

ДЕЙСТВИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА КЕРОГЕН СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

А. С. ФОМИНА,
кандидат технических наук
З. А. ДЕГТЕРЕВА

В одной из предыдущих работ ⁽⁹⁾ указывалось, что концентрированная азотная кислота ($d=1,51$) наиболее эффективно взаимодействует с керогеном кукурсита при 80° . При этом за короткий промежуток времени (по сравнению с деструкцией при помощи щелочного перманганата калия ^(8, 9)), составляющего около 3,5 часов, весь кероген переходит в кислотный слой, образуя с ним гомогенный раствор. 77,5% углерода исходного керогена получается в виде органических соединений кислотного характера. Полученные продукты были разделены на восемь групп в зависимости от их растворимости в тех или иных растворителях. Элементарный состав отдельных групп был приведен в указанной работе. Данные первого этапа исследований взаимодействия керогена кукурсита с азотной кислотой показали целесообразность дальнейшего углубления работы, поскольку ее результаты могли представить интерес как с точки зрения познания химической природы керогена кукурсита, так и с точки зрения разработки химических путей использования керогена.

В группах кислых соединений, полученных при взаимодействии керогена с азотной кислотой, методом криоскопии в диоксане были определены средние молекулярные веса, эквивалент нейтрализации, эфирный ⁽¹⁰⁾ и гидроксильный эквиваленты, бромные числа ⁽⁷⁾ и количественное содержание нитрогруппы. Результаты определений приведены в табл. 1 и 2. Из этих данных следует, что полученные продукты (за исключением групп 6 и 8) представляют собой многофункциональные соединения.

Наиболее сложной по составу и молекулярному весу оказалась группа 1 («А_{тн}»), занимающая до 31% углерода исходного керогена.

Количественное определение нитрогруппы в продуктах проводилось методом восстановления ее двуххлористым оловом в соляной кислоте, в атмосфере водорода ⁽⁵⁾. При применении этой методики по отношению к известному соединению (нитробензолу) оказалось, что полного восстановления не происходит и, при указанной в прописи концентрации и количестве хлористого олова, восстановление составляет 33% от теории.

При увеличении концентрации хлористого олова вдвое результаты восстановления улучшаются (для нитробензола количество нитрогрупп определилось в 64,4% вместо 37,4% по теории). Эти данные следует считать удовлетворительными, так как при указанных условиях восстановления всегда в большей или меньшей степени протекают побочные реакции (в основном хлорирования аминов), способствующие получению заниженных результатов (6).

Таблица 1

Характеристика продуктов взаимодействия керогена с азотной кислотой ($d=1,51$) при 80°

Условное обозначение продуктов деструкции керогена	Выход на углерод исходного керогена в %	Отношение C/H	Эквиваленты			Средний молекулярный вес	Бромное число в г брома на 100 г вещества	Азот по Кьельдалю в %
			нейтрализации	эфирный	гидроксильный			
1. «А _{тв} », нерастворимый в кислоте, твердый	31,1	8,6	215	277	242	1100	2,2	3,7
2. «А», нерастворимый в кислоте, аморфный	6,7	7,7	201	336	143,7	565	—	4,4
3. «А», растворимый в кислоте и воде	8,0	7,9	126	486,6	156,7	140	4,1	5,8
4. «Б», нерастворимый в эфире	4,0	8,2	325	273	118,6	—	2,1	6,2
5. «Б», растворимый в эфире	6,9	7,6	147	406	117,6	325	1,2	3,7
6. Эфирный экстракт кислого фильтрата	14,2	6,6	108	нет	596	150	—	2,3
7. Ацетоновый экстракт сухого кислого остатка	3,8	7,0	102	229	нет	—	—	2,7
8. Летучие с паром кислоты	2,8	6,0	97,5	—	—	—	—	3,7

В исследуемых продуктах удалось установить от 49 до 15% восстанавливающегося азота.

Смесь низкомолекулярных продуктов (групп 6 и 8) подвергалась разделению на отдельные фракции с помощью распределительной хроматографии (8). Идентификация соединений, выделенных из отдельных фракций, проводилась на основании ряда показателей: элементарного со-

Таблица 2

Результаты количественного определения нитрогруппы методом восстановления

Условное обозначение исследуемого продукта деструкции керогена	Общее содержание азота в % по Кьельдалю	Содержание NO ₂ в % по Ластовскому	Азот занятый группой NO ₂ в %	Количество восстанавливаемого азота в % к общему
«А _{тв} »	3,7	6,0	1,8	48,9
«А», нерастворимый	4,3	4,3	1,3	30,0
«А», растворимый в воде	5,8	2,9	0,9	15,3
«Б», нерастворимый в эфире	6,2	5,9	1,8	29,1
«Б», растворимый в эфире	3,7	5,3	1,6	43,7

става, температуры кипения (для кислот летучих с паром) и температуры плавления (для кислот кристаллических). Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика индивидуализованных одноосновных и двухосновных кислот, выделенных из продуктов деструкции керогена кукурсита азотной кислотой ($d=1,51$) при 80°

Источник выделения кислоты	Элементарный состав в %		Температура кипения в $^\circ\text{C}$	Температура плавления в $^\circ\text{C}$	Предполагаемая кислота	Рассчитанный элементарный состав в %		Температура кипения в $^\circ\text{C}$ (по литературным данным (1))	Температура плавления в $^\circ\text{C}$ (по литературным данным (1))
	С	Н				С	Н		
Из смеси летучих с паром кислот	55,3	9,58	160 — 162	—	масляная	54,5	9,18	163	—
То же	47,6	8,15	140 — 142	—	пропионовая	48,6	8,10	140	—
То же	36,1	7,71	117,5	—	уксусная	39,9	6,99	118	—
Из эфирного экстракта кислого фильтрата	55,4	8,37	—	137 — 138	пробковая	55,1	8,10	—	140
То же	49,3	6,87	—	148 — 149	адипиновая	49,3	6,87	—	152
То же	53,7	7,31	—	—	некристаллизующая масса — смесь кислот	—	—	—	—

При сравнении результатов настоящего исследования с данными, полученными при окислительной деструкции керогена кукурсита щелочным перманганатом (8), обращает на себя внимание то обстоятельство, что состав как одноосновных, так и двухосновных кислот различный. При расщеплении азотной кислотой ($d=1,51$) щавелевая кислота не установлена совершенно. Вязкая часть кислот была загрязнена небольшой примесью азотистых соединений, которая, возможно, и препятствовала их кристаллизации. В настоящем разделе исследований, однако, главный интерес представляли высшие многофункциональные кислоты, как наиболее крупные осколки керогена (средний молекулярный вес 1100), обладающие более высокой ненасыщенностью основного углеродородного скелета. Для более глубокого изучения химической природы этой группы соединений («А_{тв}») был использован метод А. Беннинга (1), по сути дела являющийся современным оформлением метода М. И. Коновалова (3). А. Беннинг окислял каменный уголь 15—35-процентной азотной кислотой в автоклаве при температурах от 105 до 160°. При этом более 40% углерода исходного угля окислялось до CO_2 , а остальная часть углерода превратилась в смесь высокомолекулярных нерастворимых в кислой водной среде кислот с молекулярным весом 400—500 (называемых «регенерированными гуминовыми кислотами») и растворимых в бензолкарбонных и алифатических кислотах. Из навески угля, эквивалентной 100 г углерода, при 160° и взаимодействии с 32-процентной азотной кислотой автором было получено:

CO ₂	41,5 г,
алифатических кислот	2,5 г,
бензолкарбоновых кислот	10,5 г,
пикриновой кислоты	1,8 г,
нафталин-фенантроновых кислот	32,0 г,
высокомолекулярных кислот	25,5 г,
нерастворимого остатка	15,0 г.

При проведении исследования А. Беннинг установил, что взаимодействие угольного вещества с азотной кислотой начинается уже при 80°. Следующей ступенью оживления реакции являются температурные точки 105 и 130°. Окисление протекает как бы в две ступени, сопровождающихся наибольшим газовыделением. Для выяснения причин этого явления Беннинг провел ряд опытов окисления на веществах известного строения. С этой целью им были взяты соединения различных химических классов: парафины, оксипарафины, алкилированная ароматика, ароматические спирты, частично и полностью гидрированная ароматика, оксинафены и сложные вещества (полукокс, остаток угля от взаимодействия с HNO₃ и др.). При этом оказалось, что на первой температурной ступени (при 105°) реагируют бензиловый спирт, тетрагидронафталин, декалин, циклогексанол, каменный и бурый угли. Общим для известных соединений этой группы является наличие либо гидрированного ароматического кольца, либо алифатической окисленной боковой цепи. Продуктами превращения их были алифатические кислоты или их смесь с бензолкарбоновыми кислотами, или только последние. Бензиловый спирт дал только бензолкарбоновые кислоты (очевидно бензойную кислоту). На второй температурной ступени (130°) реагировали оксипарафины, алкилированная ароматика, декалин, каменный и бурый угли, антраценовое масло, полукокс и остаток угля от окисления азотной кислотой. В зависимости от класса исходных соединений здесь также получались только алифатические кислоты либо смесь их с бензолкарбоновыми кислотами, либо только бензолкарбоновые кислоты. Антраценовое масло и остаток угля от окисления HNO₃ давали только незначительное количество алифатических кислот, а главным образом бензолполикарбоновые кислоты. Полукокс дал следы бензолполикарбоновых кислот (в основном меллитовую кислоту). Образование алифатических кислот из нефтяных циклов полностью заканчивается при 105—110°. Дальнейшее увеличение выхода их происходит за счет окисления длинных алифатических цепей ароматических колец при температуре 130°. К сожалению А. Беннинг не дает количественных результатов окисления по сравнительным опытам. Качественная характеристика его исследований приведена в табл. 4.

В приведенной сводке данных Беннинга, помимо отсутствия количественных результатов, нет и качественных показателей по оксиароматическим соединениям и их производным, таким как фенол, его эфиры и высокомолекулярные производные фенола. В то же время ряд специалистов по химии сланцев считает, что в керогене кукерсита ароматические структуры находятся именно в форме связанных фенолов и их эфирных производных, которые при термическом превращении керогена (полукоксование) переходят в свободные фенолы смолы, а при окислении керогена перманганатом калия разрушаются до CO₂ и щавелевой кислоты.

Хотя в предыдущей работе (9) уже отмечалось, что ароматические оксисоединения и их производные нитруются еще лучше, чем углеводороды, тем не менее было решено провести сравнительные опыты в одинаковых условиях с фенолом, его метиловым эфиром и фенолформальдегид-

ной смолой в стадии резита.* Фенол и анизол являются соединениями, в которых гидроксильной или метоксильной группой замещен только один водород бензольного ядра, в то время как в керогене кукурбита подобные структуры могли бы быть только в связанном состоянии. В связи с этим на основании указанных двух соединений нельзя было делать всех заключений, касающихся химической природы высокомолекулярного вещества керогена.

Таблица 4

Результаты окисления ряда веществ разбавленной азотной кислотой
(по А. Беннингу)

Окисляемые соединения	Температура окисления		Продукты окисления	
	105°	130°	алифатические кислоты	бензолкарбоновые кислоты
CH ₃ — (CH ₂) ₄ — CH ₃	—	—	—	—
CH ₃ — (CH ₂) ₄ · CH ₂ OH	—	+	+	—
C ₆ H ₅ · R	—	+	—	+
C ₆ H ₅ · CH ₂ OH	+	—	—	+
Тетралин	+	—	+	+
Декалин	+	+	+	+
Циклогексанол	+	—	+	—
Каменный уголь	+	+	+	+
Бурый уголь	+	—	+	+
Остаток от азотнокислого превращения каменного угля	—	+	(+)	(поли)
Антраценовое масло	—	+	(+)	+
Полукок	—	+	—	(поли)

Условные обозначения: — отсутствует; (+) очень мало; + значительное количество; (поли) — бензолполикарбоновые кислоты.

Структурное крепление бензольного ядра в резите (трехмерном полимере) является с интересующей нас точки зрения одним из наиболее жестких; в то же время бензольное ядро имеет в виде фенольного гидроксильной слабое звено для окисления. В условиях перманганатного окисления подобного рода полимеры, разрушаясь, дают в подавляющей массе CO₂ и щавелевую кислоту. Это показано в работе Н. М. Караваева и И. М. Венер⁽⁴⁾ при окислении резорцинформальдегидной смолы. Результаты взаимодействия вышеуказанных соединений с разведенной HNO₃ приведены в табл. 5.

Из данных таблицы видно, что все три бензольных производных при взаимодействии с разведенной азотной кислотой в автоклаве дают при 105° ароматические продукты. При этом максимальный выход дал фенол, несколько ниже анизол и менее всего фенолформальдегидная смола (но не менее 10%). Из приведенных результатов исследований можно заключить, что: а) оксипроизводные бензольного ряда при взаимодействии с азотной кислотой в условиях опыта дают ароматические нитропродукты и б) выход ароматических нитропродуктов из полимерных (трехмерных) структур значительно снижается, но вполне четко устанавливается.

* Смола была приготовлена старшим научным сотрудником Института химии, кандидатом технических наук В. А. Риккеном из кристаллического фенола.

В результате проведения экспериментов в одинаковых условиях с А. Беннингом, в распоряжении авторов появился сравнительно обширный материал, который можно использовать для сравнения с продуктами взаимодействия как керогена кукуерсита, так и продуктов его расщепления. Обработке были подвергнуты: концентрат керогена, наиболее сложные осколки деструкции его концентрированной азотной кислотой — «А_{ТВ}» (средний молекулярный вес = 1100) и термобитум, любезно

Таблица 5

Результаты обработки ароматических оксипроизводных 20-процентной HNO₃ в автоклаве при 105°

Наименование обрабатываемого сырья и продуктов превращения	Выход продуктов		Элементарный состав в %			Отношение C/H
	в граммах	в % к углероду исходного сырья	C	H	сумма гетероатомов по разности	
Фенолформальдегидная смола (резит)	2,84	100	73	5,3	21,7	13,9
бен ольный экстракт кислого фильтрата	0,46	8,3	37,7	2,4	59,9	15,1
эфирный экстракт кислого фильтрата	0,27	5,1	39,6	3,9	56,5	10,2
Анизол	2,88	100	77,7	7,4	14,9	10,5
нерастворимые в кислоте кристаллы	2,7	46,8	38	2,6	59,4	14,6
растворимое в кислоте вещество, выделенное эфиром	0,25	—	—	—	—	—
Фенол	2,35	100	76,6	6,4	17,0	12,0
нерастворимые в кислоте желтые кристаллы	2,92	56,7	34,8	2,11	63,1	16,5
	0,55	0,6	31,4	1,30	67,3	24*

* Пикриновая кислота

предоставленный для исследования доцентом Таллинского политехнического института К. А. Каском. Термобитум был получен в результате термической обработки сланца-кукуерсита при 330° в течение 132 часов. При этом из керогена образовалось 48,2% растворимого термобитума и выделилось 51,8% летучих — смола, пирогенная вода и газы⁽¹⁰⁾. За счет длительности обработки при температуре 330° произошло глубокое превращение керогена в термобитум при одновременном выделении 51,8% летучих веществ.

Результаты взаимодействия керогена, «А_{ТВ}» и термобитума с азотной кислотой приведены в табл. 6.

Следует отметить, что кероген кукуерсита в опытах при 105° в условиях А. Беннинга, — т. е. при соотношении сырья к кислоте 1 : 18 и длительности обработки в 4 часа, — полностью деструктировался до растворимых в органических растворителях соединений и окислов углерода, причем в нерастворимую в кислой водной среде, но хорошо растворимую в ацетоне часть переходило незначительное количество исходного углерода. Подобное же поведение наблюдалось и для «А_{ТВ}». Для термобитума эти условия оказались недостаточными. Только после двукратной обработки при 105° (8 часов) и 4-часовой обработки при 130° нерастворимый в кислоте остаток составил 12,7%. Таким образом,

Результаты взаимодействия, «А_{ТВ}», керогена и термобитума с 20-процентной HNO₃ при 105° в автоклаве

(Отношение обрабатываемого материала к кислоте 1 : 18)

Наименование исходного сырья и продуктов превращения	Выход продуктов		Элементарный состав в %			Отношение С/Н	Содержание азота в % по Кьельдалю
	в граммах	в % к углероду исходного сырья	С	Н	сумма гетероатомов по разности		
«А _{ТВ} »	3	100	58,2	6,8	35	8,6	
нерастворимый в кислоте	0,6	18,8	56,1	6,8	37,1	8,2	3,1
растворимый в кислоте	1,0	26,2	45,9	6,7	47,4	6,8	2,7
Кероген	66	100	77,5	9,7	12,8	8,0	0,4
нерастворимый в кислоте	6,1	7,1	60,2	7,5	32,3	8,0	4,8
растворимый в кислоте:							
эфирный экстракт кислото-фильтрата	29,9	28	47,8	6,7	45,5	7,1	1,0
ацетоновый экстракт сухого кислото-остатка	4,7	4,4	48,3	6,6	45,1	7,3	—
Термобитум*	7,7	100	85,2	8,1	6,7	10,5	—
нерастворимый в кислоте продукт окисления через 4 часа при 105°	4,4	43	63,3	4,2	32,5	15,0	3,4
то же после 8 часов	3,9	37	62,5	3,1	34,4	20,1	3,6
то же после 8 часов при 105° и 4 часов при 130°	1,4	12,7	58,8	3,0	38,2	19,6	3,5
растворимые в кислоте продукты:							
эфирный экстракт	2,77	20,7	48,5	4,0	47,5	12,1	2,4
эфирно-ацетоновый экстракт	0,68	4,22	40,6	4,0	55,4	10,1	—
летучие с паром кислоты	0,15	0,75**	—	—	—	—	—

* Элементарный состав несколько отличается от данных К. А. Каска.

** В пересчете на уксусную кислоту.

уже по взаимодействию с азотной кислотой термобитум резко отличается как от керогена, так и высокомолекулярных осколков его деструкции («А_{ТВ}»). При сравнении с качественными данными А. Беннинга (табл. 4) термобитум следует отнести к веществам явно ароматической структуры, тогда как первые два объекта (кероген и «А_{ТВ}») могут быть отнесены к широкому диапазону оксисоединений, в том числе (как показывают данные табл. 5), возможно, и к оксibenзольным структурам типа фенола и его эфиров. Выяснению этого вопроса служат данные табл. 5 и 6. В самом деле, продукты обработки термобитума разбавленной азотной кислотой, полученные в виде высокомолекулярного вещества, содержат в углеводородном скелете так мало водорода, что отношение С/Н поднимается до 15,0 (эта ненасыщенность соответствует продуктам превращения анизолы и фенолформальдегидной смолы). Последующая обработка их при 105° и 130° приводит к дальнейшему увеличению ненасыщенности углеводородного скелета (они занимают промежуточное положение между двумя фракциями нитропроизводных из фенола). Эфирный и эфирноацетоновые экстракты растворимых в разбавленной кислоте продуктов по ненасыщенности приближаются к жирноароматическим продуктам той же фенолформальдегидной смолы.

Все вышеизложенное подтверждает, что термобитум содержит значительное количество ароматического углерода (не менее 50%). Ароматическая структура термобитума доказана и в цитированной работе К. А. Каска (10). Таким образом еще раз доказывается то положение, что азотная кислота в противоположность щелочному перманганату позволяет установить наличие ароматических соединений в каком бы виде они ни находились, в том числе и фенольные структуры и их производные.

Результаты взаимодействия керогена и его высокомолекулярных осколков («А_{тв}») с разведенной азотной кислотой показывают, что они совершенно отличны от результатов, полученных для фенолформальдегидной смолы, анизола и фенола (табл. 5). Это различие особенно рельефно выступает при сравнении (нерастворимых в кислоте продуктов азотнокислого превращения керогена и термобитума, а также продуктов расщепления его («А_{тв}») и термобитума. Для первой группы сравниваемых продуктов отношение С/Н составляет 8 и 15, для второй — 8,2 и 19,6 (табл. 6). Дальнейшее превращение нерастворимого продукта окисления керогена с азотной кислотой в более жестких условиях (за счет увеличения продолжительности взаимодействия или повышения температуры опыта до 130°) приводит к деструкции его на $\frac{2}{3}$ до CO₂ и на $\frac{1}{3}$ на насыщенные, главным образом двухосновные кислоты.

Обзор всего экспериментального материала, полученного в результате изучения взаимодействия керогена кукурсита с азотной кислотой, позволяет сделать ряд заключений:

1. Азотная кислота концентрированная (около 99%) при атмосферном давлении и при 80°, или разбавленная (20%), в автоклаве при 105°, производит главным образом окислительное расщепление высокомолекулярного вещества керогена кукурсита до растворимых продуктов кислотного характера (со средним молекулярным весом высших осколков около 1100) и окислов углерода.

2. Выход органических соединений, в зависимости от условий опыта, колеблется в широком диапазоне. Максимальный выход составлял 77,5% на исходный углерод керогена.

3. За исключением одноосновных и двухосновных кислот, все остальные продукты расщепления имеют сложный многофункциональный состав. При дальнейшем расщеплении сложных осколков они также распадаются на насыщенные двухосновные и одноосновные кислоты и окислы углерода.

4. Путем распределительной хроматографии и последующей идентификации установлено, что в состав смеси одноосновных летучих с паром кислот входят уксусная, пропионовая и масляная кислоты. Смесь двухосновных насыщенных кислот состоит из адипиновой и пробковой кислот.

5. Произведенные опыты по взаимодействию фенолформальдегидной смолы, анизола, фенола и термобитума с разведенной HNO₃ (в аналогичных с исследованиями А. Беннинга условиях) показали, что все ароматические структуры, в том числе и вышеперечисленные оксипроизводные бензола, в большей или меньшей мере дают ароматические нитропродукты или бензолкарбоновые кислоты, которые уже по своему элементарному составу (в частности по отношению С/Н) вполне выявляются как ароматические соединения.

6. Взаимодействие керогена и крупных осколков его расщепления с разбавленной HNO₃ в автоклаве при 105° существенно отличается как по характеру самого превращения, так и по составу продуктов превра-

щения от взаимодействия HNO_3 с соединениями ароматической природы, в том числе и содержащих только часть углерода в виде ароматического (термобитум кукерсита, тетралин и др.).

7. На основании экспериментального материала по взаимодействию азотной кислоты с рядом известных ароматических и оксиароматических соединений можно полагать, что последние не играют существенной роли в структуре керогена.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
5 VII 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Benning, Bedeutung der Oxydation mit Salpetersäure für die Konstitutionsaufklärung der Steinkohle, Brennst. Chem., Bd. 36, Heft 3/4, 1955, S. 38—43.
2. А. П. Грошев, Технический анализ, Госхимиздат, 1953, стр. 469—473.
3. М. И. Коновалов, Нитрирующее действие азотной кислоты на углеводороды предельного характера, Журнал Русского физико-химического общества, т. XXXI, вып. 2, 1894.
4. М. Н. Караваев и И. М. Венер, О битуме гдовского сланца, Труды ИГИ, т. II, Изд. АН СССР, М., 1950.
5. Р. П. Ластовский, Технический анализ промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1949, стр. 219.
6. N. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 1931, S. 616.
7. Standard Methods for Testing Petroleum and its Products, Eleventh Edition, Institute of Petroleum, London, 1951, p. 51—53.
8. А. С. Фомина и Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукерсита, Сообщение третье, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 1, 1955.
9. А. С. Фомина и З. А. Дегтерева, Действие азотной кислоты на кероген сланца-кукерсита, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.
10. К. А. Каск, О битуминизации керогена сланца-кукерсита, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 63, 1955.
11. Р. Шнейдер и Р. Фьюссон, Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, М., 1950.

LÄMMASTIKHAPPE TOIME KUKERSIIDI KEROGEEENISSE

A. FOMINA,
tehniliste teaduste kandidaat

Z. DEGTEREVA

Resümee

Artiklis esitatakse uurimistulemused, mis käsitlevad lahja lämmastikhappe toimet autoklaavis 105° juures kukersiidi kerogeenisse ja selle oksüdatiivsel lagundamisel 99%-lise lämmastikhappega saadud kõrgmolekulaarsetesse fragmentidesse. Esitatakse ka samades tingimustes kukersiidi kerogeeni termobituumeniga, fenoolformaldehüüdvaiguga, anisooliga ja fenooliga tehtud võrdluskatsete tulemused. A. Benningi (tabel 4) ja käesoleva uurimuse andmed (tabelid 5 ja 6) näitavad, et kõik aromaatsed ühendid, nende hulgas nii lihtsa kui ka keerulise oksübensoolse struktuuriga, samuti ühendid, milles on ainult osa aromaatsed süsinikku, annavad katse tingimustes suuremal või vähemal hulgal aromaatsed nitroprodukte ja bensoolkarboonhappeid. Viimaseid saab kindlaks teha aromaatsetele ühenditele iseloomuliku C/H vahekorra järgi nende elementaarkoostises.

Rõhu all ei reageeri kukersiidi kerogeen ja kerogeeni lagundamise kõrgmolekulaarsed fragmendid lahjendatud lämmastikhappe toimele nii nagu autorite ja A. Benningi poolt uuritud aromaatsed ühendid. Täielikult destrukteerub kukersiidi kerogeen 105° juures, muutudes lahustuvateks orgaanilisteks ühenditeks ja süsinikoksüüdideks. Seejuures saadakse keerulised mitmefunktsionaalsed happed ning küllastatud kahealuselised happed ja ühealuselised veeauruga lenduvad happed, mis on madala süsiniku ja vesiniku suhtega. Keerulisemad reaktsiooni produktid annavad edasisel lagunemisel süsinikoksüüde ning küllastatud kahe- ja ühealuselisi happeid.

Kukersiidi kerogeeni, samuti tuntud aromaatses ja oksiaromaatses struktuuriga ühendite lagundamise andmete võrdlemisel Benningi andmetega tulid autorid järeldusele, et aromaatsed struktuurid ei evi kukersiidi kerogeeni ehituses olulist osa, vastasel korral oleks see kindlaks tehtud tüüpiliste produktide saamisega.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
5. VII 1956

ACTION OF NITRIC ACID ON KUKERSITE-SHALE KEROGEN

A. FOMINA, Z. DEGTEREVA

Summary

The article contains the description of the results of the interaction of Kukersite shale kerogen and the highly molecular fragments of its destruction (obtained from oxidizing separation of kerogen with concentrated nitric acid — 99%) with diluted nitric acid in an autoclave at 105° according to M. I. Konovalov's method, in conditions analogical to those of the experiments of A. Benning. In addition to A. Benning's qualitative data quantitative results are given about the interaction of nitric acid with phenol — formaldehyde tar (in the resite stage), anizol, phenol and thermo-bitumen obtained from Kukersite shale at 330°. The comparison of the character of interaction as well as of the quality of reaction products of certain combinations and thermo-bitumen on one hand and of Kukersite kerogen and its highly molecular fragments on the other has shown quite definite differences. The products of interaction between nitric acid and certain benzol oxy-derivatives had a ratio C/H from 14 to 24 (Table 5). In the experiment conditions the interaction of thermo-bitumen (the product of thermal aromatization of kerogen) with the diluted HNO₃ was more complicated as more time and higher temperatures were required (8 hours at 105° and 4 hours at 130°, instead of 4 hours at 105° for kerogen). The obtained products of destruction were also of a clearly aromatic character (ratio C/H from 10 to 20). At 105° a complete destruction of Kukersite kerogen resulted in acids of different complexity (ratio C/H 8—7).

On the basis of comparing their own experimental results with A. Benning's data the authors came to the conclusion that aromatic structures are not essential in the structure of kerogen substance.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry*

Received
July 5, 1956