülhappeid süsinikuahelaga C_4 — C_{27} moodustub 19—22%, monokarboksüülhappeid 1,2—1,5%, aroomaatseid struktuure ei esine. Enamik happeid on keeruka struktuuriga. Nende koostis näitab, et bioloogilise lähteaine molekuli keskel esineb funktsionaalrühm. Tsüklilisi struktuure on balhashiidis vähe.

Linda POBUL

THE COMPOSITION OF BALKHASHITE

3. Oxidation with potassium permanganate

Oxidation was performed step-wise, at room temperature. Balkhashite oxidates easily. The yield of carbon dioxide and oxalic acid was low. Dicarboxylic acids C_4 — C_{27} were formed in the amount of 19—22%, the content of monocarboxylic acids was low (1.2—1.5%). No aromatic acids were formed. The composition of dicarboxylic acids is indicative of a functional group in the middle of the molecule of the biological initial matter. The concentration of cyclic structures in balkhashite is low.