

К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КЕРОГЕНА ДИКТИОНЕМОВОВОГО СЛАНЦА ЩЕЛОЧНЫМ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

Сообщение второе

В. ЕРУСЕНКО

А. ФОМИНА,

доктор химических наук

В. А. Успенский [1] в своем исследовании органического вещества диктионемового сланца еще в 1938 г. сделал логическое заключение о том, что этот кероген представляет собой материал типа меланоидинов Майяра. Однако в то время экспериментальных данных для подтверждения этого предположения не имелось.

С. М. Манская [2] высказала предположение, что азот в керогене диктионемового сланца происходит из хитина покровов захороненных в нем граптолитов. Однако и это заключение, хотя и вполне логически справедливое, также не имело экспериментального подтверждения.

Л. Наппа и А. Фомина [3-5] в последние годы провели изучение гидролизатов керогена (солянокислых и сернокислых), из которых были идентифицированы 11 аминокислот, в том числе девять алифатических, одна (пролин) гетероциклическая и одна (фенилаланин) ароматическая. В гидролизатах установлены также глюкозамин, глюкоза, арабиноза и рамноза.

В конце 1962 г. опубликовано исследование С. М. Манской и Т. В. Дроздовой [6], изучавших гидролизат органического вещества, выделенного непосредственно из граптолитов. В этом гидролизате также были установлены почти все аминокислоты, найденные Наппа и Фоминой, а также глюкозамин и предположительно глюкоза. Таким образом, исследования, проведенные названными авторами, подтвердили результаты, полученные ранее Наппа и Фоминой. Вместе с тем необходимо отметить, что около 85% азота керогена остается в негидролизуемом веществе.

В опубликованных ранее данных об окислительной деструкции керогена диктионемового сланца перманганатом калия в щелочной среде [7] было показано, что этот каустобиолит относительно легко и почти полностью деструктируется до растворимых соединений. Так, за 40 часов при 100° С 78% его углерода превращается в двуокись, 2% — в щавелевую кислоту, 3% — в летучие с паром кислоты и лишь 14% получается в виде нелетучих с паром кислот, при общей деструкции 97% углерода. Из полученных результатов можно было сделать вывод, что кероген диктионемового сланца, как и кукурцит [8], практически не содержит устойчивых к данному окислителю структур, например, из числа конденсированных ароматических соединений, установленных Р. Б. Рандалом и его коллегами [9].

Растворимые соединения, полученные при 100° за 40 часов, были явно непригодными для изучения химической природы керогена, так как 80% углерода оказалось в «слепых» соединениях — двуокиси углерода и щаве-

Таблица 1

Распределение углерода при ступенчатом окислении
($t^{\circ} = 50^{\circ}$, 1 ступень — 1 час, навеска эквивалентна 188 г С)

Распределение углерода в продуктах окисления	Выход продуктов окисления		
	г	На исходный углерод керогена, %	На окисленный углерод керогена, %
CO ₂	6,3	9,1	10,8
Летучие с паром кислоты	10,0	2,1	2,5
Щавелевая кислота	128,0	18,2	21,6
Сложные нерастворимые в кислой среде кислоты	110,0	32,9	39,1
Кислоты эфирного экстрак- та	45,8	11,7	13,9
Кислоты ацетонового экст- ракта	34,6	10,2	12,1
Общий выход углерода в растворимых продуктах		84,2	100,0
Нерастворимый углерод		15,8	

левой кислоте. Последующими опытами было установлено, что даже при снижении температуры до 50° продукты деструкции по групповому составу в значительной мере зависят от времени взаимодействия. Наиболее подходящими с точки зрения группового состава (на окисленный углерод) оказались растворимые продукты, полученные за один и полчаса взаимодействия, но после часа реагирования глубина деструкции керогена оказалась несколько выше (43,7%). Поэтому для дальнейших исследований был выбран ступенчатый способ окисления при 50° с длительностью одной ступени 1 ч. Сырьем служил флотационный концентрат керогена, характеристика которого приведена ранее [7].

Растворимые продукты каждой ступени отделялись от нерастворимого остатка и поступали на исследование. Остаток суспензировался в свежем 1%-ном растворе едкого калия и подвергался следующей ступени окисления. При четвертой ступени окисление настолько замедлилось, что продолжение процесса представлялось нецелесообразным.

При препарировании растворимых продуктов выделялись и исследовались отдельно только нерастворимые в кислой среде сложные кислоты. Растворимые в кислой среде (летучие и нелетучие с паром кислоты, двуокись углерода) объединялись и анализировались для всех четырех ступеней вместе. Полученные результаты иллюстрируются данными табл. 1.

Из таблицы следует, что за четыре часа окисления при 50° до растворимых соединений было деструктировано свыше 80% исходного углерода. При этом, считая на окисленный углерод, 67% его получено в виде соединений, пригодных для изучения химической природы исходного вещества. Наибольшее количество углерода при этом получено в виде сложных соединений, нерастворимых в кислой среде (39,1%).

Таблица 2

Сравнительные данные ступенчатого и непрерывного окисления (время 4 часа, $t^{\circ} = 50^{\circ}$)

Продукты окисления	Ступенчатое окисление			Непрерывное окисление		
	Элементарный состав, %		Выход на окисленный углерод керогена, %	Элементарный состав, %		Выход на окисленный углерод керогена, %
	С	Н		С	Н	
Летучие с паром кислоты, считая на уксусную			2,5			3,8
Щавелевая кислота			21,6			26,3
Сложные нерастворимые в кислой среде кислоты	49,5— 65,1	4,1— 7,2	39,1			*
Кислоты эфирного экстракта	48,2	6,1	13,9	37,2	5,0	9,7
Кислоты ацетонового экстракта	55,1— 68,6	6,2— 7,7	12,1	50,2	5,6	29,0
Общий выход нелетучих кислот (без щавелевой)			67,6			38,7

* Отдельно не выделялись, находятся в ацетоновом экстракте.

В табл. 2 приведены сравнительные данные о выходе и групповом составе продуктов окисления, полученных в равных температурных условиях с суммарным временем окисления четыре часа, при непрерывном и ступенчатом опытах. Приведенные данные показывают, что при одном и том же времени окисления керогена уменьшение длительности контакта образующихся продуктов деструкции с окислителем обеспечивает сохранение 25% углерода в виде органических соединений менее окисленных, чем щавелевая кислота (67,6% вместо 42,6).

Как уже указывалось, при ступенчатом окислении наибольший выход углерода был получен в сложных нерастворимых в кислой среде кислотах, поэтому они первыми были подвергнуты исследованию.

Полученные щелочные растворы подкислялись минеральными кислотами, затем выпавшие кислоты отделялись и после промывания водой и сушки в вакууме измельчались до прохождения через сито 200 меш. Порошки промежуточных кислот имели различную окраску, изменяясь от шоколадного до желто-коричневатого цвета (у четвертой ступени). Полностью они растворялись только в растворах щелочей, бикарбоната натрия и в пиридине. Выход и элементный состав промежуточных кислот приведен в табл. 3. Данные анализа показывают, что их состав по мере углубления процесса окисления изменяется. В первую очередь от керогена отщепляются высокоокисленные структуры с относительно низким содержанием углерода и водорода. По мере развития деструкции макромолекулярного вещества отщепляются кислоты с увеличивающимся содержанием углерода и водорода и соответственно снижающимся количеством гетероатомов, в том числе и кислорода.

Таблица 3

Выход и элементарный состав нерастворимых в кислой среде кислот ступенчатого окисления керогена

Стадия окисления	Выход на окисленный углерод, %	Цвет	Элементарный состав, %					Эмпирическая формула (по элементарному составу)	Атомарное отношение			Зола прокаливания, %
			C	H	N	S	O (по разности)		$\frac{H}{C}$	$\frac{H}{O}$	$\frac{C}{O}$	
I	6,1	Темно-коричневый	49,5	4,1	2,3	2,1	42,0	$C_{59}H_{59}O_{37}N_2S_1$	1,0	1,59	1,59	5,3
II	19,0	Светло-коричневый	59,5	6,2	1,5	2,1	30,7	$C_{71}H_{89}O_{27}N_1S_1$	1,25	3,29	2,62	4,6
III	6,6	Желто-коричневый	62,1	6,8	1,4	1,8	27,9	$C_{86}H_{113}O_{29}N_1S_1$	1,31	3,9	3,0	4,3
IV	7,4	Желто-коричневатый	65,1	7,2	1,3	1,8	24,6	$C_{91}H_{120}O_{26}N_1S_1$	1,32	4,63	3,5	4,2
Исходный кероген			69,9	6,9	2,1	2,2	18,9	$C_{83}H_{99}O_{17}N_2S_1$	1,19	5,82	4,9	

Расчитанные по элементарному составу эмпирические формулы показывают, что более низкую величину атомарного отношения H/C , чем кероген, имеет только промежуточный продукт первой ступени окисления. В то же время отношение H/O и C/O всех четырех фракций ниже, чем у исходного керогена, что можно считать вполне логичным. Однако средневзвешенное отношение H/C всех четырех промежуточных продуктов приближается к величине, получающейся для керогена, и составляет 1,10.

Процентное отношение углерода к азоту также меняется как по сравнению с керогеном, так и у продуктов разных стадий расщепления. Так у исходного керогена отношение C/N равно 33,3, у промежуточных продуктов первой ступени оно составляет 21,5, у второго продукта оно поднимается уже до 39,7, у третьего — до 44,4 и у четвертого — до 50,0.

Из рассмотренных данных следует, что уже по среднему элементарному составу «первичных» продуктов расщепления керогена можно судить о неоднородности их химической природы. С целью более глубокой характеристики они были подвергнуты функциональному анализу для определения кислородных групп, кроме того, с них были сняты инфракрасные спектры поглощения на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 с оптикой из каменной соли. Анализу подвергались брикеты, изготовленные из смеси бромистого калия и исследуемого продукта в соотношении 3 : 1.

Определение карбоксильной группы производилось методом ионного обмена [10], гидроксильной — хемосорбционным методом и ацетилированием [11], карбонильной — оксимированием свободными гидроксиламином [12]. Сложноэфирная группа определялась обычным способом — омылением спиртовым раствором щелочи.

Таблица 4

Распределение кислорода по функциональным группам в промежуточных кислотах отдельных ступеней окисления

Функциональная группа	Содержание функциональных групп, мг-экв/г				Содержание кислорода по функциональным группам, %				От общего кислорода, %							
	Ступени окисления															
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV				
Карбоксильная, —COOH	3,6	3,1	3,3	3,2	11,5	10,0	10,6	10,3	27,3	32,5	37,9	41,3				
Карбонильная, =CO	4,0	3,0	1,9	1,8	6,4	4,8	3,0	2,9	15,2	15,6	10,7	11,6				
Сложноэфирная, —COO	1,7	1,1	0,6	0,6	5,5	3,5	2,0	2,0	13,1	11,4	7,1	8,1				
Гидроксильная, —OH	Общая (спиртовая + фенольная) — ацетилированием				4,6	4,3	3,9	3,9	7,3	6,9	6,3	6,3	17,4	22,4	22,5	22,5
	Кислая — ионным обменом				4,1	3,6	3,2	3,2	6,6	5,8	5,1	5,1	15,6	18,8	18,2	20,6
	Спиртовая — по разности				0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	1,1	1,2	1,2	1,8	3,6	4,3	4,9
Всего	Найдено в функциональных группах								30,7	25,2	21,9	21,5	73,0	81,9	78,2	86,5
	Определено элементарным анализом								42,0	30,7	27,9	24,6				

Результаты функционального анализа приведены в табл. 4. Из данных таблицы следует, что «первичные» продукты расщепления керогена содержат все те функциональные группы, которые были найдены А. Сийрде в исходном керогене [13]. Однако эти группы не покрывают кислород, определенный элементарным анализом.

Эти расхождения имеют максимальную величину (27%) для первой фракции и минимальную для четвертой (13,5%). Трудно допустить, чтобы гетероциклический или простой эфирный кислород могли возникнуть в условиях опыта. По-видимому, подобные формы кислорода свойственны и исходному керогену.

Естественно, что в результате окислительного расщепления преобладающее количество кислорода падает на карбоксильную группу. По мере окислительного расщепления содержание карбонильного кислорода снижается, такая же тенденция наблюдается и у сложноэфирной группы. Количество кислорода в гидроксильных группах по мере

Таблица 5

Изменение содержания функциональных групп в гетероатомных промежуточных кислотах после ацетилирования и омыления

Стадия окисления	Пробы и их числа в мг-экв/г								
	Исходные				После ацетилирования			После омыления исходной пробы	
	кислотное	омыления	эфирное	гидроксильное	кислотное	омыления	эфирное	кислотное	гидроксильное
I	4,95	6,60	1,65	4,60	4,8	7,0	2,2	5,7	5,4
II	4,73	5,80	1,07	4,30	4,5	6,6	2,1	4,9	4,8
III	5,00	5,70	0,60	3,90	4,2	6,3	2,1	5,3	4,8
IV	5,10	5,70	0,50	3,90	4,2	6,3	2,1	5,2	4,8

углубления расщепления керогена увеличивается, главным образом, за счет кислых гидроксидов.

Следует отметить, что при определении функциональных групп обработка производилась при разном времени взаимодействия и окончательными считались те результаты, которые не имели значительных изменений по сравнению с предыдущими. С целью проверки эфирного числа — его соответствия сложноэфирной группе — все промежуточные кислоты были подвергнуты дополнительному анализу. Полученные при этом значения представлены в табл. 5. Из приведенных величин следует, что в кислотах действительно имеются сложноэфирные группы, но полного соответствия величинам эфирных чисел не наблю-

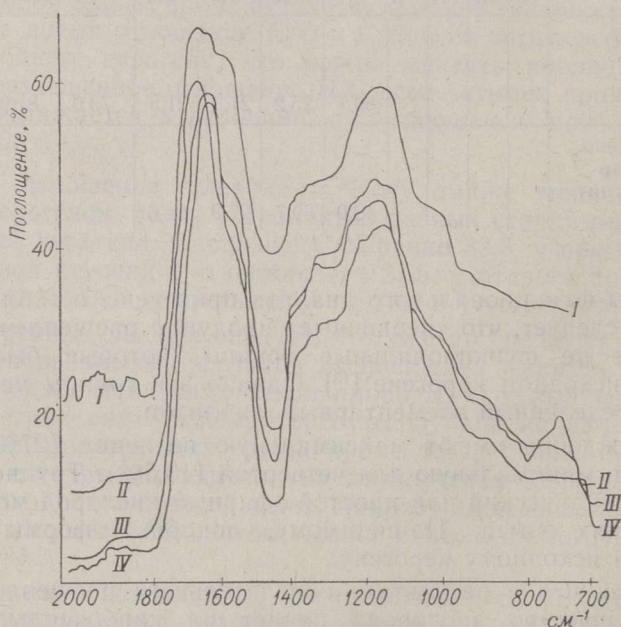


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения не-растворимых в кислой среде кислот от ступенчатого окисления керогена.

дается. Причины несоответствия для таких сложных и относительно высокомолекулярных веществ могут быть различными.

На рис. 1 и 2 приведены кривые поглощения кислот в инфракрасной области спектра. Во всех спектрах практически отсутствовала полоса поглощения, характерная для конденсированной ароматики в области 3030 см^{-1} [14]. Однако и на спектрограммах гуминовых кислот, торфов, почв и бурых углей эта полоса поглощения не имеет ясно выраженного максимума. По мнению ряда авторов, отсутствие поглощения в вышеуказанной области не является доказательством полного отсутствия ароматических ядер, а может зависеть от высокой степени их замещения [15].

Спектры кислот (рис. 1) имеют две широкие полосы поглощения. Наибольший максимум, который мог быть обусловлен карбонилем, в том числе и карбоксильной группы, наблюдается в области 1700 см^{-1} . Снятие спектров поглощения с бариевых солей кислот (рис. 2) показало, что этот максимум обусловлен главным образом карбоксильным карбонилем, так как в области $1700\text{—}1630\text{ см}^{-1}$ осталось незначительное поглощение, а сам максимум переместился в область 1400 см^{-1} , соответствующую

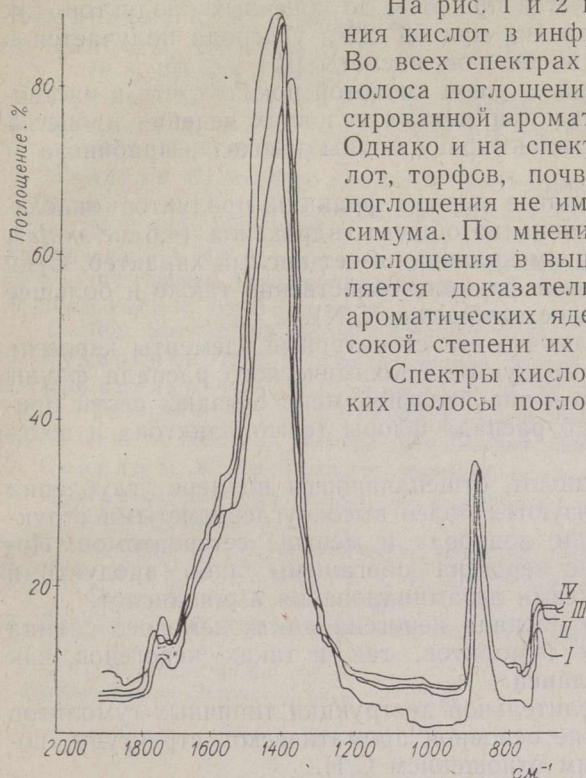


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения бариевых солей нерастворимых в кислой среде кислот от ступенчатого окисления керогена.

поглощению ионизированного карбоксила ($-\text{COO}^-$).

На спектрограммах кислот имеется поглощение около 1600 см^{-1} , которое могло бы быть отнесено за счет двойных связей бензольного кольца, но оно исчезает в спектрограммах бариевых солей.

Кроме того имеется поглощение в области $1400\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, которое может быть обусловлено гидроксилами (алифатическими и ароматическими). Поглощение в области 860 и 730 см^{-1} (рис. 2) могло быть вызвано функциональными группами азота, в том числе гетероциклического (пиридин). В общем можно сказать, что сложность основной структуры промежуточных кислот и полифункциональность их гетероатомов не позволили получить по спектрограммам больше, чем установлено химическим анализом.

Обсуждение экспериментальных результатов

Углерод, полученный при ступенчатом окислении в виде сложных полифункциональных кислот (39,1%), по-видимому, представлен отличающимися по химической природе структурными элементами керогена. Эти различия наблюдаются даже визуально по различной окраске их, от шоколадного до желто-коричневатого цвета. Продукты первой стадии окисления содержат мало углерода и водорода, они более

обогащены гетероатомами, в том числе азотом и в особенности кислородом. Очевидно, еще более окисленная, наиболее лабильная часть керогена полностью разрушается при этом до конечных продуктов, так как за первые полчаса окисления при 50° 22% углерода получается в виде двуокиси углерода и щавелевой кислоты [7].

Гидролиз керогена 5%-ной соляной кислотой показал, что в растворимых продуктах его распада при мягких условиях ведения процесса находятся простые сахара; идентифицированы глюкоза, арабиноза и рамноза [5].

При функциональном анализе первой фракции продуктов окисления найдено наибольшее количество общего гидроксила (4,6 мг-экв/г), свыше 80% которого, по данным анализа, имеет кислый характер. Судя по элементарному составу, этой фракции свойственно также и большее содержание азота (наименьшее отношение C/N).

Все это наводит на мысль, что эти структурные элементы керогена образовались не только из продуктов биохимического распада фауны нижнеордовикского моря, но в значительной мере обязаны своей природой и продуктам неполного распада флоры (фитопланктона и водорослей).

Последующие фракции кислот, отщеплявшиеся по мере углубления распада керогена, характеризуются более высокоуглеродистыми структурами, содержащими больше водорода и меньше гетероатомов. Повидимому, эти составляющие керогена обогащены либо продуктами распада жиров, либо продуктами дезаминирования аминокислот.

Характер окислительного распада керогена диктионемового сланца отличается как от типичных гумолитов, так и таких керогенов, как кукурсит или колорадский сланец.

По мере углубления окислительной деструкции типичных гумолитов происходит как бы обнажение основной ароматической структуры, получаются вещества с высоким отношением C/H.

При окислении керогена кукурсита «первичные» продукты распада наименее окислены и хотя они содержат меньше водорода, чем продукты последующего распада, все же имеют низкое отношение C/H (8,2). Наиболее «первичные» продукты окислительного распада керогена колорадского сланца, названные В. Робинзоном и его соавторами [6] регенерированными гуминовыми кислотами, содержат еще больше углерода (68—71%) и водорода (9—10%), чем нерастворимые кислоты из керогена кукурсита, и по внешним признакам походят на воскоподобные и резиноподобные вещества.

Различные продукты, получающиеся при окислительной деструкции, указывают и на различия в химической природе исходных материалов. Очевидно, прав В. О. Таусон [17], который писал: «Образование каждого каустобиолита происходило и происходит при определенных условиях. Точное повторение сочетания их невозможно, невозможно и повторение образования точно такого же каустобиолита».

Поэтому для выяснения химической природы и строения каждого каустобиолита необходима постановка специальных и всесторонних исследований. Изучение керогена диктионемового сланца продолжается.

Авторы выражают благодарность И. Арро и О. Эйзену (сектор физико-химических исследований Института химии АН ЭССР) за снятие инфракрасных спектров и помощь в их интерпретации, а также М. Алев (Таллинский политехнический институт) за подготовку образцов для спектрального анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успенский В. А., Химия твердого топлива, 9, вып. 1, 7 (1938).
2. Манская С. М., Природа, № 1, 26 (1957).
3. Наппа, Л., Фомина А. С., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 3, 195—204 (1960).
4. Фомина А. С., Наппа Л. А., Геохимия, № 2, 163—170 (1964).
5. Наппа Л. А., Фомина А. С., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 2, 143—148 (1964).
6. Манская С. М., Дроздова Т. В., Геохимия, № 11, 953—964 (1962).
7. Фомина А., Ерусенко В., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 2, 189—197 (1963).
8. Фомина А. С., К вопросу о происхождении прибалтийских кукерситных горючих сланцев. Генезис твердых горючих ископаемых, Изд. АН СССР, М., 1959.
9. Randall R. B., Benger M. and Groosock C. M., Res. Chem. Coal Proc. Roy. Soc. A., 165, No. 992, 432—452 (1938).
10. Кухаренко Т. А., Ж. аналит. химии, 3, вып. 3, 181—185 (1948).
11. Кухаренко Т. А., Екатеринина Л. Н., Тр. ИГИ АН СССР, 8, 142—149 (1959). Verley A., Bölsing F., Chem. Ber., 34, 3354 (1901).
12. Губен — Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат. М., 1963.
13. Сийрде А. К., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, № 73, 3—22 (1958).
14. Орлов Д. С., Розанова О. Н., Матюхина С. Г., Почвоведение, № 1, 17—25 (1962).
15. Кононова М. М., Органическое вещество почвы, Изд. АН СССР, М., 1963.
16. Robinson W. S., Heady K. H. and Hubbard A. B., Industr. and Eng'ng Chem., 45, No. 4, 788 (1953).
17. Таусон В. О., Наследство микробов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10 VII 1964

DIKTÜONEEMAKILDA OKSÜDEERIVAST DESTRUKTSIOONIST
LEELISELISES KAALIUMPERMANGANAADILAHUSES

(II osa)

V. Jerussenko

A. Fomina,
keemiateaduste doktor

Resümee

Artiklis esitatakse andmed diktüoneemakilda kerogeeni astmelisel oksüdeerimisel kaaliumpermanganaadi leeliselises keskkonnas 50 °C temperatuuril saadavate vaheproduktide koostise kohta. Oksüdeerimine toimus neljas astmes, kestusega ä 1 tund. Leeliselahuse hapustamisel väljasadenevad happed eraldati igas astmes eraldi. Happed erinesid värvuselt, mis muutus esimesest oksüdeerimisastmest neljandani šokolaadpruunist kollakaspruuniks. Tehti hapete elementaaranalüüs ja määrati funktsionaalsed rühmad (hapnikurühmad), samuti infrapunased neeldumisspektrid. Keemiline analüüs näitas esimese ja neljanda oksüdeerimisastme hapete vahel teravat erinevust. Analüüsi tulemuste alusel järeldavad autorid, et lähtekerogeeni koostis on ebaühtlane: osa struktuurielemente on arvatavasti rikastunud süsivesinikkomponentidega ja nende aromatisatsiooniproduktidega (oksüaromaatne struktuur), teine osa sisaldab aga rasvade lagunemisprodukte või amino-hapete deamineerimisprodukte.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
10. VII 1964

ON THE PROBLEM OF THE OXIDIZING DESTRUCTION OF DICTYONEMA
SHALE KEROGEN WITH ALKALINE POTASSIUM PERMANGANATE

(Part II)

V. Yerusenko, A. Fomina

Summary

The authors present some data on the composition of intermediate products obtained at an oxidizing destruction of dictyonema shale kerogen with alkaline potassium permanganate at a temperature of 50° C. The oxidation was carried out in four stages, with a duration of one hour each. The acid residues obtained at oxidizing were defined for each stage separately. The acids differed in colouring which changed from chocolate brown at the first stage to yellowish-brown at the fourth. The element analysis of acids was effected and functional groups (oxygen groups) were determined, as well as infra-red adsorption spectres. The chemical analysis revealed great differences between the acids of the first and fourth stage of oxidation. On the basis of the results of the analysis, the authors conclude that the composition of the initial kerogen is unstable: a part of the structural elements have seemingly been enriched with hydrocarbon components and their aromatization products (oxyaromatic structure), whereas the other part contains destruction products of fats or desamination products of amino acids.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
July 10th, 1964