

## НОВЫЙ ИСТОЧНИК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУХОСНОВНЫХ НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

Л. Я. ПОБУЛЬ

А. С. ФОМИНА,

кандидат технических наук

За последние годы двухосновные насыщенные кислоты приобретают все большее значение в различных областях народного хозяйства. Сложные эфиры двухосновных кислот с многоатомными спиртами применяются в производстве лаков, клеев и различных пластмасс [1, 2]. Сложные эфиры с одноатомными алкоголями применяются в качестве мягчителей поливиниловых смол, искусственного каучука и др. Особенно качественными являются мягчители, полученные на основе от янтарной до пробковой кислот со спиртами разветвленного строения, дающие эфиры со средним молекулярным весом около 370 [3, 4]. Кроме того, сложные эфиры адипиновой, пимелиновой, пробковой, азелаиновой и себацಿನовой кислот с гликолями, длиной углеродной цепи 7—10, и одноатомными спиртами разветвленного строения, с длиной углеродной цепи 6—9 атомов, дают высококачественные смазочные материалы. Так, сложные эфиры азелаиновой кислоты [5, 6] с 2-этил-2-бутил-1,3-пропандиолом и 2-этилгексилловым спиртом дают продукт с индексом вязкости 139,5, точкой текучести при  $-48^{\circ}\text{C}$  и точкой застывания ниже  $-73^{\circ}\text{C}$ . Температура вспышки их равняется  $458^{\circ}$  и воспламенения  $508^{\circ}$ . Эти эфиры хорошо смешиваются с углеводородными маслами и пригодны для приготовления смазок с металлическими мылами. Многочисленные образцы смазочных материалов на основе двухосновных кислот показали преимущество их по сравнению с естественными нефтяными маслами [7, 8].

Продукты полимеризации двухосновных кислот с диаминными дают ценные сорта искусственных волокон, прочность которых превышает прочность шерсти [9]. Для изготовления искусственного волокна наиболее широкое применение получила адипиновая кислота [10, 11, 12]. Свойства искусственных волокон, получаемых из пробковой, азелаиновой и себацಿನовой кислот, не уступают продуктам, изготовляемым на основе адипиновой кислоты [13]. Однако широкого применения в промышленности они еще не получили. Причиной такого положения является большая доступность сырья для получения адипиновой кислоты, чем для производства ее высших гомологов. Гомологи адипиновой кислоты получают либо из пищевых жиров, либо синтетически через целый ряд промежуточных продуктов [14, 15, 16]. Выявление непищевого сырья для производства высших гомологов адипиновой кислоты откроет широкую дорогу и для их промышленного использования.

Как показали исследования химической природы керогена кукуерсита [17, 18, 19], в его составе имеются структуры, которые при окислительном расщеплении керогена переходят в двухосновные насыщенные кислоты. Горючий сланец и его концентрат являются дешевым сырьем с практически неограниченными запасами. В связи с этим представляло интерес выяснить промышленную ценность вышеуказанного сырья в качестве нового непищевого источника получения двухосновных насыщенных кислот промышленного значения.

Проведенными исследованиями было установлено, что в зависимости от времени пребывания продуктов расщепления керогена в окислительной среде количество и состав органических кислот меняется в широких пределах. Оказалось, что чем длительнее процесс окисления керогена щелоч-

ным перманганатом калия, тем меньше общий выход органических продуктов и тем проще их состав. В керогене кукурсита нет стойких структур по отношению к щелочному перманганату калия. Его можно полностью минерализовать до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в определенных условиях можно получить до 40% углерода в виде щавелевой кислоты. Изменение времени взаимодействия продуктов расщепления керогена с окислителем дает возможность широко варьировать получение органических кислот различной сложности.

В табл. 1 приведены данные о выходах продуктов окислительного расщепления керогена кукурсита щелочным перманганатом в зависимости от времени пребывания продуктов расщепления керогена в реакционной смеси (ступенчатое и непрерывное окисление).

Таблица 1

Выход продуктов окислительного расщепления керогена кукурсита в зависимости от времени пребывания их в окислительной среде

Средняя продолжительность отдельной ступени в час.	Количество углерода кислот в % от окисленного углерода керогена				
	Кислоты летучие с водяным паром	Щавелевая кислота	Двухосновные кислоты ( $\text{C}_4\text{C}_{10}$ и выше)	Вязкие нерастворимые в воде кислоты	Твердые нерастворимые в воде кислоты
0,2	4,0	6,4	8,4	8,1	50,8
0,57	2,1	5,7	9,6	7,6	46,6
2,5	2,9	4,2	12,1	9,6	38,3
20,0	4,5	3,1	19,3	18,3	16,6
35,0	4,1	6,1	24,0	14,5	12,7
70,0	4,4	16,1	23,2	9,7	7,1

Анализ данных табл. 1 показывает, что двухосновные кислоты образуются как в результате расщепления самого керогена, так и высших нерастворимых в воде продуктов его распада. Из приведенных результатов исследования видно, что максимальное количество двухосновных кислот выше щавелевой (24,0% углерода исходного керогена) получается в опыте длительностью 35 часов.

Из литературы<sup>[21]</sup> известно, что янтарная, глутаровая и адипиновая кислоты полностью окисляются щелочным перманганатом калия до щавелевой кислоты и двуокиси углерода соответственно за 60, 75 и 115 часов. В 35-часовом опыте получается, кроме того, 27,2% высших кислот, содержащих структуры, которые при последующем окислении также дают двухосновные насыщенные кислоты.

Однако увеличение времени пребывания продуктов реакции в реакционной смеси до 70 часов приводит к снижению выхода в основном высших кислот, тогда как выход двухосновных кислот снижается незначительно. Одновременно сильно возрастает выход щавелевой кислоты. Это явление может быть объяснено тем, что с удлинением времени превращения концентрация реагирующих веществ в растворе сильно понижается и, по всей вероятности, устанавливается равновесие между образующимся и расщепляющимся количеством двухосновных кислот. Количество высших кислот при этом неизменно должно уменьшаться. Выход щавелевой кислоты увеличивается за счет разложения двухосновных и высших кислот, что и видно из данных табл. 1.

Исходя из вышеизложенного, было решено изолировать высшие кислоты из реакционной смеси и окислять их отдельно. Полагали, что при

этом удастся не только сохранить двухосновные кислоты от их дальнейшего разложения, но и получить дополнительное количество их путем окисления изолированных высших кислот в более мягких условиях.

### Экспериментальная часть

Высшие продукты окислительного расщепления керогена кукуерсита — твердые и вязкие кислоты — были получены из концентрата сланца пласта В шахтного поля «Кивиылы». Концентрат был получен путем сепарирования суспензии порошка сланца в растворе поваренной соли (уд. вес 1,18) центрифугированием. Концентрат содержал 0,45% влаги и 8,45% золы. Его элементарный состав (на кероген) был следующий (в %):

Углерод	—	77,5
Водород	—	9,7
Азот	—	0,22
(по Кьельдалю)		
Сера	—	1,50
(по Эшка)		
Кислород	—	11,08
(по разности)		

Процесс окисления концентрата проводился ступенчато. Температура окислительного расщепления составляла  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ . Средняя длительность одного периода окисления равнялась 6,4 часам, после чего растворимые в щелочи продукты расщепления керогена отделялись, а остаток неокисленного керогена поступал на следующее окисление. Окисление проводилось с 1500 г концентрата в три приема. Общая продолжительность ступенчатого окисления на 500 г концентрата составляла 24—29 часов. Окисление производилось вводом кристаллического перманганата калия порциями по 3—5 г. Собранные вместе растворимые продукты составляли 79,2% от углерода керогена и были разделены на пять групп кислот [18, 19]: 1) летучие с водяным паром, 2) щавелевая кислота, 3) растворимые в кислой водной среде кислоты (смесь двухосновных кислот выше щавелевой), 4) нерастворимые в кислой водной среде вязкие кислоты и 5) нерастворимые в кислой водной среде твердые кислоты.

Предварительные опыты показали, что температура  $50^\circ$ , являющаяся наиболее благоприятной для окислительного расщепления высокомолекулярного вещества керогена, оказалась слишком жесткой для последующего окисления высших кислот. Комнатная температура ( $18\text{—}20^\circ$ ) вполне обеспечивала надлежащее окислительное расщепление и в то же время не была слишком агрессивной по отношению к получаемым продуктам.

Высшие твердые кислоты растворялись в 10-процентной КОН, затем разбавлялись дистиллированной водой до 1 л. При перемешивании раствора вносился кристаллический перманганат калия порциями в 1—2 г. Окисление проводилось ступенчато. Длительность одного периода составляла в среднем 2,9 часа. Общая продолжительность окисления 60 г твердых кислот составляла 26,3 часа. Отделение нерасщепленной части сырья от продуктов его окисления производилось путем обработки щелочного раствора насыщенным водным раствором хлористого бария. При этом исходные кислоты образовывали нерастворимые бариевые соли, а продукты их расщепления оставались в водном растворе. В итоге этого окисления 76,0% углерода твердых кислот подверглось расщеплению. Продукты окисления были разделены по той же методике [20] на четыре группы:

1) летучие с паром кислоты, 2) щавелевая кислота, 3) растворимые в кислой водной среде кислоты (смесь двухосновных кислот выше щавелевой) и 4) нерастворимые в кислой водной среде вязкие кислоты.

В тех же экспериментальных условиях окислялись высшие вязкие кислоты. В этой серии окисления средняя длительность одного периода составила 2,5 часа. Общая длительность окисления 60 г вязких кислот равнялась 15 часам. При этом было окислено 67,4% исходного углерода кислот. Здесь нерасщепленным остатком являлись уже только вязкие кислоты. Поэтому при разделении продуктов расщепления было получено три группы: 1) летучие с паром кислоты, 2) щавелевая кислота и 3) растворимые в кислой водной среде кислоты (смесь кислот выше щавелевой). При концентрировании водного раствора кислот выделялась плохо растворимая в воде себациновая кислота.

Таблица 2

## Результаты ступенчатого расщепления керогена кукурсита и высших продуктов его окисления

Наименование продукта	Из керогена		Из твердых нерастворимых кислот		Из вязких нерастворимых кислот		Общий выход кислот на исходный кероген. (Из керогена + твердые + вязкие кислоты)	
	количество углерода кислот на окисленный углерод керогена, %	количество кислоты, г	количество углерода кислот на окисленный углерод, %	количество кислоты, г	количество углерода кислот на окисленный углерод, %	количество кислоты, г	количество углерода кислот на окисленный углерод керогена, %	количество кислоты, г на 100 г керогена
Кислоты, летучие с водяным паром	2,1	36,8	3,2	14,0	2,2	11,7	3,6	5,8
Щавелевая кислота	2,6	83,0	2,6	20,7	1,8	16,8	3,8	11,1
Растворимые в воде кислоты*	10,7	180,2	20,9	86,7	69,2	336,0	37,6	55,7
Вязкие нерастворимые в воде кислоты	18,8	262,0	49,9	170,1	—	—	—	—
Твердые нерастворимые в воде кислоты	27,2	321	—	—	—	—	—	—
Всего	—	—	—	—	—	—	45,0	72,6

\* Растворимые в воде кислоты выше щавелевой.

Количественные результаты проведенных опытов приведены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что при отдельном окислительном расщеплении высших продуктов окисления керогена создаются более благоприятные условия для сохранения двухосновных кислот. В результате этого в заметных количествах выделена себациновая кислота и общий выход двухосновных кислот значительно повысился в сравнении с выходом продуктов, полученных при углубленном окислении самого керогена (табл. 1). Индивидуализация кислот выше щавелевой производилась методом распределительной хроматографии [22]. Идентификация осуществлялась только по элементарному составу и температуре плавления, так как подробная характеристика с получением данилидов кислот была проделана на более

ранних стадиях исследования [19]. Расчет выхода отдельных кислот производился по содержанию углерода на окисленный углерод керогена и в г на 100 г исходного керогена. Результаты анализа приведены в табл. 3. Из сравнения результатов табл. 2 и 3 видно, что суммарный выход двухосновных кислот после хроматографирования составляет только 86,0%. Остальная часть представляет собой потери и примесь высших кислот.

Таблица 3

Состав смеси двухосновных кислот, полученных при окислении керогена и продуктов его деструкции — твердых и вязких кислот (по данным хроматографического анализа)

Наименование кислот	Углерод кислот в % от окисленного углерода керогена				Количество кислот в г на 100 г керогена			
	Непосредственно из керогена	Из высших твердых кислот	Из высших вязких кислот	Всего	Непосредственно из керогена	Из высших твердых кислот	Из высших вязких кислот	Всего
C <sub>4</sub> — янтарная	1,4	0,3	1,0	2,7	2,6	0,8	1,9	5,3
C <sub>5</sub> — глутаровая	1,8	0,8	1,5	4,1	3,1	1,7	2,5	7,3
C <sub>6</sub> — адипиновая	2,1	0,9	2,0	5,0	3,1	1,8	3,1	8,0
C <sub>7</sub> — пимелиновая	1,8	0,9	2,8	5,5	2,7	1,7	3,9	8,3
C <sub>8</sub> — пробковая	1,1	0,7	2,9	4,7	1,6	1,2	3,9	6,7
C <sub>9</sub> — азелаиновая	0,7	0,5	2,4	3,6	1,1	0,8	3,1	5,0
C <sub>10</sub> — себациновая	—	—	0,9	0,9	—	—	1,1	1,1
C <sub>10</sub> и выше (себациновая и выше)	0,5	0,8	4,6	5,9	0,7	1,3	5,9	7,9
Всего	9,4	4,9	18,1	32,4	14,9	9,3	25,4	49,6

Как видно из приведенного расчета, на 100 г исходного керогена получается около 50 г чистых кислот от C<sub>4</sub> до C<sub>10</sub> включительно. При этом более 70% смеси составляют кислоты от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub> включительно. Следует учесть значительные потери, которые имели место как при выделении самих кислот, так и при их разделении. При больших количествах продукта потери, несомненно, уменьшатся.

С целью снижения лабораторных потерь кислот ход процесса выделения продуктов окислительного расщепления был упрощен, а именно, была исключена стадия раздельного выделения высших твердых гетероатомных кислот в виде нерастворимых бариевых солей. Тем самым была исключена и вторая операция выделения их из солей. Высшие кислоты выделялись суммарно, простым подкислением щелочного раствора продуктов окисления керогена. При этом твердые и вязкие кислоты выделялись вместе в виде нерастворимых в кислой водной среде соединений.

В результате этой серии опытов было получено только две группы продуктов: 1) растворимые в кислой водной среде кислоты и 2) нерастворимые в кислой водной среде — высшие кислоты. Последние подвергались дальнейшему ступенчатому окислению щелочным перманганатом калия (в ранее указанных условиях). Водный раствор кислот, полученный от окисления самого керогена и затем смеси высших твердых и вязких кислот, подвергался совместному количественному разделению. В табл. 4 приведен баланс выхода продуктов второй серии окисления.

Из сравнения данных табл. 2 и 4 следует, что уменьшение промежуточных операций (осаждения и выделения) приводит к увеличению выхода двухосновных кислот: по углероду (в округленных величинах) на 8% и по весу кислот на 100 г исходного керогена — на 14,4 г. Суммарные кристаллические кислоты и смесь вязких и кристаллических кислот разделялись хроматографически на силикагеле [22].

Таблица 4

Выход продуктов окисления, считая на кероген

Наименование продукта	Элементарный состав, %		Выход кислот по углероду на окисленный углерод керогена, %	Выход кислот в г на 100 г керогена
	С	Н		
Летучие с паром кислоты	—	—	2,5	4,1
Щавелевая кислота	—	—	3,9	8,3
Растворимые в кислой водной среде кислоты выше щавелевой (эфирный экстракт):				
а) кристаллы	44,2	6,0	4,0	7,0
б) смесь вязких и кристаллических кислот	51,4	7,1	36,7	55,0
Ацетоновый экстракт (вязкая масса)	45,4	6,4	4,7	8,1
Остаток высших нерастворимых кислот	60,0	9,8	6,2	8,0
Всего			58,0	90,5

Результаты этого анализа приведены в табл. 5. Данные хроматографирования показали, что 38,4% исходного углерода выделяется в виде двухосновных кислот выше щавелевой. При ступенчатом окислении оставалось еще около 6% углерода в виде высших кислот, при дальнейшем расщеплении которых (считая на исходный углерод керогена) должно получиться еще 1,5% кислот выше щавелевой. Таким образом, общий выход этой группы соединений составит 40%. Если же учесть разрушительное действие щелочного перманганата калия на двухосновные кислоты, то потенциальный выход двухосновных кислот следует считать более высоким.

Таблица 5

Состав смеси двухосновных кислот, полученной при окислении керогена до водорастворимых кислот (по данным хроматографического анализа)

Наименование кислот	Выход кислот по углероду на окисленный углерод керогена, %	Выход кислот в г на 100 г керогена
Янтарная	5,6	10,7
Глутаровая	6,9	11,8
Адипиновая	7,5	11,8
Пимелиновая	7,5	11,1
Пробковая	3,3	4,6
Азелаиновая	2,4	3,2
Себациновая и выше	5,2	6,7
Всего	38,4	59,9

При хроматографическом разделении смеси кислот янтарная, глутаровая, адипиновая и пробковая кислоты получаются в виде чистых белых кристаллов. Остальные гомологи выделяются в виде смеси кристаллов и вязкой части. Кристаллическая часть была отделена фильтрованием, а затем раздельно подвергнута анализу. В табл. 6 приведены выходы и характеристика этих смесей.

Таблица 6

Выходы и состав высших гомологов двухосновных кислот, выделенных хроматографированием

Наименование кислот	Исходное количество фракции, г	Кристаллическая часть			Вязкая часть			Выход из смеси кристаллов, %
		Выход, г	Элементарный состав, %		Выход, г	Элементарный состав, %		
			С	Н		С	Н	
Пимелиновая	3,30	1,72	52,7	7,57	1,58	53,0	7,54	52,2
Азелаиновая	1,10	0,55	57,3	8,49	0,55	57,1	8,73	50,0
Себациновая	1,65	0,40	59,2	9,0	1,25	56,0	8,0	24,2

Из приведенных данных следует, что вязкие части, выделенные совместно с пимелиновой и азелаиновой кислотами, имеют одинаковый состав с соответствующими кристаллическими кислотами. Поэтому можно считать, что вязкие части их являются изомерами пимелиновой и азелаиновой кислот. Вязкая часть фракции, выделяющаяся совместно с себациновой кислотой, по-видимому, помимо изомеров себациновой кислоты содержит частично осмолившиеся полимеры низших гомологов. Эта часть не растворяется в смеси третичного бутилового спирта с дихлорэтаном и выпадает из раствора. Из полученной смеси кристаллических и вязких двухосновных кислот (при помощи хроматографирования) было выделено 80% кристаллических кислот.

### Выводы

1. Проведено исследование с целью определения пригодности керогена кукурсита в качестве источника сырья для получения двухосновных насыщенных кислот от  $C_4$  до  $C_{11}$ .

2. В качестве метода для установления потенциального выхода двухосновных насыщенных кислот разработан способ ступенчатого окисления керогена и высших фрагментов его расщепления щелочным перманганатом калия.

3. Выделено и идентифицировано 38,6% исходного углерода керогена в виде двухосновных кислот от янтарной до себациновой включительно. Показано, что потенциальный выход этих кислот может быть повышен.

4. Путем хроматографического разделения и идентификации установлен индивидуальный количественный состав смеси. Установлено, что в зависимости от условий окислительной деструкции состав кислот может меняться. Выход кислот от адипиновой и выше может составлять свыше 70% от суммы получаемых кислот.

5. Исследованиями показана практическая целесообразность окислительной деструкции керогена кукурсита на двухосновные насыщенные кислоты от янтарной до себациновой включительно с выходом до 600—700 кг смеси кислот на тонну исходного керогена. При этом в качестве побоч-

ных продуктов получается от 40 до 60 кг одноосновных жирных кислот до каприловой включительно.

6. В настоящее время в Институте химии АН ЭССР разрабатываются способы окисления керогена промышленными окислителями и изучаются новые направления использования полученной смеси кислот и ее отдельных компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Modern Plastics, Encyclopedia, Vol. 1, New York, 1947.
2. F. Seiter, Lacke, Leime und Kleber auf Kunststoffbasis, Plaste und Kautschuk, 3. Jg., H. 1, S. 5, 1956.
3. F. Würstlin u. H. Klein, Ester monofunktioneller Alkohole als PVC Weichmacher, Kunststoffe, Bd. 46, H. 1, S. 5, 1956.
4. Dr. Kurt Thinius, Die Verwendung von Substanzen höheren Molekulargewichtes als Weichmacher, Plaste und Kautschuk, 3. Jg., H. 4, S. 78, 1956.
5. R. W. Moncrieff, Azelaic Acid Derivatives in the Field of Lubrication, The Industrial Chemist, Vol. 30, No. 349, p. 51, 1954.
6. E. M. Beavers and R. F. Coyne, U.S.P. 2499. 984, (Цит. по работе [5]).
7. Д. М. Рудковский, Реакция оксосинтеза и ее промышленное значение, Труды ВНИИ «ХИМГАЗ», вып. V. 1951, стр. 5.
8. А. Д. Петров, Химия моторных топлив, Изд. АН СССР, 1953, стр. 421.
9. Zur Plastaustellung der Deutschen Demokratischen Republik in Budapest, Synthetische Textilfasern, Plaste und Kautschuk, 2. Jg., H. 8, S. 172, 1955.
10. W. Ziegenbein, Polyamid als Plastwerkstoffe, Plaste und Kautschuk, 2. Jg., H. 8, S. 182, 1955.
11. H. R. Simonds, M. H. Bigelow, J. V. Sherman, The New Plastics, p. 310. New-York, 1946.
12. R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. 1, S. 316, Leipzig, 1942.
13. R. W. Moncrieff, Azelaic Acid Derivatives in the Synthetic Fibre and Plastics Industries, The Industrial Chemist, Vol. 30, No. 353, p. 259, 1954.
14. W. Treibs, H. Walther, K. Michaelis, H. Reinheckel, S. Hauptmann, Neuere Untersuchung über Dikarbonsäuren, Chemische Technik, 8. Jg., H. 4, 1956.
15. H. Stetter und M. Coenen, Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, Chemische Berichte, Bd. 87, Nr. 6, S. 872, 1954.
16. F. Runge, R. Heuter u. H. Wulf, Darstellung von Polycarbonsäuren, Chemische Berichte, 87, Nr. 10, S. 1430, 1954.
17. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукурсита, Изв. АН ЭССР, т. II, № 1, 1953, стр. 91.
18. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукурсита, Изв. АН ЭССР, т. II, № 4, 1953, стр. 551.
19. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукурсита, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 1, 1955, стр. 48.
20. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукурсита, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 4, 1955, стр. 587.
21. R. B. Randall, D. M. Bengner, C. M. Croosock, Researches on the Chemistry of Coal, Proc. Soc., Series A, Vol. 165, No. 992, pp. 432—452, 1938.
22. Takeru Higuchi, N. C. Hill, G. P. Corcoran, Analytical Chemistry, No. 3, 1952.



## KAHEALUSELISTE ALIFAATSETE HAPETE SAAMINE UUEST TOORAINEST

L. Pobul

A. Fomina,  
tehniliste teaduste kandidaat

Resüme

Varemates töödes on näidatud, et kukersiidi kerogeeni oksüdeerimisel leelise permanganaadiga tekib kahealuselisi alifaatseid happeid, mis leiavad laialdast kasutamist rahvamajanduses.

Käesolevas uurimuses selgitatakse kerogeenist oksüdeerimise teel kahealuseliste alifaatsete hapete saamise võimalust maksimaalses koguses.

Oksüdeerides kerogeeni astmeliselt 50°C juures, saadi kahealuseliste alifaatsete hapete kõrval ka kõrgema molekulkaaluga ühendeid, mis baariumkloriidiga sadestamisel eraldati kahte fraktsiooni — tahketeks ja viskoosseteks hapeteks. Oksüdeerides kumbagi fraktsiooni toatemperatuuril astmeliselt leelise permanganaadiga ilmnes, et ka nende lagunemisel tekib kahealuselisi alifaatseid happeid. Viimaste saagis oli kerogeenile ümber arvestades ligikaudu 14% suurem kui kõrgemaid happeid koos kerogeeniga oksüdeerides. Kahealuseliste alifaatsete hapete saagist oli võimalik suurendada vahepealsete operatsioonide lihtsustamisega, jättes ära tahkete hapete eraldamise viskoossetest.

Kerogeeni ja temast saadud kõrgemate oksüdatsiooniproductide lagundamisel tekkinud kahealuseliste alifaatsete hapete kromatografeerimine näitas, et individuaalkomponentide saagised olenevad katsetingimustest.

Kombineeritud astmelisel oksüdatsioonil eraldati 100-st grammist kerogeenist 60 grammi kahealuseliste alifaatsete hapete ( $C_4 \div C_{10}$ ) segu, mis sisaldas 70% kõrgemaid homolooge ( $C_6 \div C_{10}$ ).

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia InstituutSaabus toimetusse  
10. I 1957

## THE DERIVING OF DIBASIC ALIPHATIC ACIDS FROM A NEW RAW MATERIAL

L. Pobul, A. Fomina

Summary

In previous articles it has been shown that the oxidation of kukersite kerogen with alkaline permanganate results in a formation of dibasic aliphatic acids widely used in national economy.

The present work elucidates the possibility of deriving from kerogen a maximum amount of dibasic aliphatic acids by means of oxidation.

Besides dibasic aliphatic acids, combinations of a higher molecular weight have been obtained in the process of a stepwise oxidation of kerogen at 50°C, which, by precipitation with barium chloride have been separated into two fractions — into solid and viscous acids. When oxidating each fraction stepwise at room temperature with alkaline permanganate, it turned out that their decomposition called forth the formation of dibasic aliphatic acids, as well. The yield of the latter, when recalculated into kerogen, exceeded by ab. 14% the yield obtained at a joint oxidation of higher acids. The yield of dibasic acids could be increased by simplifying the intermediate operations: in omitting the separation of solid acids from the viscous ones.

A chromatographic study of the dibasic aliphatic acids formed at the decomposition of kerogen and of the higher products of oxidation derived from it proved that the yields of individual components depend upon testing conditions.

A combined stepwise oxidation of 100 gr. kerogen yielded a 60 gr. mixture of dibasic aliphatic acids ( $C_4 \div C_{10}$ ) containing 70% of higher homologues ( $C_6 \div C_{10}$ ).

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of ChemistryReceived  
Jan. 10, 1957