

2.206983

УСПЕХИ НАУКИ и ТЕХНИКИ

Э. ДОНАТ и А. ЛИССНЕР

УГОЛЬ и НЕФТЬ

Г. ГЕФЕР

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ТОРФА и КАМЕННОГО УГЛЯ

Перевод А. Ф. ДОБРЯНСКОГО

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х.
ПЕТРОГРАД

1923

КОНТРОЛЬНЫЙ ЛИСТОК
СРОКОВ ВОЗВРАТА

КНИГА ДОЛЖНА БЫТЬ
ВОЗВРАЩЕНА НЕ ПОЗЖЕ
УКАЗАННОГО ЗДЕСЬ СРОКА

Копия, пред. выдана.

21

25.

~~200350~~



КОНТРОЛ
СРОКО
КНИГА
ВОЗВРАЩ
УКАЗАНИЕ
Молч. пред

СОУНЬ ИМ. В. Г. Белинского

Э. ДОНАТ и А. ЛИССНЕР

УГОЛЬ и НЕФТЬ

Г. ГЕФЕР

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ТОРФА и КАМЕННОГО УГЛЯ

Перевод А. Ф. ДОБРЯНСКОГО

КНИГОХРАНИЛИЩЕ

ОБЛ. БИБЛИОТЕКИ

г. СВЕРДЛОВСК

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х.

ПЕТРОГРАД

1923

СОУНБ
им. В. Г. Велицкого
Обменный фонд

Б 67

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО

Типография „Красный Печатник“. Петроград, Международный пр., 75.
Петрооблит № 6468.

Тираж 2000 экз.

Свердловская
обл. универсальная
печатающая фабрика
им. В. Г. Белинского

От переводчика.

Предлагаемый перевод сделан с книги Доната и Лиснера, изданной в Штутгарте осенью 1920 г., следовательно, сравнительно недавно, вскоре после несчастной для Германии войны. Авторы поставили себе задачей проследить возможную связь между каменным углем и нефтью с различных точек зрения. Попутно дается едва-ли не исчерпывающий литературный материал, очень бедный и в большинстве случаев старый, но все же освещенный с современных точек зрения, убедительно доказывающий, что никакой генетической связи между этими продуктами нет. Таким образом, химикам не остается места для экспериментальных и даже умозрительных заключений, зато для химиков-технологов эта связь, выражающаяся в химическом родстве угля и нефти, во внутреннем их подобии, является полем для обширной работы.

Лишь в самые последние годы война выдвинула такие требования и возможности, которые сделали эту химическую связь угля и нефти предметом исследований и подсчетов в техническом, заводском масштабе. Поэтому насколько разочарованы будут химики, прочтя эту книгу и не найдя в ней ничего существенно нового, настолько же очарованы будут удивительными перспективами будущего химики-технолога.

Новый способ получения нефтеобразных продуктов и их дериватов из таких сравнительно малоценных материалов, как бурый уголь, технически неудобные сорта каменного угля и даже торф, конечно, не везде может быть оправдан

экономически. Германия, промышленная жизнь которой получала главные средства извне и раньше, теперь после войны поставлена в несравненно более неудобные, даже невыносимые условия. Немудрено поэтому, что для нее вопрос о жидком топливе является вопросом жизни или смерти. Книга Доната пестрит соображениями и заботами такого рода. Читателям можно рекомендовать учесть это обстоятельство, чтобы не слишком ревностно разделять радужные мечты немецких представителей химии и сопряженных с нею дисциплин. Они видят то, что хотят видеть, и сомнительно, чтобы в ближайшее время даже немецкой изворотливости удалось преодолеть некоторые экономические трудности нового вида промышленности.

Предлагаемый перевод будет небезинтересно прочесть не только тем, кто интересуется наукой. Русским читателям, конечно, не следует забывать, что исключительное богатство России нефтью на некоторое время отодвигает от нас вопрос о нефтяных дериватах, столь остро стоящий в Германии. Но не следует забывать и о том, что наша нефть далеко, на окраинах страны, что наши транспортные средства до нельзя ничтожны, что промышленность наша и раньше, а особенно теперь может быть только грубой, массовой, так сказать, „сырой“, т.-е. как-раз потребляющей громадные количества топлива для переведения ископаемого и др. сырья в полупродукты и для вывоза их за границу. Да и кто из нас не знает, что наша нефть сравнительно бедна бензином и парафином? К сожалению, самые культурные, производительные наши районы лишены крупных естественных источников энергии. Поэтому мы из-за 3000 верст ввозим необходимые нам калории, имея их в 100 верстах расстояния, если не ближе.

Наш центральный угольный район содержит в себе громадные запасы угля, приблизительно, не менее 500 миллионов тонн, а вероятно, гораздо больше. Уголь этот представляет собою богхед, а главным образом, бурые и курные сорта, большей частью золистые, хрупкие, вообще невысоких технических качеств и почти не выдерживающие перевозки

ни механически, ни экономически. Углю этому предназначено быть утилизированным на месте. Как увидит из этой книги читатель, немцы и даже англичане рассчитывают использовать не только угольную мелочь, но даже пустую породу из отвалов копей, содержащую часто гораздо меньше угля, чем негорючих пород. Там надеются и из такого материала получать ценные продукты. Неужели же так благополучно обстоит топливный вопрос у нас, что мы можем игнорировать уголь хотя-бы и с 6—7000 калорий? Используя в генераторах с перегонными ретортами полное газирование угля вплоть до негорючей золы в остатке, мы могли бы иметь, во-первых, колоссальные количества газа, калории которого нетрудно перевести в килоуатты, а во-вторых, в качестве побочного продукта, горючие, если не смазочные, масла, очень удобные для перевозки.

Будем надеяться, что выпускаемый перевод, быть-может, пробудит в ком-нибудь из специалистов интерес к нашим, если и не забытым, то плохо сознаваемым богатствам. Не излишне будет также вспомнить, что, если нефть и образуется в наши дни, то, во всяком случае, недостаточно быстро, и что когда-нибудь наступит момент, когда нефтяные пласты будут истощены или вовсе исчерпаны. Между тем в „наш век бензина и электричества“ потребление нефти непомерно быстро и неуклонно ползет вверх. И с этой точки зрения русским специалистам не вредно будет познакомиться с теми мотивами, которые так сильно толкнули топливную проблему за границу, и с теми путями, которые, повидимому, привели или приведут к ее успешному разрешению.

С другой стороны, книга Доната для русских промышленников и не близоруких техников может иметь и педагогическое значение. Она ясно показывает, какое значение придается нефти за границей, где, можно сказать, дорожат каждой каплей ее. У нас же наблюдаются такие явления, как перенос центра нефтяной промышленности из одного района в другой, в виду мнимого истощения, небрежное обращение со скважинами, вялое или даже несуществующее использование некоторых нефтеносных районов и т. п. Мы до

сих пор смотрим на нефтяные газы, как на забавную штуку и только, до сих пор сжигаем в форсунках сырую нефть вместо мазута, хотя такая замена возможна во многих случаях. Самое добывание нефти сплошь и рядом носит хищнический характер. Даже не умеем показать товар лицом, приготавливая нелепые бензиновые смеси и почти не добывая некоторых фракций. У нас всегда на лицо крайности: либо жжем без толку нефть, либо сразу переходим на дрова. Нет почти никакой координации между добычей и утилизацией угля и нефти и паровозы, перевозящие каменный уголь, часто идут на нефть и наоборот. Во время войны со всеми ее тягостями для промышленной жизни страны наша самоуверенность и переоценка производительных сил страны допускала беспорядочную порчу тысяч пудов керосина для добычи несчастных десятков пудов бензола, хотя его также прекрасно можно было получать и из мазута, не говоря уже о каменноугольной смоле, которою даже и не интересовались.

Книга Доната и Лисснера есть, в сущности, стон истощенной Германии. Надо ли прибавлять, что в будущем нам придется присоединиться к нему, настолько плохо сознаем мы исключительную стоимость нашей нефти. Нефть эта наш естественный золотой фонд, уголь — проценты. Сжигая нефть при наличии хотя-бы и скверных углей, с точки зрения грядущих перспектив топливной промышленности, излагаемых в предлагаемой книжке, мы тем самым растрачиваем основной капитал, хотя хорошо могли бы жить только на проценты с него.

Новые методы утилизации горючего — это, конечно, еще только намеки на громадное будущее вопроса, но это не должно усыплять нашу бдительность, потому что даже Америка, единственная страна, сравнимая с Россией в смысле богатства нефтью, уже проснулась, излечившись от нефтяной горячки, и деятельно работает в области утилизации малоценных видов горючего.

Когда предлагаемый труд Доната и Лисснера был переведен, в журнале „Die Naturwissenschaften“ 1922 г. появилась

очень интересная статья Гефера о происхождении углей. Перевод ее помещается между первой и второй главой книги Доната и служит как-бы продолжением первой главы, в которой сжато излагаются главнейшие теории происхождения угля. Своим деловым характером и выводами, основанными на строго научных фактах, статья Гефера выгодно отличается от несколько спекулятивных теорий Доната, и в этом редакция и переводчик желали-бы видеть оправдание такому включению работы одного автора в работу другого, тем более, что русским читателям сейчас еще почти недоступны новейшие журналы, что не позволяет даже специалистам быть в курсе последних завоеваний химии угля.

Переводчик.

СОУНЬ им. В. Г. Белинского

ВВЕДЕНИЕ.

Нефть и уголь относятся к числу важнейших видов сырья, встречающегося в природе. Значение их для общей промышленной жизни наций, в течение последних десятилетий и во время истекшей войны, определенно выдвинулось на первый план, и несколько больше теперь случаев насадить, где это возможно, новые виды промышленности! В каждом государстве топливный вопрос теперь стоит на первом плане, и хорошо живет только той стране, которая имеет в распоряжении на собственной территории достаточное количество угля и нефти или заменяющего ее продукта. В таком счастливом положении в Европе находятся только Россия, Румыния и Польша, владеющие нефтяными полями. Остальные страны в лучшем случае обладают громадными запасами угля, в то же самое время испытывая серьезную нужду в нефти и всех из нее получаемых продуктах: в бензине, горючих и смазочных маслах и т. п. Таковы Англия, Германия, Франция и Италия, до сих пор принужденные ввозить нефтяные дериваты из стран, владеющих природными нефтяными богатствами, от которых они находились, поэтому, в постоянной зависимости. Ее тяжесть была во всяком случае весьма ощутительна, а потому наука и техника вынуждены были придумывать средства и способы как-нибудь обеспечить нефтью независимость собственной страны. В Англии и Германии этому вопросу уделялось особенно много внимания. Даже в Америке, стране наиболее богатой нефтью, подумывают о том, что должен же когда-нибудь наступить момент, когда богатства подземных нефтехранилищ уменьшатся или будут исчерпаны, что и учитывают уже теперь некоторые предусмотрительные люди. Так, Gilbert и Pogue ¹⁾ (50) высказали мнение, что производительность

¹⁾ Division of Mineral Technology U. S. National Museum, Washington, Government Printing office.

Цифры, помещенные в скобках, указывают оригинальные статьи, приведенные под тем же номером в перечне литературы в конце книги.

буровых скважин уже достигла своего максимума и даже превзошла его, и что рекомендуется поэтому самое экономическое и бережливое расходование нефти. Уже пора обратить внимание на поверхностные местонахождения нефти и на прикладную промышленность, в особенности на перегонку битуминозных сланцев в Шотландии и Соединенных Штатах. Во всяком случае, имеется очевидная необходимость бережно обращаться с отечественными месторождениями. Впрочем, если даже и не думать о скором истощении нефтяных богатств Америки, то все-таки нельзя не считаться с растущим вместе с выработкой нефти падением содержания в ней бензина, а при современном его значении для автомобилей и, особенно, для воздухоплавания, придется придумывать что-нибудь его заменяющее.

Старательные исследования, произведенные в этом направлении, открыли в наших ископаемых углях, особенно в каменных и бурых, драгоценный материал для получения нефтяных продуктов. Угли, уже и сами-по-себе имеющие большое значение, получают еще большее, сейчас еще не поддающееся учету, тем более, что извлечение из них нефтяных продуктов, насущнейшее требование нашего времени, безубыточно и без потерь повышает их стоимость. Статьи в ежедневной прессе и специальной литературе показывают, каким интересом пользуется в некоторых крупных государствах вопрос о добывании нефтяных продуктов из углей, и мы должны кратко указать здесь основные пункты тех ходячих мнений, которые имеют значение для рассматриваемой проблемы.

В Англии уже с самого начала войны большие союзы специалистов, а также правительственные учреждения заняты были устройством собственной нефтяной промышленности. В этом смысле особенно интересны два кардинальных мнения, высказанные: комитетом Institution of Petroleum Technologists, Petroleum Research Department, и нефтяным комитетом, назначенным министром обороны. Первый поставил себе целью: выяснить наличность кеннельского угля и сходных минералов, годных для добывания моторного бензина и пр., масел для топлива и других продуктов, а также, если это окажется возможным, представить проект их использования. В представленном затем докладе выяснилась возможность добывать путем перегонки при низких температурах кеннельского и сходных с ним углей громадные количества масел. Рассматривалось это с двух точек зрения: во-первых, как чисто военное мероприятие, связанное только с обслуживанием армии моторным бензином и топливом, а во-вторых, как промышленное перманентное предприятие. Владельцам копей и специалистам казалось, что на-лицо, так-сказать, имеется громадное количество углей, годных для этой цели, и будто бы возможно было ежедневно давать до 10.000 тонн угля,

из которого ежедневно выгонялось бы до 300.000 галлонов сырого масла, т.-е. 400.000 т. в год. Указанные цифры были выведены из опыта, согласно которому тонна английского угля давала от 15 до 80 (в лучшем случае) галлонов масла, в среднем 30 галлонов. После очистки это сырое масло дало минимум 8% моторных масел, т.-е. бензина, и от 40 до 50% топливного. Особенно многообещающей казалась добыча масла на месте, у отвалов из копей, из угольной мелочи — приблизительно до 15% задания. Комитет института нефтяных технологов пришел, далее, к заключению, что военное министерство должно дать твердую программу относительно заготовки рабочей силы, сырья и транспортных средств, и что, кроме того, правительство должно участвовать в предприятии помещением капитала и риском в постройке заводов для добывания масел и оказать необходимые льготы и поддержку. Далее комитет рекомендовал постройку большой опытной станции.

Комитет, созданный министром обороны, во главе которого стоял Лорд Крю (Crew), прежде всего выяснил запасы в стране кеннельского угля и других углистых веществ, а затем условия добычи и транспорта сырья, равно как и методы газирования для получения нефтяных продуктов. Однако, в противоположность мнению нефтяных технологов, этот комитет пришел к менее утешительным выводам. Согласно данным бюро по исследованию нефти, необходима ежедневная добыча до 12.700 тонн кеннельского угля или заменяющих его минералов, чтобы дать потребляемое в Англии ежедневно количество нефтяных дериватов. В действительности же, в силу разных обстоятельств вроде незначительной мощности угольных пластов, недостатка рабочих рук и т. д. ежедневно можно было рассчитывать только на 2000 тонн; таким образом количество жирных углей и т. п. веществ далеко не достигало первой указанной цифры. Одновременно указывалась возможность значительно увеличить добычу масел путем увеличения коксования угля, при чем на каждые 20 миллионов тонн коксованного угля получалось бы 1—1¼ миллионов тонн масел для нужд морского и воздушного флота.

В обширном обзоре комитета особого совещания для научных и промышленных исследований (Committee of the Privy Council for Scientific and Industrial Research), отдел по исследованию топлива (Fuel Research Board) ставит, между прочим, ряд вопросов относительно добычи нефтяных дериватов из угля, а именно: возможна ли замена полностью или частично тех 30—40 миллионов тонн угля, расходуемого ныне на отопление помещений и т. п., при помощи бездымного топлива в твердом или газообразном состоянии, получаемого перегонкой угля при низких температурах? Можно ли получить необходимое для флота количество топливных масел путем

„карбонизации“ ¹⁾ угля, ныне сжигаемого для промышленных целей и домашних целей? При карбонизации угля, конечно, должно быть найдено применение для всех побочных продуктов. Флот потребляет столько масел, сколько должны дать 20—30 миллионов тонн коксуемого угля. И, наконец, чтобы получить 1 миллион тонн масел для двигателей, необходимо карбонизовать 20 миллионов тонн угля, причем получится до 15 миллионов тонн кокса.

Стремления официальных учреждений Англии, повидимому, пробудили интерес и в промышленных кругах ее. Так, напр., в начале 1918 г. образовался синдикат для добычи масел из угля и других минералов, имевший в виду построить завод с суточной переработкой 10.000 тонн.

В Германию, на запрос государственного казначейства о рациональном использовании угля, выдающимися специалистами была вынесена резолюция, (134) выдержанная в скептических тонах и не возлагавшая много надежд на новый способ перегонки угля, хотя „институт по исследованию угля“, открытый 27 июля 1914 г. в Мюльгейме, как это явствует из трех томов собрания работ этого института, приводил серьезные доводы в пользу добычи нефтяных дериватов из угля. Собранные там лабораторные данные были быстро и по достоинству оценены другой стороной, и их использование увенчалось успехом. Так, при участии первых выступивших фирм Германии, было основано „Общество Технологии Угля в Эссене-Руре“, а затем и другие. Уже 25 февраля 1918 г. союз немецких промышленников по смоляным минеральным маслам и бензолу обратился в рейхстаг с убедительно мотивированной просьбой об умеренных, покровительственных пошлинах на промышленность смоляную (буро- и каменноугольную), бензольную и по добыче минеральных масел. Из просьбы этой видно, что в довоенный период Германия ввозила из-за границы не только осветительные масла, но также большие количества необходимых смазочных масел, топливных, для двигателей и т. п. Напр., в последний мирный 1913 год, ввоз достиг:

	Тонн.	На сумму.
Осветительные масла	745.460	59.041.000 Mk.
Газовые масла	51.943	3.325 000 „
Бензин	265.033	54.332 000 „
Смазочные масла	197 807	33.882.000 „
Парафин	16.927	9.818.000 „

Эти количества жидких масел, до войны ввозимые из-за границы, теперь необходимо добывать из отечественных материалов.

¹⁾ Т. е. перегонки при низких температурах.

В этих видах указаны были способы получения бензола из светильного газа, добыча масел из битуминозных сланцев и, по ходатайству германского морского министерства, выгонка масел из бурых углей по новому способу; наконец, указывалось на целый ряд других производств и на постройку заводов для получения нужных жидких продуктов. Что все эти стремления обещали успех, видно из калькуляции упомянутой просьбы в рейхстаг; из нее следует, что в случае изменения приемов работы из бурых углей можно будет получать смазочные масла на счет топливных, и что только на одних уже вновь построенных и находящихся в постройке заводах добыча тяжелых масел может быть доведена до 100.000 тонн, причем, кроме масел, получится около 30.000 тонн бензола и 10.000 тонн керосиновых дистиллатов.

Как думают насчет замены нефтяных продуктов влиятельные органы в Соединенных Штатах, видно из обзора государственного секретариата Министерства Внутренних Дел. Он получил ассигновку в 150.000 долларов для изучения промышленного использования и применения бурых углей для выгонки из них топливных масел, моторного бензина, аммиака, газа и смолы. В Сев. Америке имеются колоссальные залежи бурого угля недалеко от поверхности, так что его легко добывать, но дело в том, что вследствие низкой стоимости добытого угля он не выдерживает транспорта. Поэтому в качестве топлива, его можно употреблять разве только в непосредственной близости от месторождений. В случае удовлетворительных опытов получения из этих бурых углей топливных масел и др. продуктов, дело это обещает большой успех. Промышленным исследованием этого вопроса должны теперь заняться горные учреждения Соединенных Штатов.

Guiselin (59) во Франции представил детально разработанный проект освобождения отечества от заграничной зависимости в отношении большого недостатка жидкого горючего. Для достижения этой цели в первую очередь намечается им лучшее промышленное использование нефтяных месторождений в северо-африканских колониях, получение смоляных масел из французских углей, переработка битуминозных сланцев, малоценных видов горючего, бурых углей, торфа и т. п. материалов.

Из сделанных сообщений видно, что всюду идет ревностная работа по рациональному разрешению ставшего острым вопроса о переработке углей на нефтяные продукты. В этих стремлениях остается совершенно не выясненной зависимость между углем и нефтью, зависимость, о которой незадолго до наших дней даже и вопроса не подымалось. Эта связь, представленная наглядно с точки зрения науки и техники, будет служить темой дальнейшего изложения. Для точной ориентировки в этом вопросе, прежде

всего необходимо нарисовать себе, на основании современных сведений о происхождении и свойствах угля и нефти, картину, разъясняющую, как велика между ними эта связь. Во второй главе излагаются, тоже с научной и технической точек зрения, четыре главных метода перехода от твердого горючего к нефтеобразным углеводородам, а именно, экстрагирование, перегонка в вакууме, коксование при низких температурах (карбонизация) и восстановление угля.

СОУНЬ им. В. Г. Белинского

А. Происхождение и химические свойства угля и нефти.

І. Уголь.

Прежде чем перейти к детальному рассмотрению генетической связи между углем и нефтью, необходимо кратко изложить воззрения на их происхождение.

Объяснения происхождения, а также химического состава этих двух веществ, представляют собой две интереснейшие и труднейшие проблемы естествознания. Исследования в области нефти трудами виднейших геологов и выдающихся химиков далеко уже движуты были вперед, прежде чем явились хоть какие нибудь воззрения относительно происхождения угля.

Предполагалось раньше, что на основании элементарного состава углей, можно было составить себе известное представление об их свойствах, и только на основании этого процентного состава угли считались различными.

Берольдинген (6) впервые высказал мысль, что известная гипотеза превращений генетического ряда: дерево → торф → бурый уголь → каменный уголь → антрацит, может быть расширена включением сюда же и нефти.

В качестве рабочей, гипотеза эта была принята особенно геологами, самыми ревностными защитниками гипотезы превращения. Еще в 1910 г. (93) в пятом издании своей книги „Происхождение каменного угля“, в том месте, где он обсуждает разницу в процентном составе членов этого ряда от торфа до антрацита, он сказал: „на таком различии состава никто, мало-мальски знакомый с основами химии, не станет проводить принципиальную разницу между торфом, бурым и каменным углем и антрацитом“. Исследования последнего времени показали теперь, что в этом направлении уже невозможно удовлетвориться только основами химии, и что необходимо не

только глубокое знакомство с областью органической химии, но также и основательное знание ее методов исследования. Поэтому Фишер (30) в самом начале своего замечательного доклада, сделанного 4 марта 1917 г. на общем собрании союза немецких металлургов на тему „о современном положении исследования угля“, сказал, что исследование сущности угля есть дело прежде всего химии.

В настоящее время господствует представление, почти как несомненное, что уголь имеет органическое, именно, растительное происхождение, что образуется он, главным образом, из клетчатки. По Донау (16) исходный материал различных углей был тоже различный, и что бурый уголь не просто превращается в каменный. Важные мотивы для представления о разнообразии исходного материала каменных и бурых углей дают наблюдения Бенедикта и Бамбергера (3); они нашли, что в случае применения метода Цейзеля для определения метоксильных групп, дерево дает „метильное число“, т. е., что оно содержит способные к отщеплению метильные группы. Но это не имеет места, если взять чистую клетчатку. Отсюда они заключили, что метильные числа обязаны своим происхождением лигнину дерева. Бурые угли также дают метильные числа, но каменные угли их не дают. Поэтому весьма вероятным представляется, что основным веществом каменного угля являются не сухопутные растения (деревья и кустарники), как это думает и Донат (24) после исследования целого ряда каменных углей на продукты распада лигнина. Характерное отношение этих продуктов распада к разведенной азотной кислоте позволяет еще открыть производные лигнина в древесном угле и в буром, из зоны контактного метаморфоза, т. е. измененным действием высокой температуры, в то же время это возможно лишь для очень ограниченного числа каменных углей, именно, тех, в которых уже простым наружным осмотром можно различить включения обугленной древесной массы. Начало образованию каменного угля, не только в каменноугольную эпоху, но также и в более ранние и поздние, дала береговая и болотная флора. Известный геолог Вальтер (119), разбирающий процесс образования угля с новых точек зрения, в своей прекрасной книге „история земли и жизни“, различает следующие сорта угля:

1. „Морские“ угли из водорослей до каменноугольной эпохи.
2. „Береговые“ каменные угли, образовавшиеся из амфибиальных болотных растений каменноугольной и пермской эпохи.
3. „Материковые“ после-каменноугольные (бурые) угли, образовавшиеся из богатых древесиной *Gymnospermae* и *Angiospermae*.

По Вальтеру, уголь представляет собою аморфную массу, состоящую из различных углеродных соединений (но не из свободного

углерода), в которой микроскопическим исследованием нельзя различить бывшего растительного вещества ¹⁾).

Различное происхождение каменных и бурых углей еще отчетливее выступает из сравнения их химического состава, с чем, на основании работ Доната соглашается и Вальтер. Хотя из каменного угля под давлением налегающих пород и при содействии земной теплоты и образуется антрацит, но бурый уголь становится только наружно схожим с каменным углем, никогда в таковой не превращаясь. В классификации Вальтера достойно замечания обозначение всех посткарбоновых углей бурыми, резкое отграничение их от каменных, и взгляд на глубокий процесс разрушения растительного вещества самого угля. По его мнению гипотеза превращения торфа в угли не приемлема. Все прекарбоновые угольные пласты произошли в море, наоборот все пермские, триасовые, юрские, меловые и третичные угли суть образования материковые. Станным образом карбоновые угли оказываются между этими двумя крайностями, хотя зарегистрировано много случаев, когда в их слоях заключены слои морского происхождения. Каменноугольные растения росли в береговых болотистых лагунах; даже папоротники росли под водой, что доказывается описанными Рейссом (97) видами *Palaeorhis*. Единственное в своем роде положение углей каменноугольной эпохи выводится из „миграции суммировавших углерод растительных сообществ из моря, через береговую зону на материк“. Подобно тому, как в море в ранние эпохи (Девон), так и на суше в позднейшие (пермскую и юрскую) условия для образования угля были неблагоприятны более, чем в переходную каменноугольную. В качестве водяных растений, каменноугольные заимствовали необходимую углекислоту, главным образом, из воды. Замечательно положение каменноугольной эпохи между древним и новым красным песчаником, т. е. пустынными образованиями. По этому случаю Вальтер обращает внимание на аналогичные явления в Богемии и в соседней Средней Европе для всех эпох, которые Вейтгорфер считает промежуточными. „Таким образом—говорит Вальтер,—образование каменного угля начиналось или прекращалось в зависимости

¹⁾ Так как Донат и дальше нигде не говорит о микроструктуре угля, мы считаем необходимым напомнить, что Вальтер прав только в том случае, если под каменным углем подразумевает такие виды, как антрацит или шунгит. Большинство каменных углей, даже некоторые антрациты, после специальной обработки разными реактивами совершенно отчетливо показывают растительную микроструктуру (древесина, перидерма и т. п.). Очевидно, Вальтер не точен. См. прекрасную монографию М. Залесского: „Очерк по вопросу образования угля“ Петроград. 1914. Издание Геологического Комитета.

Прим. переводчика.

от наступления явлений, свойственных сухому, бездождному пустынному климату*.

Ботаник Шуман (108) тоже придерживается взгляда, что каменный уголь сразу же образовался как таковой. Доказательство этому он видит в том, что в конгломератах угольных слоев попадают включения обломков угля, образовавшихся при совершенно иных условиях, чем самые пласты угля. Кроме того, мезозойские угли по типу приближаются к бурым углям, а более поздние сорта угля опять очень похожи на настоящие каменные.

Флора каменных углей вероятно включает в себе также и фауну, представленную немногими родами, но зато многими видами. Вещество ее тоже принимало участие в образовании угля. Между прочим, такими животными веществами являются жиры и протеины.

Образование каменного угля не является продолжением процессов оторфенения и гуминообразования, хотя бы и под углом зрения тех глубоких химических изменений, которым исходное вещество угля подвергалось под влиянием давления и повышенной температуры. Донат (17) заключает об этом на том основании, что многие сорта каменного угля обладают гомогенным раковистым изломом и стекляннным блеском—а это ведь свойства, присущие единственно тем веществам, которые стали гомогенными в размягченном состоянии под действием давления. Мысль относительно имевшего некогда место размягченного состояния угля первым высказал, по его собственному мнению, Петцольд в 1882 г. (87); но нужно заметить, что еще раньше Рейниш в своей брошюре: „О каламитах и об образовании каменного угля“ говорит следующее: „что каменный уголь был некогда мягким и подвижным, следует прежде всего из его раковистого излома. Этот излом является следствием физического закона, по которому почти все тела, переходящие без кристаллизации из жидкого состояния в твердое, приобретают это свойство... последнее вследствие первоначального мягкого и подвижного состояния угольного вещества, обуславливает нередко наблюдаемую призматическую или сферическую отдельность.

Но не только раковистый излом и вышеуказанная отдельность позволяют допустить первоначальную мягкость угля, а также и микроскопическое исследование“...¹⁾ Чтобы экспериментально дока-

¹⁾ Что раковистый излом свидетельствует о бывшем подвижном состоянии вещества—верно, однако, не всегда. Целый ряд минералов аморфных и кристаллических, несомненно, никогда не был в жидком (т. е. расплавленном состоянии), имея в то же время раковистый излом. Одно давление может сообщить этот излом даже порошковатым сухим веществам. В виду этого, ссылка на раковистый излом и на призматическую отдельность не выдерживает критики. В песчаниках мелового периода призматическая отдельность есть обыкновеннейшее явление.

Прим. переводчика.

зять размягчение органического вещества при высоких температурах, Петцольд проделал ряд опытов нагревания дерева в замкнутых сосудах. Опыты эти показали, что обугливаемое дерево теряет органическую структуру и дает похожий на каменный уголь продукт, и что вся масса становится мягкой (плавится), если только выделяющиеся во время обугливания газы и капельно-жидкие продукты не имеют выхода ¹⁾.

Донат (17) тоже производил опыты с размягчением органических веществ, имея в виду разъяснить причины спекаемости каменных углей. Он изучал, как ведут себя при нагревании без доступа воздуха различные углеводы и т. п. тела, сахара, белок, жир, пчелиный воск, парафин, природный асфальт, каменноугольная, нефтяная и стеариновая смолы, канифоль, мастика, копал, стираксовая смола и мн. др. Все углеводы дают очень пористый кокс; белок образует сильно спекшийся, твердый и похожий на кокс остаток. Жиры, воск и парафин не дают вовсе или дают очень мало сажеобразного остатка. При разложении их действием высокой температуры образуются только летучие вещества, состоящие главным образом из углеводородов. Подобным же образом разлагаются без остатка канифоль, мастика и копал, в то время как ароматические смолы, особенно смола гумми дает более или менее связный кокс. Асфальт и смолы: каменноугольная и нефтяная, при нагревании без доступа воздуха, все дают, как это и раньше было известно, более или менее похожие на кокс вещества. Масла и многие смолы в тех же условиях, при одновременном содействии давления разлагаются вполне, не оставляя углистого остатка. Всеми этими данными пользовался Энглер при построении своей гипотезы о происхождении нефти (см. дальше).

К той же категории веществ (жиры, некоторые смолы и углеводороды), улетучивающихся без выделения углистого вещества, относятся, согласно позднейшим наблюдениям Доната (18), и некоторые угли, особенно одна разновидность из Розица (Rossitz). Угли из копей Розицкого горного товарищества в Rossitz-Segengott у Брюкка относятся бесспорно к числу наиболее сильно спекающихся, по крайней мере, их способность спекаться далеко превосходит таковую у других углей. Там встречается, между прочим, один сорт угля, очень хрупкий и рыхлый. Чешские горняки называют его „цыганом“. При осторожном нагревании его в пробирке, он еще до начала сильного разложения почти что плавится. Во время опытов коксования такого угля в испытательной печи Товарищества, в течение многих лет наблюдали, что из отверстий у подошвы печи

¹⁾ При этом получается продукт только внешне сходный с каменным углем, т. е. цветом, изломом и блеском, но не идентичный с ним.

выползали червеобразные массы толщиной в палец, на воздухе быстро отвердевавшие и тогда представлявшие собой довольно блестящую черную массу. Выплавленный и отобранный продукт такого рода, по анализу Мражека (Mrazek) состоял из:

Потеря при прокаливании	86,55%
Зола	10,47%
Вода	0,50%
Азот	0,14%
Водород	2,99%

При прокаливании этого вещества в фарфоровом тигле вся органическая составная часть улетучилась без выделения углистых веществ. Остаток имел слабо-красноватый цвет и при дальнейшем прокаливании не горел, следовательно, это была чистая зола.

Из всего этого следует, что те сорта каменного угля, о которых говорит Донат (16), т.е. угли с раковидным изломом, однажды уже испытали состояние размягчения (как явление, сопровождавшее твердо установленную перегонку под давлением).

Вальтер и многие другие геологи также принимают, что в процессе образования каменного угля играло роль давление горных пород. В своем путеводителе по „Römer-Museum в Гильдесгейме, проф. Андреа (2) сообщает следующее: „измельченный в щебень антрацит происходит из каменного угля под влиянием теплоты земли и давления горных пород. Углеводороды, выгнанные из исходного угля, собрались в прилежавшей серой вакке, в виде жилок и примазок, что и заметно на выставленном образце“. В новейшее время Шустер (109) в своем сочинении „О микроструктуре угля“, определенно говорит, что содержащиеся в каменном угле составные части стали однородными вследствие большого давления и окаменели не сразу, а проходили различные стадии размягчения.

Таким образом, если и не всеми геологами, то, во всяком случае, значительной группой специалистов, разделяется взгляд, по которому давление горных пород, их сбросы, сдвиги и т. п. могли действовать на материал будущего каменного угля выделявшимся при этом теплом и тем самым привели его в условия размягчения и сухой перегонки. Возможно, что в связи с этим следует поставить и то, что газы, заключенные в каменном угле, находятся под давлением в 40 атмосфер (частное сообщение). Некоторые продукты сухой перегонки частично могли оставаться в материале каменного угля и путем конденсации и полимеризации образовали нечто вроде пронизывающей его каменноугольной смолы (см. дальше относящиеся сюда замечания Пикте).

Наблюдения, сделанные Донатом на целом ряде каменных углей, показали, что бензольные экстракты их более или менее сильно флуо-

ресцируют зеленым, красным или синим цветом. Это дает основание предполагать что экстракты эти уже содержат готовые вещества ароматического ряда, т.-е. те, которые могли образоваться действием высокой температуры. Действительно, Донат (19) выделил из розицкого каменного угля ароматическое вещество, показавшее при исследовании характерные реакции метилантрацена. Лиснер (78) выделил его же из всяких горных пород, сопровождающих этот каменный уголь. То, что метилантрацен уже в готовом виде содержится в угле, еще лучше доказал Бернштейн (8), выделивший из смолы, полученной перегонкой вестфальского каменного угля при температуре не выше 500° одно вещество, по анализу и особым свойствам оказавшееся изометилантраценом.

Содействие высокой температуры в процессе образования каменного угля видно еще и из того, что Пикте со своими сотрудниками выделили методом бензольного экстрагирования угля вещества ароматического и гидроароматического ряда, а это не могло бы иметь места при внезапной гуминификации (обугливания) при условии обыкновенной температуры. В пространном сообщении вместе с Рамзейером, Пикте выражает мнение, что еще можно сомневаться в том, что гидроароматические составные части каменного угля содержатся в нем уже в состоянии большей или меньшей полимеризации; их плохая растворимость в бензоле прогрессирует вместе с развитием процессов полимеризации. В заключение этой статьи авторы говорят: „в конце - концов мы не можем не отметить, что наши опыты стоят в некоторой связи с гипотезой Доната, согласно которой каменные угли были когда - то жидкими соединениями и постепенно затвердели вследствие процессов полимеризации. Мы, однако, не останавливаемся на интересном с точки зрения геологии сходстве этой смеси с русской нефтью“.

До известной степени аналогично высказались и Глууд (51). Вместе с Уилером (Wheeler) (122) он полагает, что уголь содержит вещества двух категорий: во-первых, высокополимеризованные продукты с большим содержанием углерода—как результат „обугления“ и, во-вторых, остаток—т.-е. не столь полимеризованные вещества, являющиеся настоящими смолообразователями, сообщающие выделяющимся (при перегонке?) газам главную часть его углеводородов.

На основании сделанных представлений, Донат еще и теперь придерживается того взгляда на происхождение угля, который он высказал еще в 1905 году 1).

Далее взгляды эти изложены в сокращенном виде:

1. Бурые и каменные угли, по крайней мере в большинстве случаев, совершенно различны друг-с-другом.

1) В речи на собрании немецких химиков Верхне-Силезского округа.

2. Бурые угли могут переходить в каменные, в случае продолжительного процесса „обугливания“ или под влиянием контактного метаморфоза.

3. Химический состав исходных материалов бурого и каменного угля был различен.

4. Растительный исходный материал бурого угля во всяком случае содержал в себе лигнин. Но с большей долей вероятности можно говорить, где исходный материал каменных углей был лишен лигнина или содержал его очень мало; наоборот, в отличие от бурых углей в нем иногда, в сравнительно больших количествах, содержались протеиновые вещества, вероятно животного происхождения.

5. Образованию каменного угля в большинстве случаев содействовала перегонка под давлением, более или менее глубокая, в зависимости от разных причин. Главная часть этих продуктов перегонки, помимо других углистых продуктов, содержится в каменном угле в полимеризованном, конденсированном или в ином химически измененном состоянии.

6. Резко выраженная способность многих углей спекаться зависит отчасти от смолистых продуктов перегонки угля, а отчасти и от продуктов распада протеиновых веществ исходного материала. Количества этих протеиновых веществ находятся в известном соотношении с количеством азота в угле, „в особенности с содержанием связанной, органической серы. Сумма их, в свою очередь стоит в известном соотношении со спекаемостью угля.

Гофман также (64) высказывается против „гипотезы превращений“. Он высказывает, между прочим, такое соображение: первичный, исходный материал угля должен быть тем более обуглен, чем древнее в геологическом смысле слои, его заключающие, потому что согласно гипотезе превращений, время является главным фактором в процессе обугливания. Но это требование теории далеко не всегда осуществляется на деле. Гофман указывает, например, на те случаи, когда деревянные крепи рудников, относящихся к началу исторической эпохи в наши дни уже успели превратиться в бурый уголь, тогда как в древних отложениях дело поныне дошло только до степени оторфенения. Другой довод против гипотезы превращений, состоит в том, что в антраците следует ожидать больше золы, чем в других видах ископаемого горючего, а в дереве, наоборот меньше, потому что обогащение углеродом очевидно должно идти насчет выделения углерод и водород содержащих соединений (CO_2 , CH_4 , H_2O и т. п.) В действительности же наблюдается как раз наоборот. Наконец против гипотезы превращений говорит также и наблюдение Зиммербаха (100): в Нижней Силезии у Altwasser, угольный пласт отчасти покрыт массой кварцевого

порфира. Покрытая им часть превратилась в антрацит, тогда как вся остальная представляет собой просто битуминозный уголь.

Маркуссон (81, 82, 83) приводит, в последнее время совершенно новый взгляд на происхождение каменного угля. В своих интересных работах об асфальте и гуминовых кислотах, этот исследователь проводит параллель между происхождением углей и асфальта. Многие говорит в пользу подобной параллели. Еще раньше и Донат указывал, что образование угля во многих отношениях аналогично образованию асфальта, и в своих „заметках относительно происхождения углей и их спексаемости“ (17) высказывает мнение, что мы вправе ожидать в каменном угле всех тех составных частей, которые содержатся в асфальте и в искусственно полученной смоле. Он же упомянул в своем уже цитированном докладе, что изучению природы угля и его происхождения, должны предшествовать фундаментальные работы в области натурального и искусственного асфальта.

С редкими успехом и удачей Маркуссон приступил теперь к последнему изданию своей монографии. В своих исследованиях относительно искусственного асфальта он пришел к выводу, что между асфальтенами нефти и каменным углем есть много общего, в смысле отношения к химическим реагентам. Под асфальтенами здесь понимаются битуминозные вещества натурального и искусственного асфальта, нерастворимые в бензине. Они легко могут быть приготовлены продуванием воздуха через горячую нефть. Все асфальтены соединения высокомолекулярные и состоящие, подобно каменному углю, главным образом из углерода, водорода, затем кислорода, азота и серы. Содержание углерода почти достигает такого в угле, водорода больше, и азота меньше. Подобно каменным углям, они вспучиваются при нагревании, но в отличие от углей растворяются в бензоле, четырех-хлористом углероде и сероуглероде. Далее асфальтены не глубоко черного цвета как угли, а темно-бурого и обладают матовым или слабым блеском. В некоторых природных асфальтах, в особенности в грекэмите содержатся сходные с асфальтенами „карбены“ нерастворимые в четырех-хлористом углероде, но растворимые в сероуглероде. Карбены цветом своим и блеском совершенно напоминают каменный уголь. Продукты более глубокого изменения нефти содержатся в альбертите и асфальте из Бентгейма. Они отличаются глубоко черным цветом и сильным блеском, и подобно углям в органических растворителях нерастворимы. Маркуссон выделяет их в особую группу „карбоидов“.

Все эти продукты изменения нефти образуют с серной кислотой особые, сероваточерные, в воде нерастворимые, более или менее блестящие продукты присоединения. Подобным же образом реагирует и каменный уголь. Если к тонкому порошку асфальта

или угля, взвешенному в метилале прибавить крепкой серной кислоты, образуются, в обоих случаях формолиты. Тоже самое и при обработке дымящейся азотной кислотой, и в случае угля и в случае асфальта получаются бурые динитропродукты.

Подобные же вещества, вероятно близкие карбенам, повидимому образуются и при сухой перегонке различных веществ. При исследовании стеариновой смолы Донат получил из двух образцов, обработанных сперва простым и петрольным эфиром, а затем экстрагированных горячим бензолом, прозрачную темную жидкость, которая по испарении бензола, оставила черное, твердое и блестящее вещество состава:

		II
C	70.57%	69.99%
H	8.82%	9.09%

остаток, вероятно, кислород. Затем Ульрих и Донат (26) извлекали горячим бензолом генераторную смолу из бурых углей, после того как из них были удалены все растворимые в бензоле примеси. В результате получилось такое же черное, блестящее вещество состава:

C	78.89%
H	6.82%

с содержанием, кроме того, серы. Если эти черные, асфальто-подобные вещества, полученные в обоих случаях и не вполне идентичны, то все же, принимая во внимание их близкий элементарный состав, можно предполагать, что в условиях пирогенетического разложения самых разнообразных органических веществ, получаются отчасти идентичные продукты

И Маркуссон и Донат принимают согласно существование известной связи между нефтью и каменным углем. Но Маркуссон идет еще дальше и с химической точки зрения обсуждает происхождение каменного угля в духе гипотезы превращений. Он полагает, что для правильного суждения о происхождении угля и для познания его химического строения, большое значение имеет знакомство со строением природных гуминовых кислот. Они являются промежуточным звеном между клетчаткой и углем. За это говорят, с одной стороны, некоторые геологические основания, а с другой, наблюдения Маркуссона над отношением гуминовых кислот к серной и азотной кислоте.

Продукты, получающиеся в результате такой обработки, показывают что и гуминовые кислоты, и угли (бурые и каменные) имеют одну и ту же сущность. Во время превращения в уголь, клетчатка прежде всего подвергается гидролитическому расщеплению, про-

дукты которого полимеризуются или конденсируются с выделением воды в гуминовые кислоты, а эти в свою очередь, с выделением воды и углекислоты превращаются в уголь.

По Маркуссону, каменный уголь, кроме минеральных примесей, содержит незначительные количества азотистых соединений, алкогелей, кислот и углеводов в качестве представителей тех двух типов полициклических насыщенных кислородных соединений, в которых кислород играет роль мостика, а именно: с одной стороны смолы, жиро- и воскоподобные вещества, дающие исходный материал асфальтовых веществ (карбоиды), а с другой стороны, продукты, происходящие из клетчатки. Последние продукты можно трактовать как полимеризованные (осмоленные) дериваты фурана и фурфурола (фурановой смолы). В кипящем пиридине карбоиды растворимы несколько более фурановой смолы. При сухой перегонке фурановые производные уже дают фенолы, тогда как карбоиды в его образовании участия не принимают. В отличие от каменного угля, бурый не содержит карбоидов, а только воско и смолообразные вещества, которые при действии высоких температур разлагаются и вследствие процессов окисления и полимеризации могут превращаться в карбоиды. Главной составной частью бурого угля являются фурановые смолы, отличающиеся от таковых в каменном угле меньшим молекулярным весом и большей восприимчивостью к различным химическим реагентам.

В конце концов Маркуссон замечает, что указанные соображения говорят в пользу „гипотезы превращений“ Берольдингена, которая таким образом становится понятной и с химической точки зрения

Ряд: торф → бурый уголь → каменный уголь → антрацит соответствует аналогичному ряду: нефтяные смолы → асфальтены → карбены → карбоиды, при чем последний ряд прямо выводится из нефти.

Нарисованная Маркуссоном картина, наверное с большим интересом встречена будет специалистами. Для ее прочного обоснования необходимо, однако, исследовать в предложенном им направлении различные сорта угля. В особенности надо найти более удобное объяснение вспучиванию и спекаемости угля. Известно много сортов каменных углей, совершенно не спекающихся, в которых, следовательно, отсутствуют карбоиды, и все-таки эти угли нельзя причислить ни к бурым углям, ни к антрациту. Теперь является вопрос: возможно ли сообщить неспекающимся углям свойство спекается путем образования в них искусственных карбоидов. Маркуссон дает на это утвердительный ответ, потому что содержащиеся в бурых углях воско и смолообразные соединения разлагаются при высокой температуре и вследствие полимеризации и окисления

претерпевают превращение в карбоиды; выходит что из каждого природного бурого угля можно искусственным путем получить спекающийся уголь, вполне пригодный для получения буроугольного кокса, что могло бы иметь большое значение. Из предыдущего видно, что измельченный бурый уголь, смешанный с карбоидами, должен вспучиваться и спекаться как каменный. Не спекающийся уголь тоже можно будет применять для получения кокса, если предварительно смешать его с сильно спекающимся и, следовательно богатым карбоидами углем.

II. Нефть.

В отношении происхождения нефти, из многочисленных предложенных гипотез, в настоящее время всеми почти принимается гипотеза Энглера-Гефера. Это одна из замечательнейших, научно наиболее обоснованных гипотез, а потому в настоящем очерке мы ближе рассмотрим только ее одну. Представленная и разработанная в геологическом отношении Гефером, она с точки зрения химии развита была именно выдающимися работами Энглера и его учеников. Другие исследователи расширили ее настолько, что значение ее теперь превышает таковое, как для гипотезы только. Его работа почти с исчерпываемой полнотой изложена в трудах Гефера: „Нефть и ее производная“ Энглера-Гефера: „Нефть“; Кислинга: „Химическая технология нефти“ и др. Свои взгляды на общую геологию нефти Гефер изложил в 20 пунктах, из которых для нас важны следующие:

1. Нефть может быть как животного, так и растительного происхождения. Исходным материалом могли служить животные с неорганизованным скелетом и без него, а равно и растения с жировыми или воскообразными веществами, напр., диатомовые. Животный материал преобладает в большинстве случаев. Ни клетчатка растений, ни минеральные угли ни в каком случае не принимали участия в образовании нефти.

2. Органические остатки сейчас же после их накопления должны были оказаться изолированными от воздуха. В противном случае наступило бы обыкновенное гниение, сопровождающееся отделением одних только газов. Газы, выделившиеся во время образования нефти, по крайней мере частью, должны были оставаться в пределах коренного месторождения.

3. Меловые скелеты мелких организмов, напр., диатомовых, разрушались углекислотой, выделявшейся во время образования нефти.

4. Нефть происходила в течение всех периодов истории земли, во время которых существовала органическая жизнь. Поэтому архейские пласты, не содержащие окаменелостей, лишены также и нефти.

5. Для образования нефти какая-либо необычайно высокая температура не являлась необходимостью.

6. Образование нефти протекало при высоком давлении.

7. В образовании нефти могли принимать участие ферментативные процессы.

8. Нефтяные месторождения носят первичный характер, но в такой же степени они могут быть и вторичными.

9. Нефть собиралась там, где она не могла улетучиваться. Так образовались первичные ее месторождения. Необходимым условием является прикрытие их непроницаемыми для газов и масел породами, главным образом, из группы глин.

10. Первичные месторождения представляют собой осадочные образования, и примыкающие слои, в виде правила, бывают напластованы согласно.

11. Смолистые нефти и горный воск произошли вследствие испарения нефти; асфальты и асфальтиды образовались путем испарения, окисления и отчасти полимеризации и сульфурирования нефти.

Химизм образования нефти Энглер сводит к следующим несколько измененным положениям:

1. Нефть происходила, главным образом, из жировых веществ (твердые и жидкие жиры, воски и жироподобные воски) образовавшихся в результате животной или растительной жизнедеятельности, при чем все остальные органические части разлагались вследствие гниения и брожения. В незначительном масштабе, в этом процессе могли принимать не прямое участие и белки, после отщепления жирных кислот.

2. Превращение жировых веществ в нефть совершалось при различных условиях и под влиянием давления, температуры и громадных периодов времени разной продолжительности.

3. Многообразие природных нефтей зависит от указанных ранее факторов и, главным образом, от природы жировых веществ различного происхождения.

4. Поскольку дело идет об глицеридных жирах, прежде всех имело место их гидролитическое или ферментативное расщепление на глицерин и свободные жирные кислоты. Разложение воска могло (но не должно было обязательно) идти и без предварительного омыления.

5. Допустима возможность образования, путем отщепления воды и углекислоты, иных промежуточных продуктов распада.

6. Окончательное превращение в нефть всех этих жировых, восковых и т. п. остатков совершалось в две стадии: а) в первую стадию эти продукты подвергались медленному разложению в насыщенные или ненасыщенные осколки (углеводороды) вследствие перегонки под давлением или путем совместного действия температуры и давления без перегонки; в) во вторую стадию происходило совершенно постепенно новое образование сложных молекул (смазочные масла) вследствие явлений полимеризации и присоединения. Кроме того, из ненасыщенных осколков первичного разложения возникали нафтены и вместе с тем, путем присоединения кислорода и серы, также и асфальтообразные продукты.

7. Оптическая деятельность нефти зависит от ничтожной примеси сильно деятельной фракции масла, главная составная часть которого образовалась вероятно из холестерина (включ. фитостерин). Незначительные примеси оптически деятельных веществ, может, быть происходят и из продуктов распада протеинов, смол, дубильных кислот и т. п.

III. Связь между углем и нефтью.

Базируясь на гипотезе Энглера-Гефера невозможно представить себе какую либо связь между углем и нефтью. Маркуссон, определенно указавший на нахождение в каменном угле нефтяных углеводородов и на химическую близость асфальтовых веществ в нефти и углях, тем не менее также отрицает какую либо генетическую связь между этими двумя веществами. Наоборот, с точек зрения других исследователей такая связь приемлема, т.-е. допустимо прямо образование нефти из каменного угля. Берольдинген, (6) творец гипотезы превращений, впервые ввел в науку взгляд на происхождение битумов из растений, а следовательно, и из минеральных углей. По его представлениям, залежи минеральных углей подвергались действию „подземного огня“ и возгонялись. Продукты перегонки конденсировались в смежных участках земной коры и образовали нефть, тогда как легкие газы вырывались на свободу и могли быть зажжены. Доказательство своей гипотезы Берольдинген видел в подземных пожарах, в горючих газах, сопровождающих нефтяные месторождения и каменноугольные залежи, в значительном сходстве продуктов перегонки нефти и угля, в присутствии нефти в действующих и потухших вулканах, а также в связи с нефтью сальз и терм в Модене и газовых струй в Персии.

Кобелль (74) также считает минеральные угли материнским материалом нефти и даже делает предположение, что в таком

случае угли должны были терять свою битуминозность, почему и можно рассматривать антрацит, как остаток подобной перегонки. Рейхенбах (95) возражает на это, что перегон, полученный из каменного угля, и нефть—вещества совершенно различные, и что в последней вовсе нет парафина и „эупиона“¹⁾—возражение, которое ныне должно быть отложено, по крайней мере в этом случае, потому что парафин был открыт сперва в рангунской нефти, а затем почти во всех остальных. В 1834 г. Рейхенбах получил деструктивной перегонкой с водяным паром каменного угля очень незначительное количество ($\frac{1}{3200}$ 0/0 т.-е. около 0,00031 0/0) масла, весьма похожего на скипидарное и на нефть из Аммиано в Италии. Это сходство дало Рейхенбаху повод считать эту нефть скипидарным маслом допотопных пиний, которое сначала заключено было в каменном угле и выгнано оттуда тепло-той земли.

Гохштеттер (62), Гастендейк (49) и Виндакевич (127), оказавший большие услуги изучению галицийской нефти, приписывают происхождение карпатской нефти подземным залежам каменного угля. Этот взгляд решительно опровергнут был Паулем (86) и Титце, превосходно исследовавшими общую геологию Карпатов. Многие другие геологи, на основании данных своей науки, свели на нет какую бы то ни было генетическую связь между нефтью и углем, и отклонили, как явно неосновательные, все возражения в этом направлении. Если, действительно, нефть есть продукт перегонки каменного угля, то в высшей степени удивительно почему она относительно так редка, и почему только в виде исключения встречается вместе с каменным углем? Там, где есть минеральный уголь, нефть почти всегда отсутствует. Напр., в Пенсильвании угольный район удален от нефтяного на многие мили расстояния, и при том уголь лежит над слоями, содержащими нефть. А так как продукты перегонки могут возгоняться только вверх, а не вниз, то, очевидно, генетической связи между этими продуктами в Пенсильвании нет. Под девонскими нефтеносными пластами Пенсильвании и Нью-Йорка каменный уголь не был встречен нигде, и даже признаков таких нет, на основании которых можно было-бы надеяться его найти где-нибудь в более глубоких слоях. Это объясняет, может-быть, почему среди американских геологов или химиков нет ни одного сторонника генетической связи угля и нефти²⁾.

1) Старинное название парафина, выделенного из букового дегтя Рейхенбахом. Примечание переводчика.

2) Вся эта страница и следующие почти целиком переписаны, а не заимствованы только, из книги Гесфера „Нефть и ее производные“. Читатель может найти более интересный и убедительный материал непосредственно в этой замечательной книге. Примечание переводчика

Во всех случаях совместного или близкого нахождения угля и нефти можно найти объяснение, помимо какой либо связи между ними. Креднер (11) в своем учебнике геологии указывает в качестве примера рудничные разработки в Dawley и The Dingl в Шропшайре (Англия), где нефть просачивается и не только вытекает непосредственно из угля, но даже капает сверху, так-что рабочие должны защищаться от нее досками. Гефер (63) замечает, однако, что в данном случае нефть вытекает не из слоя угля, а из растрескавшегося песчаника в пределах каменноугольной формации; в особенности относится это к часто цитируемому аналогичному явлению в Вомбриче (Wombridge). Известно много примеров, как, напр., в соседнем Флинтшайре (Buckley Mountain), где из кеннельского угля капает нефтеобразная жидкость. Но необходимо заметить, что здесь непосредственно с углем залегает битуминозный глинистый сланец, переполненный бесчисленными остатками рыб, так-что не только просачивающаяся жидкость, но даже и самые битумы кеннельского угля, вероятно, обязаны своим происхождением этим животным остаткам.

Согласно Брокману (9), рудничные газы Шаумбургских, Вельдертоновских копей имеют сильный нефтяной запах. На основании анализа сожжением образчика газа оттуда, он заключает о присутствии в нем этана и пропана. Пропан и бутулен в виде включений найдены и в самом угле, и в выкачанных из него газах. Мало вероятно, что углеводороды эти произошли влажным путем и при обыкновенной температуре вследствие разложения растительных или животных остатков.

По сообщению Гельмакера, в каменноугольных слоях Розиц-Ос-лавян у Брюнна, встречается минерал гатчетин ¹⁾, который Колена-ти (76) назвал горным маслом или салом ²⁾. Минерал этот встречается в трещинах в некоторых местах слоя угля. Здесь он в виде корочек или толстых слоев покрывает некоторые минералы, точно перечисленные Гельмакером, заполняя их друзовые пустоты. Эти прослойки гатчетина напоминают мягкий желтый воск или сало, и имеют слабый перламутровый блеск. Плавится при низкой темпе-

¹⁾ О нем же вероятно говорит и А. Ржечак (Rzehak), упоминая об одном нефтяном битуме в Моравии.

²⁾ Горнорабочие намазывают на хлеб это сало и едят его с удовольствием. „Нефтяные продукты можно есть без вредных последствий“, — замечает Грефе (58) в своем сообщении „Минеральные масла в качестве столовых“. Известно, что один сорт русского минерального масла (Russian White oil у американцев) уже давно применяется для разных пищевых целей, между прочим и для заливания сардин. Грефе и его друзья употребляли в пищу это масло для салата и т. п., пользуясь тем, что оно лишено всякого вкуса и запаха.

ратуре (46° С) и сгорает не оставляя золы. Кроме этого минерала, наблюдаются и включения нефти („Naphtha“), пронизывающие и гатчетин. Раньше нефть эта заполняла те пустоты, из которых ее вытеснило это горное сало. Гельмакер отмечает, что Вагнер (118) наблюдал в Веттине выстланные кальцитом и кварцем и заполненные гатчетином и нефтью пустоты. Вероятно, подобные же наблюдения делались неоднократно, но не были зарегистрированы. В совершенно общей форме в минералогии Циркеля-Науманна в главе о месторождениях нефти сказано: „встречается во многих каменноугольных копях“. Однако, характер этих нефтеобразных жидкостей в каменных углях устанавливался, большей частью, только на основании их запаха.

По вопросу о совместном нахождении антрацита и нефти в богемском силлуре имеется обстоятельная работа Яна (66): К вопросу о происхождении нефти в Придоле (Кухельбад у Праги). Там встречается доломит, содержащий много ископаемых; их пустоты и жилые камеры заполнены блестящей аморфной массой антрацита, а во многих экземплярах содержится также и нефть¹⁾; хотя ни антрацит, ни нефть в этом доломите не связаны с окаменелостями, однако в самой породе попадаются кусочки антрацита и включения нефти и горного сала. Эти включения нефти и антрацита Ян рассматривает, как остатки некогда живших существ. Так, антрацит, по обычным представлениям, образовался из растений, а нефть, согласно гипотезе Энглера-Гефера, из животных. Ян, на основании собственных умозаключений, а также наблюдений Борицкого и Стольбы над богемским силлуром, объясняет этот факт особым образом и ставит его в связь с гипотезой о происхождении угля. Ян, именно, предполагает, что в соответствии с мощно развитой в качественном и количественном смысле животной жизнью силлур в Богемии, находилось и развитие растительной жизни моря, т.е. водорослей и морских растений, которые также нашли себе могилу в глинистых и известковых отложениях. Некоторые наблюдения позволяют принять, что из растительного, содержащего клетчатку (но не древесину) материала, в особых условиях давления и температуры могли образоваться угли, быть-может, даже и антрацит. Из жира животных организмов при тех же условиях могла образоваться и нефть. Белковые вещества этих организмов или элиминировались вследствие разложения, или принимали участие в обра-

¹⁾ В цитируемом сообщении все время говорится об антраците и нефти. Вторая легко может быть охарактеризована по запаху и др. свойствам, но совершенно еще неясно, — действительно ли там был и антрацит? Более точная характеристика этого сорта угля дана Донатом (21). И раньше случалось, что без достаточных к тому оснований многие продукты обугливания дерева и бурые угли сходили за каменный уголь и кокс.

зовании нефти, так как под влиянием температуры и давления из них могли произойти либо циклические углеводороды, либо такие же азотистые основания.

Относительно находки и химического состава антрацита из силура в Богемии производил исследования и Эйхлейтер (28), причем в виду имелся специально тот, именно, материал, который исследовал и Ян. Изучение блестящего, черного „антрацита“, найденного Яном в доломите Придоли (см. раньше), показало, что это по своему составу настоящий каменный уголь карбона и даже может быть принят за антрацит. Так как химический состав углестого вещества этого, выполняющего пустоты, вполне соответствует составу настоящего каменного угля, по современным нашим представлениям, вообще растительного происхождения, то Эйхлейтер приписывает происхождение его растительным остаткам, в данном случае водорослям, погребенным вместе с животными остатками в доломитовых отложениях верхнего силура ¹⁾. Но теперь является вопрос: каким образом растительные остатки могли проникнуть в герметически замкнутые воздушные камеры ортоцератитов? Возможно, однако, что некоторые поврежденные экземпляры их постепенно заполнялись растительным веществом, образовавшимся в отложениях в результате процесса превращения. Что во время отложения животных остатков находился в изобилии растительный материал, видно из факта нахождения кусочков угля в доломите и на поверхности камер ортоцератитов. В виду этого необходимо допустить, что одновременно шли два процесса разложения: следствием первого является образование угля из растительных остатков а следствием второго — происхождение нефти из остатков животных. Уголь, естественно, оставался на местах своего возникновения, а нефть в силу свойственной ей подвижности и способности проникать в поры, весьма возможно, в позднейшие времена, путем дестилляции или просачивания попала туда, где находится теперь. Следовательно, и на этом примере видно, что никакой генетической связи между нефтью и углем не существует, хотя оба эти вещества встречаются в непосредственном соседстве.

Кукук (77) отмечает также, что слои пород, покрывающих рурские каменноугольные пласты, в трещинах и в зонах импрегнации содержали асфальт. Это весьма распространенное явление. Известны также и даже эксплуатируются находки асфальта в верхних горизонтах меловой формации в Вестфалии. Мюллер (84) удостоверяет находку асфальта в виде покровов на кристаллах кальцита из буровой Дрен-

¹⁾ Вопрос, все-таки, еще неясен, потому что Кацер считает это углистое вещество гораздо ближе стоящим к асфальту, чем к антрациту.

штейнфурта № 7 с глубины 854 м. (туронский мергель) и в еще более значительных количествах в зеленых песках Рестфельда (бу-
ровая № 18 у Дейтена). Изредка скопления нефти наблюдаются
и в вестфальских карбоновых породах.

По предложению Гефера, Донат (22) исследовал темно-бурую,
маслянистую жидкость, вытекающую из бурых углей в Кефлахе
(Штейермарк). Уд. вес ее 0,9168, при фракционированной пере-
гонке большая часть переходит при 300° и выше, и из этой
фракции выделено 1,28% твердого параффинообразного вещества
(расчет на исходный материал), это вещество состоит из
 $C = 85,17\%$; $H = 13,05\%$, $N = 0,11\%$. В некоторых отношениях
оно походит на буро-угольную смолу и, по Донату, наверное не
может считаться нефтью.

Интересная химическая связь между нефтью и углем замечается
при ближайшем изучении нефти из Райбля в Каринтии, а также
и райбльских сланцев; исследование это произведено Донатом (23)
по предложению Гефера. Донат нашел, что в этих сланцах заклю-
чается значительное количество продуктов распада белков. Это
заключение, выводимое на основании не только содержания азота,
но также и из того, что при обработке соляной и плавиковой
кислотой весь азот переходит в раствор в виде аммиачных соеди-
нений. Кроме того, в сланце этом найдены были жиры, свободные
жирные кислоты и холестерин. В виду этого исчезают все сомнения
в том, что материнской породой райбльской нефти является, именно,
этот сланец. В этом случае протеиновые вещества не были раз-
рушены еще до образования нефти, но частью сохранились и в
начале, и в конце процесса созидания. Вещества эти помогают
также разъяснить самый процесс образования указанной нефти; так
как продукты распада белка легко отдают при нагревании свой
аммиак, то, очевидно, нефтеобразовательный процесс происходит не
при какой-либо высокой температуре. Распадению протеиновых
веществ содействовало совместное нахождение углеизвестковой соли,
в которой погребены были организмы. В присутствии воды, при
не высокой уже температуре, известь поглощает серу, способствуя
разрушению протеиновых веществ. Доказывается это и лабора-
торными опытами с природным известняком и альбумином в сухом
и влажном состоянии. При этом процессе должен был, конечно,
образоваться сернистый кальций CaS , и поэтому райбльские сланцы
выделяют сероводород при обработке соляной кислотой. Самая
нефть из Райбля отличается сильной флуоресценцией и содержит
много ароматических углеводородов в виде разнообразных полици-
клических дериватов, существованию которых обязано и самое
явление флуоресценции (вообще говоря, в нефтях флуоресценция
может быть вызвана и другими причинами). Насколько ныне из-

вестно, белковые вещества при перегонке дают не только циклические углеводороды ароматического ряда. Состав масла, полученного перегонкой битуминозных сланцев, лучше всего показывает, в какой зависимости от исходного материала находится состав продуктов сухой перегонки. Сланец содержит включения растительного и животного происхождения различных свойств и в варьирующих соотношениях. В соответствии с этим масла из сланцев обладают составом смеси буро- и каменноугольной смолы и нефти. Все составные части этих трех продуктов можно найти и в сланцевой смоле, а на основании их количественного соотношения сделать заключение о преобладании в сланце веществ животного или растительного происхождения. До сих пор констатированы представители, следующих родов: насыщенные углеводороды (или парафиновые) этиленовые (или олефиновые), ароматические и ненасыщенные циклические углеводороды со многими ядрами, циклические насыщенные или нафтены; азотистые соединения (пиридин, хинолин), кислородные (фенол, крезолы), сернистые соединения (меркаптаны, сульфифенолы). В различных фракциях сланцевого масла из Броксберна в Шотландии, кроме насыщенных и ненасыщенных углеводородов, найдены еще бензол, толуол, нафталин, метил, тетраметилен (т. е. метилен циклобутан), циклопентан и циклогексан, пинен и хризен. Гейслер нашел во фракции до 110° из шотландских сланцев 42% насыщенных, 39% ненасыщенных углеводородов и 17,3% ароматических и нафталина. В другом, французском образчике сланцевого масла Шейблер констатировал присутствие ароматических углеводородов, соединений группы индена, фенолы и гомологи тиофена. Из фракции $170 - 180^{\circ}$ он изолировал ацетильное соединение, вероятно, пропил-ацетил-тиофен или его изомер. Такое же соединение получил он и из тирольского сланцевого масла.

В результате своих исследований над нефтью из Райбля, Донат пришел к заключению, что в процессе образования сильно флуоресцирующей и ароматизированной нефти принимали участие продукты распада белков. По Энглеру-Геферу калифорнийские нефти особенно богаты ароматическими углеводородами и содержат обыкновенно даже фенол. Нафталин во многих нефтях содержится в столь серьезных количествах, что отвечающая ему фракция даже затвердевает. На ряду с этим такая нефть бывает богата серой (до 1%) и азотом (до 2,39%). В этом случае также не исключается некоторая связь между составными частями масла и протеиновыми веществами. „В настоящее время — говорит Донат — достоверно известно, что в некоторых нефтях содержатся те же самые углеводороды, что и в некоторых сортах каменных углей, и вовсе не исключена возможность, что способы образования этих

углеводородов путем перегонки известных веществ были одинаковы или сходны“.

Кисслинг (72) критикует взгляд Доната на аналогичность способов образования некоторых углеводородов каменных углей и нефти, считая, что „это действительно смелый вывод“. Он припоминает одну работу Мавери (79) о происхождении нефти из Mahope и вообще нефтей, в которой указывается прямая связь между этой нефтью и соседними каменноугольными пластами. Мавери полагает, что калифорнийская нефть также обязана своим происхождением погибшим растениям. Кисслинг указывает еще на работу Уайта (126), в которой проводится идея, что есть известная аналогия между концентрированием водорода в нефти и углерода в углистых остатках (минеральные угли, углистые сланцы и т. п.). В новейшее время исследования прямо показали, что некоторые нефти содержат те-же самые углеводороды, что и каменный уголь.

В противоположность высказанным взглядам о происхождении углей и нефти, Потонье (34) приводит несколько различных основных положений. Ископаемые органические остатки он разделяет на три группы:

1. Липтобиолиты, которые образуются из прочных составных частей растений, т.-е. из смол, восков и т. п. Сюда относятся ископаемые смолы, янтарь, копал и т. д.

2. Гумусовые породы: торф, бурые и каменные угли, образующиеся вследствие обугливания (истлевания) высших болотных и сухопутных растений.

3. Сапропелитовые или илистые породы: это исходный материал битумов.

По Потонье, битумы образуются не из чудовищных скоплений растительных или животных остатков, а в результате ежедневно, непрерывно протекающих процессов. В застоявшихся водах отлагается органический материал и сохраняется вследствие ограниченного доступа воздуха. Такими местами отложений могут быть морские заводи, лагуны и т. п., аналогичные тем, в которых отлагалась и каменная соль. Этим объясняется частое совместное в геологическом смысле нахождение соли и нефти. По Потонье, в процессе битуминизации могли играть роль следующие процессы: азотистые соединения (из белков, растительных клеток и их продуктов разложения и т. п.) распадаются и, как таковые, исчезают, а жиры, воски и смолы остаются или изменяются с выделением воды и углекислоты, так-что отношение C:H остается приблизительно одинаковым. Конечными продуктами распада являются углеводороды, в то время как при обугливании образуются более богатые углеродом вещества. Разделение битумов достигается различной растворимостью их в органических растворителях. Нерас-

творимые части это вероятно те продукты полимеризации, которые образовались действием сильных давлений; нагреванием они целиком или отчасти могут быть снова переведены в растворимое состояние. Те-же, которые перешли в растворимое состояние под влиянием земной теплоты,—и представляют собою нефть. Многие нефти содержат еще нерастворимые битумы. Промежуточные формы между жировыми и воскообразными веществами, с одной стороны, и лишенным кислорода или бедным им, с другой (Трупный воск, битумы морского ила, горный воск саксонских бурых углей) можно рассматривать, как растворимые части вообще нерастворимых битумов. Нерастворимые являются, таким образом, промежуточным звеном. Чем выше было давление во время разложения высокомолекулярных битумов, тем больше получалось жидких битумов. Без такого внешнего давления происходили только газы и уголь.

Потонье поддерживает, таким образом, гипотезу, что кроме животных остатков, в качестве исходного материала нефти служат еще жировые и смоляные вещества из растительного царства.

Уже давно Пикте высказал аналогичный взгляд на происхождение каменного угля и нефти. К сожалению, оригинал тех работ, в которых Пикте развивал свои взгляды, нам раздобыть не удалось, и мы можем только сослаться на рефератные заметки в *Chemiker-Zeitung*. Давно отмеченный им факт сходства жидких составных частей каменного угля с некоторыми сортами нефти говорит в пользу растительного происхождения, по крайней мере, части нефти. Вместе с тем можно допустить, что в зависимости от условий, растения могли образовать либо нефть, либо уголь. Но Пикте кажется более вероятным, что образование нефти из каменного угля есть особый вид медленно протекающего процесса перегонки, не законченного еще и теперь. Повышение температуры ускоряет его, и в этом находит себе объяснение факт более высоких выходов смолы путем перегонки, сравнительно с экстрагированием. Пикте вовсе не кажется абсолютно необходимым, чтобы залежи угля находились вблизи нефтяных, так как подвижность нефти позволяет допустить миграцию ее залежей. Отсюда следует, что, вероятно, можно увеличить число соседнего расположения этих продуктов, нередко, впрочем, наблюдаемое и сейчас.

Результаты перегонки и экстракции угля по Пикте позволяют думать, что каменный уголь состоит, главным образом, из двух частей: из „гуминовой“, образовавшейся из клетчатки и лигнина растений, и „смолистой“, обязанной своим происхождением смолам, терпенам и жирам растений. Только эта последняя часть растворима и летуча без разложения, и к ней относятся исследования Пикте. Эта же смолистая часть дает вакуум-смолу и углеводороды обыкновенной смолы и светильного газа. Окись углерода, аммиак, фенолы

и кокс суть продукты разложения более устойчивой „гуминовой“ части. Почти весь кислород каменного угля содержится в этой „гуминовой части“, и, как и в клетчатке, вероятно, в форме фурановых соединений. В силу своей большой устойчивости они пережили процесс окаменения.

Все эти взгляды Пикте, конечно, легко может разбить каждый критик, но мы не высказываем своего приговора и укажем только на Уилера, исследования которого в области каменного угля, в общем сходные по методике с таковыми у Пикте, привели его почти к таким же результатам, с небольшой лишь разницей: в отличие от Пикте, Уилер думает, что нефть произошла из лишенного клетчатки материала.

Из сделанного обзора видно теперь, что почти все, кто только ни работал по вопросу о взаимоотношении угля и нефти, согласно пришли к заключению, что генетической связи между углем и нефтью нет. Содержание некоторых точно констатированных веществ в угле и нефти следует приписать тому, что первичный исходный материал нефти был налицо и в случаях образования угля, что давление и температура способствовали изменению обоих веществ. Связью между углем и нефтью может служить только то обстоятельство, что из природных углей можно получать, если и не нефть в собственном смысле этого слова, то ее дериваты вроде керосина, смазочных масел и т. п. С этими продуктами мы познакомимся в следующих главах.

О происхождении торфа и каменного угля¹⁾.

Г. Геффер.

Исследование Фишера и Шрадера „О происхождении и химической природе каменного угля“²⁾, без сомнения, произвело большое впечатление, судя по тем толкам, которые возникли по этому поводу. Относительно исходного, первичного материала угля мнения разделились на два лагеря: „здесь — лигнин, а здесь — клетчатка“, и только небольшая группа, к которой принадлежит и Маркуссон, оба эти продукта рассматривает, как исходный материал. Сами творцы лигниновой теории, сначала принимавшие, что клетчатка, как таковая, исчезает уже в самом начале процесса обугли-

¹⁾ Когда труд Доната и Лиснера был переведен, в журнале „Die Naturwissenschaften“ 1922 г., появилась статья Геффера о происхождении углей. Она помещается между первой и второй главой книги Доната и Лиснера.

Примеч. ред.

²⁾ Brennstoff-Chemie. 2. Bd. 1921. Verl. v. W. Girard. Essen. F. Fischer. Die Naturwissenschaften. Heft. 47. 1921.

вания, путем превращения массы древесины в CO_2 , CH_4 и H_2O и некоторые кислоты, растворимые в почвенных водах, в конце концов, пришли к заключению, что „мы не можем и не должны совершенно исключать участие клетчатки в процессе образования угля, но, во всяком случае, она не играет той выдающейся роли, какая приписывалась ей до сих пор“. Гораздо общее и еще раньше то же самое формулировал Бергиус в своем классическом исследовании: „сходство угля из торфа и клетчатки доказывает, что исходный материал, поскольку он имел только растительное происхождение, не оказывает никакого особо заметного влияния на уголь, происходящий из него“.

Относительно этого дуализма я обменивался письмами с химиками, специалистами по угольному вопросу, вскоре после появления теории Фишера-Шрадера. Как геолог, я принужден высказаться по вопросу о происхождении угля, тем более, что наши учебники по общей геологии пока удовлетворяются тем объяснением процесса обугливания, что все дело в данном случае сводится просто к постепенному элиминированию элементов O , N и H , что и должно вести к относительному обогащению углеродом—остатка. То же самое выводится и из анализов. Старинные специальные труды по углю, в своих воззрениях и опытах, не отличаются от только что изложенных взглядов.

Не считая воды, растения состоят, главным образом, из клетчатки, затем лигнина¹⁾ и, в подчиненных количествах, из смол, восков и жиров. Превалирующее содержание клетчатки заставляет видеть в ней главный исходный материал гумусовых углей, растительное, точнее болотно-растительное происхождение которых не может ныне подвергаться серьезному обсуждению.

Оторфенение, как процесс разложения, занимает средину между тлением и гниением, при чем сперва идет тление при недостаточном доступе воздуха, а затем гниение в воде при полном отсутствии его.

Фиг. 1 изображает процесс тления по данным Розе и Лиссе²⁾. В то время, как содержание клетчатки падает очень быстро, содержание гуминовых кислот растет почти в той же пропорции. Это доказывает, что вторые образуются из первой. Гуминовые кислоты убивают бактерии³⁾, деятельность которых многими авторами явно

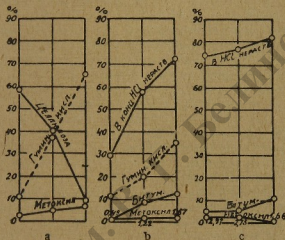
¹⁾ Химическая структура лигнина, коллоида, еще спорна, и недоказана его алифатическая или ароматическая природа. Е. Бекман и О. Лише различают α -лигнин ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_7 = 405$) и β -лигнин ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_9 = 390$).

²⁾ Journ. of Ind. and Engg. Chemistry P. 284. (1917).

³⁾ Участие бактериальных процессов при обугливании кажется мне сомнительным на тех основаниях, что и Даниенбергу (Geologie der Steinkohlenlager, стр. 11).

переоценивается. Растительная структура торфа сохраняется долго, равно как и клетчатка не может быть так быстро и целиком растворена, как это следует по теории Фишера-Шрадера.

Метоксильные группы, характеризующие лигнин, удваиваются в числе, они также не могут давать гуминовые кислоты — в это время они более или менее разрушаются. Тогда как в древесном лигнине содержание метоксильных групп составляет около 15%, содержание его в совершенно истлевшем дереве достигает 30%. Таким образом в отношении истлевания лигнин значительно устойчивее клетчатки.



Фиг. 1.

После этой первой фазы разрушения клетчатки с образованием гуминовых кислот наступает вторая фаза оторфенения. В это время объектами метаморфоза являются почти исключительно лигнин и гуминовые кислоты (но не битумы). Незначительный остаток клетчатки (около $\frac{1}{7}$ от первоначального веса), повидимому, быстро превращается в гуминовые кислоты.

Фридрих¹⁾ исследовал веленский торф различных возрастов (т. е. на разных глубинах залегания от 0,0 до 1,8 метр.). Цифровой материал этого исследования схематически представлен на фиг. 1. Также и здесь развитие процесса тления сопряжено с возрастанием содержания гуминовых кислот, что, по аналогии с фиг. 1, следует поставить в связь с распадом клетчатки. Незначительное содер-

¹⁾ Fischer-Schrader. Die Entstehung und chemische Struktur der Kohle. Стр. 21.

жение метоксильных групп объясняется тем, что торф содержит большое количество сфагнума, который их почти не содержит. Содержание лигнина на глубине 1,8 метра, а также и гуминовых кислот, возрастает в 3—4 раза.

Обе фигуры (а и б) показывают значительное сходство. В обоих развивающееся превращение сказывается на возрастании гуминовых кислот и метоксильных чисел. Тем не менее бросается в глаза то, что содержание гуминовых кислот неодинаково в обоих случаях: при истлевании 38,3%, а при оторфенении только 20%.

Начиная с глубины 0,9 метра содержание гуминовых кислот повышается, равно как и в верхних слоях. В исследованном участке веленского торфяного месторождения слои до глубины в 1,8 метра представляют собой стадию распада клетчатки, как таковой, при чем с возрастанием глубины быстро увеличивается содержание веществ, нерастворимых в крепкой соляной кислоте.

Фридрих изучал также древний черный торф из Lauchhammer (Саксония). В нем содержание метоксильных групп (лигнина) падает по мере углубления: на глубине 3 метров 2,97%; 4 м.—2,73%; 5 м.—только 1,66%. В течение этой фазы процесс оторфенения как бы замещает разрушение лигнина, и начинается другой процесс лигнинизации. К сожалению, Фридрих¹⁾ не указывает содержания гуминовых кислот. Содержание битумов с 5,3—6,3% повышается до 12,2%. Битумен, вполне растворимый в кипящем бензоле, является, таким образом, самой постоянной составной частью также и в фазе оторфенения. Он происходит отчасти из животных остатков, частью из растительных (воски, белковые вещества растений; но смолистое дерево, напр., и хвоя, вследствие содержания смолы, значительно устойчивее других видов и частей растений). На основании приведенных цифр содержания битумов, потеря веса, на глубине 3—5 метр. исчисляется в 42,5%, при условии, что содержание битумов было первоначально одним и тем же на этих глубинах.

Процесс оторфенения и гуминификации можно себе представить, как медленно протекающий процесс ангидридизации с частичным окислением (Gr. Odén).

Гуминовые кислоты, происходящие скорее из клетчатки, чем из лигнина, в результате дают бурые краски. Их количество возрастает с течением времени, и темный раствор их в соде приобретает бурую окраску. По мере развития процесса обугливания, количество этих гуминовых кислот все уменьшается. В дальнейшем торф претерпевает новые изменения в своем строении и переходит в ста-

¹⁾ Содержание гуминовых кислот в жирном торфе, по другим данным, достигает 40—50%, считая на сухое вещество. Вероятно, часть гуминовых кислот превратилась, вследствие окисления, в гумин.

дию бурого угля. При этом остатки гуминовых кислот путем окисления и выделения воды переходят в гумин, уже нерастворимый в щелочах и составляющий значительную часть вещества угля. Точно так же значительно изменяется и остаток лигнина. В этой, именно, стадии гумин, путем окисления, отчасти карбонизуется (процесс обугливания); когда заканчивается этот процесс, буроугольная стадия сменяется стадией черных углей; превращение гумина все прогрессирует, и щелочные вытяжки теряют способность приобретать бурую окраску. Равным образом и реакция на лигнин перестает давать положительные результаты.

В течение этого процесса уголь постепенно почти совершенно теряет водород и кислород и переходит в антрацит, в котором концентрация углерода достигает 95⁰/₁₀₀. Наконец, кислород и водород практически элиминируются вполне, и тогда получается графит.

Однако, до сих пор остается невыясненным, каким это образом материал, первоначально неароматической природы, дает, в конце концов, вещества ароматического ряда?

Бурый уголь состоит из воды, битумена, гуминовых кислот, органических веществ, нерастворимых в обычных растворителях (глав. обр., гумина), и золы. Немецкий сернистый уголь содержит (считая на беззольное и безводное вещество) 18,1⁰/₁₀₀ битумена, 43,3⁰/₁₀₀ гуминовых кислот, 38,36⁰/₁₀₀ углистого остатка ¹⁾).

В описываемых процессах превращения древесного материала в черные угли выделяется теплота. У меня нет никаких данных судить о том, насколько велико это выделение теплоты. Из самых точных наблюдений, произведенных в австрийских буроугольных залежах ²⁾ я могу только сообщить, что теплота обугливания, т.-е. температура, превышающая ту, которая соответствует данной глубине (геотермический градус) в Сев. Вост. Богемии (западные округа) достигает 11,34°, в восточных округах (Brüx, Teplitz) 16,35°. Теплота обугливания растет с абсолютной глубиной слоев, так и с их температурой, и в западных округах на каждые 100 метров повышается на 5,61°, а в восточных от 1,28° до 19,8°C. В стадии черных углей в верхних слоях верхнего карбона Острау-Краковского угольного района кое-где еще заметно незначительное выделение теплоты, но оно исчезает с глубиной или во всяком случае столь ничтожно, что вследствие лученспускания в окружающие породы становится незаметным. Я не мог получить никаких указаний на сколько-нибудь повышенную против нормы температуру в австрийских угольных складах в настоящее время.

¹⁾ Erdmann. Kroy-Festschrift, 309.

²⁾ H. v. Höfer. Die geothermischen Verhältniscse der Kohlenbecken Oesterreichs. Berg-u. Hütten. Jahrbuch. Wien 1917.

Различные геологи и химики, начиная с Петцольда и кончая Донатом, принимают, что уголь, в процессе своего образования проходит через текучую или вязкую консистенцию. В стадии угля я считаю это совершенно невозможным, но это легко возможно в стадии торфа.

Давно уже известно, что путем постепенного отщепления воды, кислорода и азота, процесс оторфенения приводит к относительному обогащению углеродом. При этом выделяются углекислота, вода и метан. Углекислота есть следствие тления (*dunkle Verbrennung*) углерода угля. Этот процесс сопровождается известным повышением температуры среды, естественно ускоряющим обугливание. Подобное „потребление“ кислорода больше в буроугольной стадии, нежели в стадии черных углей, почему в первом случае отделение теплоты, вообще говоря, выше. Все это подтверждается и опытами. Бергиус ¹⁾ на основании своих фундаментальных исследований говорит, что процесс обугливания, т.-е. распада клетчатки есть процесс экзотермический. Он дает до 70000 калорий на одну молекулу. Углекислота идет отчасти на разрушение неорганического материала золы и не только для растворения карбонатов, но даже и силикатов, отчасти также переходящих в раствор в виде бикарбонатов. Во всяком случае, содержание золы с углублением процесса обугливания не только не возрастает (относительно), но даже падает.

Метан может образоваться из битумена, наиболее стойкого компонента бурых углей, и поэтому выделяется он, главным образом, в конце буроугольной и в начале черноугольной стадии.

Остается еще рассмотреть влияние некоторых факторов, ускоряющих процесс обугливания. Здесь прежде всего следует отметить давление, также способствующее выделению тепла. Конечно, в данном случае главную роль играет не статическое давление, а динамическое, имеющее место при дислокационных процессах. Последнее обстоятельство разбирается много в работе о „геотермических соотношениях в угольных слоях Австрии“, и подтверждается аналогичными наблюдениями в Пенсильвании (карбон), в различных областях Штирии (третичная система) и в меловых угленосных слоях Германии и Австрии. Сюда же относится обугливание деревянных свай Брейсакского моста на Рейне. Процесс обугливания ускоряется теплотой различного происхождения: 1) теплотой земли, которая вообще тем выше, чем глубже залегает углеобразующий слой, 2) теплотой, возникающей в результате процесса обугливания, 3) динамической теплотой, т.-е. теплотой, освобождающейся вследствие

¹⁾ Die Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, стр. 44. Halle a/S 1913.

динамических изменений слоев, в данном случае работа просто переходит в теплоту. К этим нормальным источникам тепла можно прибавить еще четвертый—именно теплота, сопровождающая эруптивные процессы горных пород. Статическое давление висячих пород имеет во всяком случае наименьшее значение.

Действие времени, как самодовлеющий геологический фактор, отмечалось очень давно и часто, и невозможно отрицать его влияние на конечный результат эндогенной химической реакции, но нельзя также игнорировать и тот факт, что, чем древнее угольный слой, тем больше шансов за его многообразные динамические (дислокационные) метаморфозы. Резким примером незначительного влияния времени являются угли нижнего карбона (между девоном и горным известняком) в московских угольных слоях, содержащих бурые угли, не отличающиеся от таких же углей из более молодых третичных отложений. Здесь слои лежат почти отвесно и в районе Ясенок ¹⁾ достигают мощности в 60 метр. В этом случае совершенно очевидно ничтожное статическое давление. Из приводимых мною трех аналйзов (расчисленных на безводное и беззольное вещество) с самым низким, высоким и средним содержанием С, видно что эти угли действительно являются настоящими бурыми. Отношение $O + N$ к C показывает, как неглубоко прошел в данном случае процесс обугливания. Первый анализ соответствует лигнину и к торфу стоит ближе, чем к бурому углю среднего состава. В этом месторождении, в различных участках, процесс обугливания был неодинаково интенсивен, но причина этому явлению, на основании данных имеющихся в моем распоряжении, мне еще неясна. Вероятно, здесь сыграла известную роль мощность прилегающих пород.

№	С	Н	O + N
		0/0	
1	62,63	6,62	30,75
2	72,59	5,48	21,93
3	76,56	8,75	14,69

Эти замечательные подмосковные угольные слои служат предметом исследования новейших геологов.

¹⁾ М Пригоровский. The coal resources of the world. 3 т., стр. 1164.

Что касается химической структуры углей, то это есть дело исключительно химиков. Здесь намечаются два главных воззрения: согласно Маркуссону и другим, гуминовые кислоты, а также и продукты превращения их, т.-е. бурые и черные угли, заключают в себе полимеризованные пери-дифурановые циклы. Их кислый характер зависит от карбоксильных групп. Фишер и Шрадер думают, наоборот, что природные гуминовые кислоты содержат ароматический цикл с фенольным характером и вовсе не содержат никаких фурановых циклов. В этом случае они выводят гуминовые кислоты из лигнина.

В. Получение из углей нефтеподобных продуктов, их свойства и техническое значение.

1. Продукты, получаемые экстрагированием.

В видах исследования сущности и строения вещества угля, среди прочих методов уже давно изучался метод экстрагирования углей различными растворителями. Этот метод обработки имел целью изолировать вещества угля в неизменном состоянии, в таком именно, в каком содержатся они в угле. К сожалению таким путем не удастся перевести в раствор сколько-нибудь значительные количества угольного вещества, а это делало доступной изучению лишь небольшую часть угля, как такового, угля в целом. Выходы с наиболее индифферентными органическими веществами, употребляемыми в качестве растворителей, каковы, напр., спирт, эфир, амил-ацетат, сероуглерод, хлороформ, бензол и толуол, крайне незначительны и достигают лишь десятых долей процента. Немного можно было сделать в смысле изучения вещества угля, оперируя с такими небольшими количествами материала. Тем не менее многие исследователи занимались экстрагированием углей, хотя полученные ими результаты имеют большей частью ориентировочный характер: для дальнейшего развития работ не хватало материала. Не лишено интереса наблюдение Доната, что бензольные экстракты угля, в зависимости от его сорта, имеют зелено-желтую, зелено-красную или красно-синюю флуоресценцию.

Пикте, работы которого по изучению каменного угля начались с исследования бензольных экстрактов, первый изолировал вещество, содержащееся в угле, как таковое. Он работал в заводском масштабе и этим избежал недостатка в материале. Вместе с Рамзей-

ром (91) он исследовал экстракт жирного газового угля из округа Луары (Montrambert) и при этом выделили один углеводород гидроароматического ряда, произвел его анализ и охарактеризовал, как гексагидрофлуорен. Из выше кипящих фракций того же экстракта Пикте и Бувье (89) получили путем обработки ацетоном на холоду еще один твердый углеводород состава $C_{30}H_{60}$, совпадающий по свойствам с меленом. Этот насыщенный углеводород обладает, вероятно, строением циклогексана с одной или несколькими алифатическими цепями. Он также очень близок аналогичному углеводороду, выделенному из нефти. Исследователи нарочно выделили для сравнения из галицийской нефти и смазочного масла такой же твердый углеводород состава $C_{30}H_{60}$. Замечательно, что мелен содержится также и в пчелином воске. Из дестиллата европейского пчелиного воска, подвергнутого сухой перегонке, Броди (10) еще в 1848 г. получил этот углеводород. Как видно будет из дальнейшего и из смолы, полученной перегонкой в вакууме одного французского угля, тоже был выделен мелен. Обнаружение его в экстракте из каменного угля впервые экспериментальным путем показало связь между углем и нефтью. Уже позже Джонс и Уилер выделили из каменного угля парафин, что подтверждено было и Глуудом (52).

Впоследствии Пикте, Рамзейер и Кайзер (92) в своих работах применяли бензольный экстракт Саарского каменного угля, представленный в большом количестве фирмой Гофман-ля-Рош в Базеле. Между прочим в нем найдены были предельные и непредельные углеводороды, из которых констатированы: дигидротолуол C_7H_{10} , дигидрометаксилон C_8H_{12} , дигидромезитилон C_9H_{14} и углеводород $C_{10}H_{16}$. Далее удалось выделить еще нафталин и дигидрофлуорен $C_{10}H_{12}$. Из насыщенных углеводородов найдены $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$, $C_{12}H_{24}$ и $C_{13}H_{26}$ из ряда нафтенон общей формулы C_nH_{2n} . По своим физическим свойствам они вполне отвечают „цикланам“, выделенным Мабери из американской нефти. Исследования его обнаружили, что нефти из Огайо, Канады и Калифорнии отличаются от пенсильванской тем, что кроме углеводородов ряда C_nH_{2n+2} содержат также представителей рядов C_nH_{2n} и C_nH_{2n-6} . С этой точки зрения эти нефти по типу приближаются к кавказской. Мабери выделил главнейшие представители этих трех рядов и установил их эмпирический состав и свойства. В частности углеводороды ряда C_nH_{2n} из калифорнийской нефти точно соответствуют нафтенам из Кавказской, напр., выделенные им $C_{10}H_{20}$ и $C_{11}H_{22}$ идентичны с деканафтенон и додеканифтенон Марковникова (71). Но в канадской нефти содержатся, по видимому, изомеры этого ряда. Подобно нафтенам они также предельны (насыщены), но при тех же константах кипения обладают более низкими удельными весами.

Среди главных фракций, выделенных Мабери из этой нефти (канадской), имеются две с температурами кипения $173 - 174^\circ$ и $189 - 191^\circ$, совпадающими с таковыми для индивидов $C_{10}H_{20}$ и $C_{11}H_{22}$, описанных Пикте и Бувье.

Добытые результаты привели Пикте к заключению, что каменный уголь есть твердое, углеродистое вещество, пропитанное жидкостью, химически сходной с нефтью. Это сходство подчеркивается еще тем, что жидкая составная часть угля оптически деятельна, подобно большинству нефтей. Суммарная вытяжка из саарского жирного угля имеет вращение $[\alpha]_D = +0,08^\circ$; по удалении спиртов: $[\alpha]_D = +0,27^\circ$. Выделенные Пикте ненасыщенные углеводороды, равно как и низшие члены насыщенного, оптически недействительны. Углеводород $C_{12}H_{24}$ показал вращение $[\alpha]_D = -0,53^\circ$; углеводород $C_{13}H_{26}$: $[\alpha]_D = +1,6^\circ$. Так как ни одна из фракций смолы, полученной перегонкой каменного угля в вакууме, не является оптически деятельной, Пикте заключил, что температуры в 450° , при которой эта фракция получалась, достаточно, чтобы вызвать рацемизацию летучих, оптически активных составных частей угля, и что те вещества, которые эту деятельность вызывают, никогда не подвергались подобной температуре.

Кроме насыщенных и ненасыщенных углеводородов в бензольном экстракте из саарского угля Пикте нашел, кроме нелетучих оснований, также и летучие $C_7H_{13}N$ в виде мало растворимого в воде масла с запахом пирролина, которое было переведено им в о-нитробензоильное производное $C_{14}H_{16}O_3N_2$, после перекристаллизации из смеси бензола и петролейного эфира, плавящееся при 110° . Алкоголи, полученные из бензольного экстракта, обладали почти теми-же свойствами, как и полученные из вакуум-смолы (см дальше); они обладали теми-же константами и точно также легко превращались в фенолы.

Таковы результаты, полученные Пикте и сотрудниками; но не нужно забывать, что они относятся лишь к десятым долям процента общего веса каменного угля. Пикте сознавал этот недостаток и с самого начала своих работ по экстрагированию углей бензолом исследовал параллельно и перегонку их в вакууме.

Стремясь улучшить выходы смолы, небольшие в случае метода экстрагирования, Фишер и Глууд выработали метод, который дал возможность, особенно в случае каменных углей, получать выходы такие-же как и при перегонке в вакууме. Уголь обрабатывался растворителем в стальной бомбе при высокой температуре и при большом давлении (в области критической температуры бензола $= 288^\circ$ и при 50 атмосферах). В этих условиях Фишер и Глууд получали из каменного угля, при 80° отдававшего бензолу только $0,1 - 0,15\%$, около $6^{1/2}\%$ экстрактивных веществ; из бурого угля

до 25⁰/₀ (в аппарате Сокслета только 11⁰/₀), из кеннельского угля 4⁰/₀ вместо 1⁰/₀ и т. д. Авторы полагают что в условиях их работы в исследуемых каменных и кеннельских углях еще не происходит значительного разложения, и что в экстракт, следовательно, переходят частью и те вещества, которые содержались в угле как таковые. Бензольный экстракт, полученный под давлением, в отраженном свете представляет собой сильно флуоресцирующую (зеленым цветом) жидкость, в толстых слоях непрозрачную, а в тонком темного красно-бурого цвета с запахом одного лишь бензола. По испарении растворителя остается темная, густая, при нагревании подвижная жидкость с запахом, напоминающим нефть. Валовой выход из 1700 гр. угля достигал 86 гр. т.-е. 6,6⁰/₀. При обработке этого остатка лигроином, в раствор переходит незначительная часть, всего около 1 процента. По удалении лигроина получается густоватое красно-бурое масло, на воздухе не изменяющееся. Такое же масло получается и при непосредственном экстрагировании, под давлением, бензином, кипящим при 60—100⁰.

В техническом отношении, увеличение выхода экстрактивных веществ вследствие применения высоких давлений может иметь применение особенно, напр., в случае бурых углей, где экстрагирование бензолом является уже разработанным технически процессом. В самом деле: выход экстрактивных веществ, если операция производится в замкнутом помещении и при повышенной температуре, увеличивается настолько, что из бурого угля можно получить вдвое больше сырого горного воска. Однако, в случае экстрагирования под давлением, необходимо чтобы вся загрузка угля была покрыта бензолом, что вызывает увеличенное количество применяемого растворителя, приблизительно втрое больше при расчете на вес угля. Шнейдер и Тропш (106) занимались, поэтому, решением задачи нельзя-ли увеличивать выходы не прибегая к покрыванию растворителем всего угля. Теперь можно определенно утверждать, что в случае средне-германского тощего угля, достаточно нагревания его без бензола до 250⁰ при нормальном давлении, чтобы нерастворимые битумы угля стали растворимыми. Процесс этот значительно ускоряется прибавкой небольших количеств бензола, так-что достаточно прибавить 20—30⁰/₀ от веса угля, чтобы получить такой-же результат, как и с большими количествами бензола. В случае бурых и каменных углей, небогатых битумами, этим путем не удается, однако, добиться столь-же хороших результатов.

С целью увеличения выхода экстрактивных веществ от углей, применялись также и другие растворители. Уже указано было, что не каждый из них удовлетворяет первому условию научно поставленной задачи экстрагирования: самое вещество угля растворитель должен, во всяком случае, оставлять химически неизменен-

ным. Необыкновенной растворяющей способностью обладает пиридин. Его экстракты окрашены в темный буро-красный цвет и часто обладают зеленой флуоресценцией. С пиридином работали многие, но постепенно все сошлись на том, что к простой растворяющей способности в физическом смысле присоединяется еще растворимость вследствие образования солей и „химического“ растворения, причем получаются на ряду с изменением вещества угля растворимые, нелегко разлагаемые продукты перегруппировки. Те-же причины не позволяют применять анилин и хинолин. Относительно фенола, высокая растворяющая способность которого соединяется будто-бы с химической индифферентностью, мнения еще расходятся и его удобоприменимость остается сомнительной.

В конце-концов, Фишер и Глууд обратили свое внимание на неорганический растворитель. Они задались целью найти такой растворитель, который при химической индифферентности извлекал бы большое количество экстрактивных веществ и при нуле или даже ниже нуля удалялся бы из остатка, не загрязняя его органическими веществами. Этим условием удовлетворяет жидкий сернистый газ. При обработке каменного угля жидким сернистым газом, уголь начинает постепенно набухать и теряет свою первоначальную структуру, так-что достаточно непродолжительного встряхивания, чтобы весь он рассыпался в порошок. Растворитель очень быстро окрашивается в желтый—до красного—цвет. В случае, если раствор очень насыщен, цвет его переходит в темный бордо, но без заметной флуоресценции. По испарении растворителя остается, кроме воды, темно-красное, тяжелое, но все-таки подвижное масло. После обработки холодным раствором двуугленатриевой соли и перегонки с водяным паром, удалось получить легкое, слабо флуоресцирующее масло с запахом, напоминающим керосин. Остаток, после перегонки с водяным паром и обработки петрольным эфиром, дает золотистожелтый маслянистый продукт, постоянный на воздухе и кипящий без разложения в пределах 200 — 350°. Замечательно, что жидкий сернистый газ, по сравнению с бензином, обладает способностью избирательного растворения; экстракты с ним оказываются жиже и беднее твердым веществом сравнительно с бензольными. Бурые угли при обработке сернистым газом ведут себя аналогично. Тогда как бензол извлекает из них так-назыв. „сырой“ горный воск, т.-е. смесь воска со смолистыми веществами, жидкий сернистый газ извлекает только эти смолистые вещества. Из распадаения угля в порошок при обработке этим растворителем (чего никогда не случается в случае употребления бензола), можно заключить, что сернистый газ извлекает из углей вещества, играющие роль цементирующего материала.

Что касается применения этого метода в техническом масштабе для извлечения из углей минеральных масел, сейчас еще ничего

определенного сказать нельзя. Особенных трудностей, однако, не предвидится, потому что в крупной промышленности уже эксплуатируется аналогичный метод Эделеану (обработка керосина жидким сернистым газом с целью удаления из него бедных водородом примесей, вызывающих в лампах копоть).

Если при помощи описанных методов экстрагирования и не удалось получить индивиды, отвечающие таковым в природной нефти, то все же надо сказать, что экстракты и по запаху, и по цвету, короче говоря, по внешним физическим свойствам сильно напоминают нефтяные дериваты.

II. Продукты сухой перегонки под уменьшенным давлением.

Незначительные выходы, которыми располагал в своих работах Пикте, побудили его, одновременно с исследованием бензольных экстрактов, заняться перегонкой в особо деликатных условиях. Гидроароматические и ненасыщенные углеводороды представляют собой довольно непрочные вещества, подвергающиеся большим изменениям при перегонке каменного угля в обыкновенных условиях. Для того, чтобы сухая перегонка была успешна и компоненты угля получались в химически неизменном состоянии, необходимо быть осторожным в смысле повышения температуры. Чтобы выделить на свободу, молекула должна получить известную упругость пара, чем и кладется некоторый предел понижению температуры перегонки; поэтому остается еще только одна возможность: понизить внешнее давление, т. е. вести реакцию при уменьшенном давлении. Указывалось уже, что температура в $350-450^{\circ}$ является максимальной.

Свой первый опыт, перегонки угля в вакууме, Пикте провел в очень простых условиях. В печь для органического анализа помещалась железная трубка, наполненная 250 гр. того же угля из Montaubert, который употреблялся им и в опытах экстрагирования; затем помощью водоструйного насоса достигалось известное разрежение (вакуум). При нагревании печи с трубкой в пределах $150-450^{\circ}$ такая перегонка давала $3,5\%$ смолы. После фракционировки под обыкновенным давлением собиралась фракция $255-285^{\circ}$ и в ней удалось констатировать гексагидрофлуорен, найденный также и в бензольном экстракте. Это обязательство делает особенно интересным присутствие его в вакуум-смоле ¹⁾.

¹⁾ В дальнейшем, в видах сокращения, смола полученная перегонкой угля под уменьшенным давлением везде называется „вакуум-смолой“.

Прим. переводчика.

Во второй своей статье, опубликованной совместно с Бувье (90), Пикте дает более подробные указания относительно прибора для перегонки в вакууме и о полученных им результатах. Все тот же уголь из Montgambert, в виде кусочков в орех величиной, загружался в реторту из железа, емкостью около 10 литр. Реторта эта помощью отводной трубки соединялась с холодильником и приемником, погруженным в охлаждающую смесь. Трием водоструйными насосами давление понижалось до 15—17 мм. За один раз перерабатывалось от двух до пяти килогр. угля; при таких количествах еще возможно было, в период выделения газов, поддерживать давление не выше 40 мм. Температура не превосходила 450° , а продолжительность опыта доходила до 5 часов.

В этих условиях Пикте терял, конечно, газообразные и легколетучие примеси. Этот недостаток вполне устранен в описываемых далее приборах Уилера. Все-таки еще Пикте заметил, что отсасываемые водоструйными насосами газы сообщают воде запах, напоминающий бутadiен и изопрен.

Свои результаты, полученные перегонкой каменного угля под уменьшенным давлением, Пикте формулирует следующим образом:

На подсмольную воду падает $1,5\%$ от веса взятого угля. Вода имела кислую реакцию и не содержала ни свободного, ни связанного аммиака (различие с опытами Уилера).

Кокс, остающийся после перегонки в вакууме, более горюч и порист, чем обыкновенный, и напоминает нефтяной. Он еще не вполне „отгазирован“ и при нагревании отдает составные примеси.

Выход подвижной вакуум-смолы в аппарате усовершенствованной конструкции достигал круглым числом 4% . В этой смоле Пикте (88) со своими сотрудниками определил следующие вещества:

1. Предельные углеводороды общего состава $C_n H_{2n}$. Из них прежде всего были идентифицированы $C_{10}H_{20}$ и $C_{11}H_{22}$. Из сравнения физических констант этих углеводородов с таковыми для выделенных Мабери из канадской нефти, т.-е. нафтенов $C_{10}H_{20}$ и $C_{11}H_{22}$, выяснилось их полное тождество. Бром- и нитропродукты дали Пикте возможность охарактеризовать первый углеводород, как 1, 2, 4, 5 — тетраметилгексан (гексагидродурол); второй, вероятно, представляет собою соответствующий углеводород с пятью метильными группами. Определение молекулярного веса масел, полученных фракционированной перегонкой, ясно показало формулу $C_n H_{2n}$ и на принадлежность к одному ряду членов от C_9H_{18} до $C_{16}H_{32}$. По своим химическим свойствам все они отвечают цикланам. Кроме гексагидродурола, определен также и первый (?) член ряда, а именно, C_9H_{18} , совпадающий с гексагидромезитиленом. Из высших фракций этих предельных углеводородов получен и твердый продукт, найденный уже раньше в бензольном экстракте и тождественный

с меленом $C_{30}H_{60}$. Полученные результаты были снова проверены сравнением с углеводородами, выделенными Мабери из канадской нефти. Хотя идентификация углеводородов из вакуум-смолы и продуктов, выделенных Мабери из нефти, главным образом, основана на тождестве физических констант, не надо забывать, что в данном случае мы имеем дело со сложной смесью веществ, химически ближе еще не изученных, так что в совпадении сомневаться все-таки невозможно. Совпадение же это такого рода, что дает полное право Пикте говорить о далеко идущей аналогии вакуум-смолы с некоторыми сортами нефти.

2. Ненасыщенные углеводороды, отчасти найденные и в бензольном экстракте, представлены следующей группой: дигидрометаксилол C_8H_{12} ; дигидромезитилен C_9H_{14} ; дигидропренитол $C_{10}H_{16}$; кроме того, три изомера $C_{11}H_{16}$ неароматического ряда (они быстро обесцвечивают хамелеон на холоду, и при нагревании образуют только жирные кислоты), наконец, найдены еще углеводороды $C_{12}H_{16}$, $C_{12}H_{14}$ и $C_{13}H_{16}$.

3. Алкоголи $C_9H_{12}O$, $C_{10}H_{14}O$ и $C_{11}H_{16}O$, вообще $C_nH_{2n-6}O$. Эти алкоголи составляют приблизительно 2% вакуум-смолы. Они обладают способностью сами-по-себе быстро превращаться в фенолы. Превращение это происходит даже в атмосфере углекислоты, быстрее же на воздухе, особенно при нагревании. Каждый алкоголь дает несколько фенолов, что говорит не только за простую изомеризацию. Образование фенолов указывает на их ароматическую природу, на принадлежность их к гидроароматическому классу соединений. Алкоголи эти, а равным образом, и их уксусные эфиры неопредельны.

4. В противоположность прежним данным, Пикте нашел в вакуум-смоле 8% фенолов. Сам фенол легко кристаллизуется и обладает высокой точкой плавления. Крезолы, вероятно, и ксиленолы в смоле отсутствуют. Однако, в одном образчике смолы, стоявшем 5 лет, фенола найдены были только следы, но оказалось много метакрезола и ничтожное количество орто- и параизомера, а также 1,3-ксиленола - 4.

5. Около 0,02% составляют азотистые основания, принадлежащие гомологическому ряду $C_nH_{2n-8}N$, напр., C_7H_5N ; C_8H_7N ; $C_{10}H_{11}N$. Однако, те основания, которые содержатся в самом каменном угле, неидентичны с выделенными из вакуум-смолы этого же угля. Вероятно, ископаемые алкалоиды нелетучи без разложения даже в вакууме, и те основания, о которых идет речь, представляют собой лишь их продукты разложения.

Сравнительное сопоставление составных частей вакуум-смолы и бензольных экстрактов указывает на их полную идентичность. Удивительно, что ни в одном случае не найдено было соединений

с шестью атомами углерода. Присутствие бензола и фенола в обыкновенной смоле может быть объяснено поэтому распадом более сложных молекул. Все составные части вакуум-смолы оптически не деятельны ¹⁾.

Почти одновременно с Пикте, не менее ценные исследования производили Уилер с сотрудниками, изучая состав угля и его летучих компонентов. Для этой цели они также пользовались методом перегонки в вакууме.

Устройство аппарата, в котором Уилер производил перегонку под уменьшенным давлением, видно из рис. № 2. Весь он состоял из стекла. Баллон из иенского стекла, в который загружался уголь,

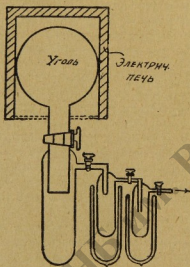


Рис. 2.

обогревался снаружи электрической печью. Наклоном горла баллона вниз, Уиллер, во-первых, обеспечил быстрое стекание всего дистиллата, а во-вторых, устранил возможность полимеризации тяжелых составных частей перегона вследствие их стекания обратно и, следовательно, перегрева. Вакуум достигался особым насосом, устроенным так, что можно было собрать выкаченные газы. Даже в период наиболее энергичного выделения газов давление поддерживалось постоянным при 20 мм. Приемники были устроены разборные, так что во время опыта можно было заменять один приемник другим. Два последних охлаждались жидким воздухом или смесью эфира с твердой углекислотой.

Для исследования выделяющихся газов Уиллер брал по 200 гр. тонко измельченного в порошок угля. Для получения же смолы, уголь брался в количестве до 1,25 кгр. в виде мелких кусочков. Объем баллона был соответствующих размеров. Для описываемых далее опытов употреблялся невысушиваемый предварительно битуминозный уголь (Silkstone). Значительной разницы в поведении углей различного происхождения не было заметно. Аппарат для перегонки, уже с углем, предварительно эвакуировался до тех пор,

¹⁾ Фишер и Глууд (37) напротив, констатировали в одной старой каменноугольной смоле оптически активные вещества.

пока не удалялись все окклюдированные газы, на что требовалось в случае невысушенного угля несколько дней. Затем температура повышалась скачками через 50 или 100°, при чем при каждой температуре выкачивание производилось до полного выделения всех газов. На это требовалось до 14 дней. При перегонке невысушенного угля наблюдалась следующая картина:

При 100°: Из 100 гр. угля выделилось 34 см³ газа с 7% углекислоты и 85% предельных углеводородов.

При 200°: Из 100 гр. угля выделилось 66 см³ газа. Его состав оказался почти такой-же: 9% CO₂ и 81% C_n H_{2n+2}. При сжижении газа получен, согласно анализам, бутан.

При 270°. При этой температуре начинается разложение соединений, заключающих в себе серу. Одновременно состав газа переходит в новый тип.

До 300°. Собранные газы содержали много серы, углекислоты и сероводорода — всего вместе до 35%. Содержание насыщенных углеводородов упало на 19%, появился в значительных количествах водород (13%) и окись углерода (10%). Ненасыщенных углеводородов оказалось столько же, сколько и насыщенных. Однако, общее количество газа было еще невелико: 59 см³ из 100 гр. угля. Сжижением из него также был получен бутан.

Выше 300°. Вещество угля начало заметно разлагаться, отделение газов шло очень интенсивно и все увеличивалось с повышением температуры.

При 350°. В течение 8 дней из 100 гр. угля собрано 1000 см³ газа.

При 400°. Собрано 4000 см³ газа. В составе газа снова существенные изменения. Насыщенных углеводородов в среднем 50%, водорода 37%, остаток (13%) составляют углекислота, окись углерода, ненасыщенные углеводороды и пр.

Более высокие температуры не испытаны, т. к. применение стекла не позволяло этого сделать. Всего из 100 гр. угля получено 5000 см³ газа. Главная масса газа, точнее, водорода, осталась в угле (в связанном состоянии); это показывает, что та критическая температура, при которой разлагаются водородобразующие вещества, в случае вакуума, лежит не ниже 400°.

Если не считать воды, которая начала заметно отделяться при 200° и до 450° оставалась постоянным продуктом перегонки, кроме газообразных продуктов перегонки, еще получилось до 6 1/2% смолы. Для специального получения ее употреблялся битуминозный уголь, шотландский и уголь из Durham. Эти угли давали от 65 до 70% кокса и в среднем содержали около 87% углерода. Смола оказалась при 310° и задерживалась, главным образом, в первом приемнике. Она представляла собою подвижную, бурую, приятно пахну-

шую жидкость уд. веса 0,999. Подсмольная вода имела кислую реакцию, содержала также нашатырь и свободную соляную кислоту. При перегонке, такой смолы до 300° отошло около половины. Летучие части смолы конденсировались в сильно охлаждаемых приемниках; кроме того, часть их, конечно, растворилась в выделявшихся газах. Эта порция выделена была медленным пропусканием газа через холодильник, покрытый смесью эфира и твердой углекислоты. Полученное таким образом легчайшее масло имело уд. вес 0,699, кипело в пределах 35—125° и состояло наполовину из олефинов и смеси нафтеннов с предельными углеводородами. Твердо установлено, что бензола в них не было.

Грубой перегонкой смола разбивалась на две части. Сперва подвергалась исследованию первая часть (до 200° при 30 мм. давления); как обыкновенно, эта часть была обработана сперва щелочью, а потом кислотой, после чего следовала перегонка под обыкновенным давлением; некоторые фракции анализировались. При этом оказалось, что почти все фракции до 300° состоят только из углерода и водорода. После обработки крепкой серной кислотой, а затем дымящей и, наконец, нитрующей смесью, все эти фракции уменьшились наполовину. Непрореагировавшая часть была перегнана над натрием, получилась жидкость с приятным нефтяным запахом. Анализы позволили вывести общую формулу C_nH_{2n} . Отдельные индивиды не были выделены. Щелочный раствор, содержащий фенолы, был подкислен, и полученные таким образом фенолы перегнаны под очень малым давлением, после чего подвергнуты анализу. Цифры анализов указали на крезол и ксиленол, однако, не удалось получить точных указаний на присутствие самого фенола. В высших фракциях этой первой части смолы констатированы были гомологи нафталина, особенно диметилнафталин (по его кристаллическому пикрату). Сам нафталин не найден.

Вторая порция смолы, перегнавшаяся между 200 и 260° (при уменьш. давлении), выделила незначительные количества кристаллического парафина. Молекулярные веса и анализ его показали величину порядка $C_{26}H_{54}$ и $C_{27}H_{56}$. Никаких других твердых веществ выделено не было, в частности не найден антрацен, определявшийся в виде антрахинона после обработки хромовой кислотой.

Остаток от перегонки всей этой смолы представлял собой мягкий пек уд. веса 1,13.

Резюмируя, состав смолы Уиллера можно представить себе следующим образом:

1. Ненасыщенные углеводороды (40—45%). Они содержат углерода больше, чем по теории требуется для нафтеннов C_nH_{2n} .

2. Нафтенy и жидкие параффиновые углеводороды с преобладанием, однако, первых. Всего до 40%.
3. Фенолы, особенно крезолы и ксилолы (12 — 15%).
4. Ароматические углеводороды, гомологи нафталина (до 7%).

Самого нафталина нет.

5. Незначительное количество твердого параффина.

6. Пиридиновые основания в очень небольшом количестве

Отсутствуют: бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен, сероуглерод и твердые ароматические углеводороды.

Совместно с Д. Т. Джонсом, Уилер подвергал перегонке в вакууме также и те вещества, которые являются коренным материалом угля. Из их числа камедообразные вещества дали только незначительное количество жидких продуктов, в особенности фенола, обязанного своим происхождением, вероятно, фурановым циклам древесины. Смолистые вещества, при перегонке в вакууме около 400°, дали 40 — 50% непредельных углеводородов, предельных и нафтенов, но не дали фенола. Остаток представлял собой твердый пек, являющийся причиной образования кокса.

Полученные результаты привели Уилера и Джонса к заключению, что каменный уголь, образовавшийся из погибших растений под влиянием давления и температуры, никогда не подвергался действию более чем 300°. Растворителями можно разложить уголь на смолистую и целлулезную часть. Целлулезные вещества содержат фурановую группу и при перегонке дают фенол. Прочие составные части имеют строение, близкое к таковому углеродной молекулы; свободный углерод в веществе угля, по всей вероятности, отсутствует. Целлулезные вещества представлены лишь немногими типами. Смолистые вещества содержат соединения, образованные сложной комбинацией в большие агрегаты алкильных, нафтеновых и непредельных гидроароматических радикалов. Существование в угле готовых ароматических групп сомнительно. Под влиянием давления главная масса смолистых веществ сильно полимеризуется. Смолы, содержащие кислород, суть, главным образом, окиси, вероятно, циклические. Сложные жиры, лактоны, ангидриды, кислоты и кетоны вовсе отсутствуют или содержатся в совершенно подчиненных количествах. В смолах содержатся также и углеводороды, но параффина в них очень мало. Главная разница между продуктами перегонки угля при низких температурах и нефтью лежит в отсутствии в последней фенолов, а это говорит за то, что нефть, вероятно, произошла из материала, лишенного целлулезных веществ.

Этот вывод Уилера противоположен взгляду Пикте (см. раньше), хотя результаты, полученные обоими, не слишком разнятся друг-от-друга.

Итак, перегонка каменного угля под уменьшенным давлением представляется в следующем виде: из всех продуктов перегонки, т.-е. газа, смолы, подсмольной воды и кокса, главным продуктом является смола, в общем совсем непохожая на обыкновенную каменноугольную смолу. В ней отсутствуют, напр., типичные ароматические соединения, зато вместо них содержатся нафтенy, иногда в столь больших количествах, что такая вакуум-смола стоит ближе к некоторым нафтовым нефтям, чем к обыкновенной смоле. Несмотря на это, вакуум-смолу можно представлять себе, как первую стадию образования обыкновенной смолы. Видоизменяя несколько условия получения вакуум-смолы и приближая их к тем, при которых образуется смола обыкновенная, т.-е. пропуская ее, напр., через накалившую трубку, можно получить продукт тождественный с обыкновенной газовой смолой, со всеми свойственными ей типическими соединениями.

Относительно перегонки в вакууме битуминозных углей имеются подробные исследования Шнейдера и Тропша, использовавших метод Рамдора, состоящий в понижении температуры перегонки введением водяного пара. При самых осторожных условиях этим методом из бурого угля получено 50% чистого горного воска и 10% минеральных масел. При перегонке под уменьшенным давлением бурого угля, как это делали Шнейдер и Тропш, первые погоны показываются при 155°—160°, а конечная температура достигает 300—330°. Один образчик средне-германского спекающегося угля дал при подобной обработке 30% желто-бурой, твердой при обыкновенной температуре смолы. Ее точка застывания лежала при 53°, против 30° у обычно получаемой смолы. Несмотря на высокую температуру застывания буроугольной вакуум-смолы, она на половину состоит из вязких масел. Шнейдер и Тропш сводят результаты своих работ к следующим положениям:

1. Даже при значительном вакууме битумы из бурого угля не выделяются без разложения.
2. При перегонке бурых углей под уменьшенным давлением, в противоположность обыкновенной перегонке, вязкие масла получаютс я с лучшими выходами.
3. Вакуум-смолы, полученные из бурого угля экстрагированного и неэкстрагированного бензолом, между собой сходны вообще; равным образом и в отношении выхода вязких масел.

Перегонка бурых углей и по этому методу также дает смазочные масла—это еще раз подчеркивает химическую связь с нефтью также и в случае бурого угля.

III. Продукты, получаемые сухой перегонкой при низких температурах.

а) Общие замечания.

Перегонка каменного угля в вакууме является технически неудобной операцией. Но можно и без вакуума получать подобные же продукты, если только вести перегонку при более низких, чем это обычно практикуется, температурах. Такое коксование угля при низких температурах, в области техники сухой перегонки везде движется вперед гигантскими шагами. Прежде всего обратились к этому способу в Англии. Там давно производились поиски за бездымным горючим с хорошей теплотворной способностью. В Германии же этим вопросом, в техническом объеме, занялся впервые во время войны институт по изучению угля в Мюльгейме и, как это видно будет из дальнейшего, пришел к практическому разрешению поставленной задачи. Толчком к этим изысканиям послужил вечный недостаток в Германии различных нефтяных дериватов, ставивший ее в полную зависимость от ввоза из-за границы; в 1913 г., напр., собственная выработка этих продуктов внутри страны покрыла только 1,4% потребности. Но теперь каждая страна, располагающая углем, может надолго обеспечить себе независимость в отношении минеральных масел перегонкой углей при низких температурах. Вместе с тем открывается новый мощный источник сырья почти без ущерба прочим хозяйственным сторонам жизни страны. Кроме того, этим новым способом почти не затрагиваются до сих пор важные: промышленность и добыча обыкновенной каменноугольной смолы.

Перегонка при низких температурах ныне является важным фактором в целях обеспечения нефтью стран, которые бедны этим ископаемым. Напр., средне-германский бурый уголь, при пересчете на сухой уголь, дает в среднем 10—20% смолы низких температур. Из газовых и пламенных углей, эксплуатируемых преимущественно в Верхней Силезии и Саарском округе, получается в среднем 8—12% смолы от веса сырого угля. Если принять в основу то количество угля, которое может быть предоставлено для перегонки при низкой температуре, то для Германии получится, в случае, если все ее генераторы будут соответственным образом переданы, до 300000—500000 тонн смолы низких температур, 15000—30000 тонн соляровых масел, 100000—150000 горючих и 30000—50000 тонн очень вязких смазочных масел. Опыты введения в практику германской промышленности этого нового способа получения смолы были произведены благодаря содействию и настоянию Ученого совета по снабжению смазочными маслами.

Получение смолы низких температур в качестве принципиальной задачи, в техническом масштабе было осуществлено Акц. Общ. „Германская нефть“ (Deutsche Erdöl A. G.). Это общество устроило в Розе и Регисе заводы, на которых бурый уголь „спекался“ в генераторах; таким образом получились горючие и смазочные масла и парафин. Что касается получения смолы по новому способу, то, согласно сообщению Франка ¹⁾, уже можно говорить о нем как в тех случаях, когда главной задачей производства является получение газа, а смола составляет побочный продукт, так и в тех, когда целью является получение самой смолы, потому что после соответствующей обработки она дает пригодные для многих целей суррогаты смазочных масел.

Коксование угля при низких температурах еще серьезнее обсуждалось в Англии. Там высказана была даже мысль, что, именно, та страна будет иметь много шансов перед своими соперниками, которая скорее разрешит в техническом объеме задачу коксования при низких температурах при условии утилизации побочных продуктов. В *Chemical Trade Journal* (135) имеется фраза, могущая служить мерилom важности вопроса: „тщательное изучение убедило нас, что в ближайшем будущем предвидится полная революция, вызванная техническим разрешением задачи коксования угля при низких температурах“. Этим путем из одной тонны английского угля может быть получено 30 галлонов масла (около 136 литр.), что при ежедневной переработке 10.000 тонн даст до 400.000 тонн масла в год. *Empire Resources Development* (129) вычисляет, что путем замены домашнего топлива коксом нового производства, Англия получит 120 милл. галлонов топлива для автомобилей. Из 277 милл. тонн общей добычи угля, 40 милл. тонн истрачено в домашних каминах, плитах и т. п.

После этих вступительных примечаний мы теперь ближе подойдем к рассмотрению перегонки угля при низких температурах. Обычно полагают, что такая перегонка есть во всяком случае более глубокий процесс, чем тот, который имеет место в коксальной печи или в газовой реторте. Для рассматриваемого процесса наиболее удобной температурой является 450—550°, в то время как при получении кокса и газа работают при 1000—1200°. Точно так же и в перегонке бурых углей, с целью ускорения, поднимают температуру выше 550°. Основания, оправдывающие применение таких высоких температур, различны. Быстрая, продуктивная работа необходима в виду значительного падения температуры после свежей

¹⁾ Речь в Вюрцбурге 7—IX—1919 г. на общем собрании Союза немецких химиков.

загрузки, а также в виду перегрева стенок камеры или реторты в силу дурной теплопроводности угля. Поэтому в коксовальних печах готовый кокс вытаскивается долой еще раскаленным, а свежий уголь тоже загружается еще в раскаленную камеру. Кроме того, высокие температуры обеспечивают лучшие выходы кокса и большую его механическую прочность. Все это, в смысле выхода и качества газа, относится и к газовым заводам.

При перегонке угля при низких температурах, не только из бурых, но из каменных углей, получается продукт, коренным образом отличающийся от обыкновенного. Интересно, что уже Мурдох (85), больше ста лет тому назад заметил, что при перегонке угля получается тем больше удельно легкой смолы, чем ниже была температура процесса. Из различных продуктов перегонки (полукоса, смолы, газа, подсмольной воды), разница температур перегонки особенно сильно сказывается на смоле. Не только выход ее абсолютно увеличивается, но и свойства смолы иные. Смола низких температур из бурых и каменных углей близка по свойствам к нефти и допускает обработку методами, принятыми в нефтяной промышленности. Эта смола представляет собой первоначальный, жидкий, выделяющийся из угля дистиллат. Гофман (65) предлагает поэтому называть такую смолу „первичной“ (Urteer), к этому же склоняется и Фишер (32). Теперь мы уже знаем, что на газовых и коксовальних заводах, а в особенности на смолгонных, первоначально образуется такая первичная смола. Но условия ее образования таковы, что, напр., в случае каменного угля, она подвергается дальнейшему пирогенетическому разложению с выделением водорода и сажи, при чем получается в результате обыкновенная каменноугольная смола со всеми характерными компонентами (бензол, толуол, нафталин и т. д.) Глууд (53, стр. 10) правильно заметил, что вследствие плохой теплопроводности угля в коксовальних и газовых ретортах, необходимо чтобы температурная разница между холодным углем и раскаленными стенками реторты была возможно больше. Этим самым сокращается время, необходимое для прогревания насквозь всей массы загруженного угля. Поэтому-то холодный уголь загружается в накалившуюся реторту—тогда тепло постепенно передается от горячих стенок через прилегающие слои к внутренним частям угольной массы. По мере того, как отдельные слои угля достигают 450—550°, из них начинает выделяться первичная смола. Эти пары смолы направляются от раскаленных частиц угля, расположенных по периферии—внутрь, к холодным еще участкам. Здесь смола конденсируется и осаждается, пока и тут не поднимется температура. Без сомнения, до известного предела температуры идет постепенная перегонка части смолы в направлении от внешних горячих частиц угля к еще холодным внутренним.

Часть смолы так или иначе выходит из реторты наружу, остальная же рано или поздно удерживается в ней. Стремясь к выходу, пары смолы неизбежно должны пройти через горячую зону или встречаются с раскаленными частицами угля. Это относится в особенности к соприкосновению с накалившимися газами возле стенок реторты или с самими стенками, температура которых превышает 1000° . Вследствие этого первичная смола испытывает перегревание и подвергается пирогенетическому разложению, ведущему к превращению ее в обыкновенную смолу. Пирогенетическое разложение, в обоих чертах заключается в том, что из составных частей смолы образуются тела, устойчивые при высокой температуре. Далеко-ли идет в коксовальных печах или различных ретортах этот процесс пирогенетического разложения, ароматизирующий первичную смолу, часть-ли смолы или вся она подвергается ему, зависит, в конце концов, от внешних условий. Во всяком случае именно в этом процессе пирогенизации лежит причина, почему коксовые печи или реторты разного назначения, не могут давать первичную смолу. Однако, и в обыкновенной смоле первичная еще неполне разрушена; так-назыв., смоляное жирное масло коксовальных заводов представляет собой „испорченный“ остаток первичной смолы, и, в период военной нужды в Средней Европе, он сыграл видную роль. Смола, получаемая из местных бурых углей на саксонско-тюрингенских смолоперегонных заводах, стоит ближе к трактуемой первичной смоле, чем к каменноугольной газовой.

Смола, получаемая перегонкой при низких температурах, является, таким образом, первичной и содержит в себе, по крайней мере в случае каменного угля, те вещества, которые содержались и в самом угле, как таковые. Это видно уже из сравнения первичной смолы с бензольными экстрактами от угля и с его вакуум-смолой. В общем надо сказать, что первичная и вакуум-смола совершенно идентичны. А так как некоторая связь между нефтью и этой вакуум-смолой находится, как мы это уже видели, вне сомнений, то то же самое, конечно, относится и к первичной смоле. Смолы из бурых углей, полученные при низких температурах, а также и их вакуум-смолы являются уже продуктами разложения углистого вещества, хотя и они, в общем, представляют собой близкие к нефти продукты.

в) Получение первичной смолы в лабораторном и техническом масштабе.

Образование первичной смолы можно наблюдать в обыкновенной пробирке, если нагревать в ней уголь до 500° . Чтобы получаемая первичная смола не разлагалась, необходимо обставить опыт условиями, исключающими, по возможности, все дальнейшие изменения первичной смолы.

Для коксования при низких температурах Бернштейн (8) применял железную реторту в виде цилиндра, который постепенно нагревался на воздушной или металлической бане. Продукты перегонки из верхней части цилиндра отводились в холодильник и затем в приемник (делительная воронка). Такое устройство было очень примитивно и не могло дать несомненную первичную смолу.

Зато аппарат Фишера и Глууда, состоявший из вращающегося барабана, подогреваемого извне, вполне отвечал по своему эффекту тем условиям, которые раньше указывались, как необходимые для получения первичной смолы. При помощи этого вращающегося барабана удалось обойти серьезное препятствие, состоящее в плохой теплопроводности угля, потому что при вращении в соприкосновении с горячими стенками приходили все новые и новые частички угля. Теплота, притекающая извне, должна была проникать не всю толщу угля, а только половину нагрузки его.

Таким образом нагревание производилось вполне равномерно и вместе с тем, вследствие плохой теплопроводности угля, регулировка процесса не представляла затруднений. С целью обеспечить кусочкам угля известную свободу передвижения, аппарат наполняется только на $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$. Во время перегонки при низких температурах, через барабан пропускалась слабая струя водяного пара. Это производилось, во-первых, для того, чтобы выводить из горячего барабана тяжелые смоляные пары, а, во-вторых, с целью помочь дистилляции тех трудно-летучих составных частей смолы, которые вследствие малой упругости пара при температуре опыта, сами не могли удалиться из барабана. Вместе с тем сокращалось время пребы-

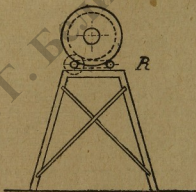


Рис. 2

вания тяжелых паров в горячем пространстве прибора и уменьшалась опасность их последующего разложения от перегрева. Что водяной пар действовал именно таким образом, консервируя от разложения крупные молекулы, видно из того, что в случае пропускания его нагреванием всегда наблюдается лучший выход смолы с меньшим удельным весом. Необходимо заметить также, что смола, полученная с водяным паром, всегда показывала увеличенное содержание воды; происходило это оттого, что вода находилась в смоле в виде механической примеси, в виде тонкой суспензии, а кроме того, вода содержалась в самой смоле и в виде рас-

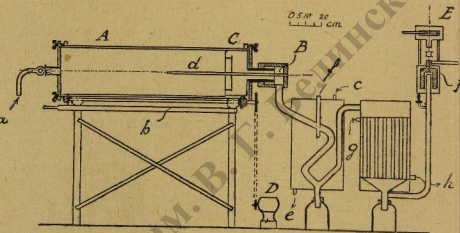


Рис. 3.

твор. Принципиальной задачей конструкции Фишер-Глууда являлось намерение избегать всякого перегрева дистиллата, с каковой целью получающимся продуктам перегонки предоставляется свободный выход из барабана. При опытах в небольшом масштабе целесообразно помещать в барабане ловушку для пыли, потому что струя газов и смоляных паров, особенно в случае хрупкого угля, выносит значительное количество угольной пыли, вызывающей неприятное засорение приборов. Для возможно полного выделения смолы целесообразно также по пути ставить промывалку для газов до их выпуска или, еще проще, сильно центрифугировать их при помощи небольшого крыльчатого промывателя системы Тейзен. Таким путем очень легко удастся освободиться от тумана и удалять из него увлекаемую смолу. В таком приборе, при нагрузках в 10—15 кг., произведены были точные опыты коксования при

низких температурах в Мюльгейме в институте по изучению угля. Исследованы были почти все встречающиеся сорта угля. Тощие, жирные и пламенные, вплоть до наиболее богатого смолой кеннельского угля. Конструкция испытана также и в отношении бурых углей. (См. рис. 2а и 3).

Перегонка при низких температурах в этом аппарате протекает, в общих чертах, следующим образом: коксование различных углей начинается довольно резко при 450° и к $575-600^{\circ}$, в виде правила приходит к концу. Количество воды, образующейся кроме смолы и обязанный своим происхождением глубоким процессам внутри угля, обыкновенно равно приблизительно количеству смолы. Угли, из которых предварительным высушиванием до 105° удалена значительная часть воды, естественно дают относительно больше смолы. Вместе со смолой выделяется и газ. До появления горючих газов, идут сперва значительные количества газов негорючих (углекислота и пр.). Выделение газа и смолы достигают своего максимума почти одновременно, но образование газа еще долго сохраняет свою интенсивность, когда количество смолы начинает уже заметно убывать. При 600° перестает выделяться и газ. 10 клгр. угля дают в среднем от $\frac{1}{2}$ до $\frac{3}{4}$ куб. метра газов. Смола сначала держится на поверхности подсмольной воды, а затем, по мере повышения температуры коксования, смола становится удельно тяжелее и тонет. Специальные исследования, произведенные в вышеназванном институте с целью проверки высказанных общих положений, показали что смола, получающаяся в начале процесса, легче той, которая выделяется в конце его. В случае если уголь содержит значительные количества жидких легко кипящих углеводородов, нужно осторожно нагревать вращающийся барабан, чтобы выделить и отдельно собрать продукты дистилляции прежде чем начнется коксование в собственном смысле этого слова. Это имело место, напр., в случае одного очень богатого бензином угля. Газы, образующиеся во время коксования, всегда пахнут сероводородом; то же самое относится к смоле и подсмольной воде.

Для разделения смолы и воды, в лабораторных условиях лучше всего устроить так, чтобы смола поступала прежде всего в конденсатор с температурой около 130° . Тогда вода и легко кипящие части смолы проходят дальше и собираются в другом охлаждаемом приемнике. Отделение легкого масла от воды не представляет никаких затруднений; если затем присоединить к нему масло из первого конденсатора, получается общее, валовое количество первичной смолы. Смола, собранная таким образом, содержит еще 2—3% воды, хотя вся смесь однородна. Подобная склонность к удержанию воды есть свойство, присущее известным сортам первичной смолы.

Конструкция аппарата с вращающимся барабаном вполне разрешает задачу получения первичной смолы в небольшом масштабе.

Гораздо проще, но вместе с тем менее удовлетворительный аппарат был использован Страхе и Дольчем (111) в их исследованиях бурого угольной смолы. Газирование углей производилось в дюймовой железной трубке в 1 м. длины. Она наполнялась углем в виде кусочков в орех величиной. Отводная трубка для дистиллата присоединена была к этой трубе эксцентрично. Пары смолы проходили через стеклянный фортисс в приемник, соединенный с обратным поставленным холодильником, затем через промывалку с разбавленным спиртом, и, наконец, через промывалки с водой. Газы проходили далее через газовые часы. Затем часть их собиралась во взрывном калориметре Страхе для исследования теплотворной способности. Железная трубка помещалась в печь для органического анализа, при чем нагревание производилось очень постепенно со стороны заглушенного конца трубки. Имело место перегревание смолы при подобной конструкции прибора, само собой, ясно из его описания. Однако, предполагалось, что получалась вполне годная первичная смола. (См. рис. 4).

Может быть несколько различных точек зрения относительно перегонки при низких температурах в техническом масштабе; все дело в том, что является главной целью производства: газ, смола или кокс? Если нефтеобрабатывающая промышленность серьезно заинтересуется выгонкой первичной смолы в качестве главного продукта производства, необходимо будет устроить, конечно, большие перегонные заводы в непосредственной близости от каменноуголь-



Рис. 4.

ных шахт, потому что рациональная работа мыслима только при таких условиях тем более, что выходы первичной смолы из угля, вообще говоря, невелики. Если принять по Дольчу (14) производительность большого завода,—а только такие заводы и следует иметь в виду будущего промышленного периода—в 10.000 цистерн ежегодно, т. е. по 30 цистерн в день, то на одну только перегонку угля надо будет тратить не меньше 370 вагонов угля ежедневно—это при расчете на 80% выхода смолы. На таких перегонных заводах, расположенных вблизи угольных копей, кроме главного продукта—смолы, еще будут получаться кокс и газ в качестве побочных продуктов, которым надо еще найти подходящее применение. Кокс придется тут-же на месте превращать генераторами в газ, для утилизации его вместе с газами, образующимися при коксовании, потому что до сих пор этот кокс, вследствие хрупкости и большого удельного веса, для перевозки неудобен. Подобный смологонный завод, рассчитанный на 11.000 тонн, перерабатывающий богемский бурый уголь, должен дать по Дольчу до 380.000.000 куб. метров газа ежегодно. Если отсюда исключить газ, необходимый для обогрева самых перегонных печей и т. п., то все-таки еще останется до 350.000.000 метров ежегодно. При пересчете на электрическую энергию это составляет до 50.000.000 киловатт-часов. Путем газопровода газ можно передавать на далекие расстояния для потребления в другом месте.

Самым удобным аппаратом для получения первичной смолы могли бы быть вращающиеся печи больших размеров, устроенные по типу Фишер-Глуудовского маленького прибора. Но об установках такого типа сейчас еще почти нечего сказать. Альпийское горное О-во в Донавице (Штирия) ¹⁾ в сотрудничестве с Ф. Майером выбрало немецкий патент № 285311 на установку типа вращающейся печи для добывания генераторного газа, но остается еще невыясненным: пригодна-ли эта конструкция также и для получения первичной смолы. Р. Терн (113) в Берлине указывает на установку Франке-Терна (47) для осторожной обработки горючих материалов, которые подвергаются перегонке перегретым до 350° водяным паром во вращающемся барабане. В этом случае имелась ввиду, главным образом, перегонка бурых, спекающихся и землистых углей, лигнита, торфа и горючих сланцев. Однако и здесь технические результаты пока не опубликованы.

Добыча первичной смолы в качестве главного продукта может иметь большое значение в смысле использования малоценных видов горючего, особенно той угольной мелочи, которая в качестве материала, до сих пор не находящего почти никакого

¹⁾ Alpine Montangesellschaft.

применения, валяется вблизи угольных шахт. Пустая порода, выбрасываемая при сортировке угля, также часто бывает очень битуминозна. ¹⁾ Пробный опыт обработки такой породы в аппарате Фишер-Глууда дал около $4\frac{1}{2}\%$ смолы. Не исключена возможность, что масса подобного материала этим путем сможет найти полезное применение; решающее влияние на это окажет, конечно, рыночная стоимость смолы. В Англии уже официально обращено внимание на громадные запасы кеннельского угля в видах переработки его на масла, путем перегонки при низких температурах.

Устройство коксовальных установок и аппаратов для добычи кокса низких температур, как главного продукта, и одновременной выгонки первичной смолы, шире всего распространено в Англии. Так как в Англии принято отапливать помещения открытыми каминными, свойство обыкновенного угля давать копоть и дым являлось весьма неприятной стороной его, и уже давно делались попытки выделять из угля примеси, дающие дым, с целью получения бездымного, легко загорающегося топлива. Так, Паркер (114) еще в 1890 г. взял свой первый патент на способ перегонки угля при низких температурах для получения бездымного топлива, названного им „коалитом“ (Coalite), однако, и его патент, и другие, целыми годами не имели никакого финансового успеха, и только после того, как была правильно понята ценность смолы, не находившей раньше применения, в Англии началось дальнейшее развитие идеи коксования при низких температурах. После паркеровского патента появилось множество других, которые все имели целью дать достаточно прочный кокс с одновременным получением первичной смолы. Не стоит описывать в настоящем очерке все предложенные способы перегонки угля, появившиеся в Англии, а позднее, и в Америке. Отметим только в самых общих чертах следующие конструкции, согласно английским патентам, предназначенные для перегонки битуминозных углей при низких температурах. Предложены три типа: 1) реторты, работающие периодически и обогреваемые снаружи, 2) такие-же реторты, обогреваемые изнутри, 3) реторты с наружным и внутренним обогревом, в которых нагрузка непрерывно и автоматически проталкивается через загрузочное пространство. Для добывания также и смолы самыми многообещающими являются, повидимому, реторты с внутренним нагревом. Для этой цели одинаково применим генераторный или водяной газ и перегретый пар. Между прочим указываем здесь на две статьи Тау (114, 115), имеющие отношение к вопросу. По некоторым соображениям мы несколько ближе излагаем здесь только два способа.

¹⁾ Cp. A. Lissner. (78) Zur Chemischen Charakteristik der Hängend-Gesteine von Braun-und Steinkohlen.

Первый способ, Del Monte-Everett (114) фирмы Oil and Carbon Products Ltd. London, кажется нам достойным внимания, потому что повидимому может давать настоящую первичную смолу. Тау отмечает, что по этому способу получается вообще больше маслянистых продуктов нежели по всем другим. В установке Del. Monte-Everett уголь загружается в нижний конец слегка наклоненной реторты из литой стали и при помощи огнестойкого червячного приспособления передвигается по длине реторты (фиг. 5). Весьма возможно, что

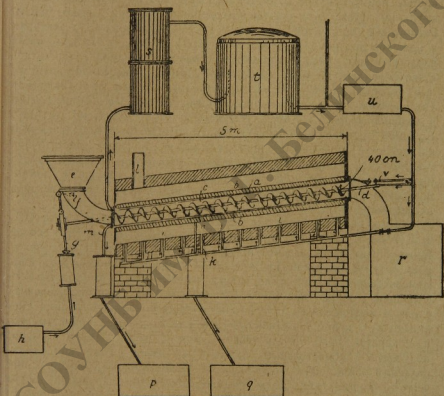


Рис. 5

в данном случае достигается нечто подобное аппарату Фишер-Глууда, но только другим способом. Вместо реторты, вращающейся по своей оси, здесь при помощи червячного транспортера приходит в движение самый уголь. Снизу реторта обогревается газовыми горелками. Жидкая смола вытекает у подошвы реторты в подставленный приемник. Выделяющиеся во время процесса газы

сперва поступают в промыватель и затем в газгольдер, прессующий часть газа и направляющий его в верхнюю часть реторты. Другая часть газа идет на сжигание в горелках под ретортой и в пустотелой оси транспортера. Компресованный газ поступает в реторту не сразу, а предварительно нагревается до высокой температуры в особом шланге, приделанном в самой печи. Этому особо патентованному устройству, изобретатель приписывает высокие выходы смолы. По его мнению, горючий газ „вымывает“ из угля маслянистые примеси и при этом так основательно обрабатывает каждую крупинку угля, что получается особенно высокий выход масел. Разложение продуктов перегонки также устранено. По заданиям в нем совершенно не должно получаться смолы, а только масла парафинового ряда. Пропускная способность одной реторты составляет около 10 тонн ежедневно. Можно присоединять отдельные реторты сверху или сбоку в батареи, отчего печи получают увеличенную пропускную способность. Завод Del Monte-Everett в Чизвике около Лондона, устроенный таким образом, достигает суточной производительности в 500 тонн угля. Кокс, выталкиваемый из реторты, судя по имеющимся данным, обладает достаточной механической прочностью, вследствие обработки во время самого процесса коксования. Английское правительство, во время войны, построило уже одну батарею из реторт Everett для перегонки неспекающихся углей.

Другой способ—это установка Carbosoal американца Ч. Смита (101, 102, 103). В последнее время он вызвал много толков. Этот способ также ставит своей задачей переработку углей с большим содержанием летучих примесей для получения твердого и удобного топлива. Измельченный сырой уголь сперва перегоняется в особой реторте в течение 1—2 час при $455-580^{\circ}$, при чем получается газ, первичная смола и искрошенный „полу-уголь“ (Semicarbosoal). Последний смешивается с пеком, полученным из смолы, смесь брикетируется и коксуется при 980° в течение 4—5 часов. Таким образом, получается окончательный продукт со всеми хорошими механическими свойствами, присущими обыкновенному коксу, при чем он, кроме того, легко загорается. Выход первичной смолы получается вдвое больше, чем обыкновенно. Первый завод „Carbosoal“, выстроенный в Ирвингтоне, оправдал все надежды, а поэтому законодательное бюро военного министерства вместе с топливным советом С. Ш. А. построило в Виргинии (гор. Чинчфильд) большой завод для ежегодной переработки 1,5 милл. тонн битуминозных бурых углей.

Третий путь для добычи первичной смолы имеет громадное будущее. Это получение смолы в генераторах особой конструкции, обеспечивающих улавливание и предохранение от дальнейшего разложения улетучивающихся продуктов перегонки, прежде чем полу-

кокс попадет в зону более высокой температуры. В этом способе первичная смола, как и обыкновенная генераторная, является побочным продуктом—главным, само-собой разумеется, является газ. Уже давно было известно, что смола образуется и в генераторах, в большинстве случаев образование этой смолы было обременительно и даже взято было много патентов для полного сжигания ее с целью избежать очень неприятного закупоривания каналов, причиной которых она являлась. Теперь же, на основании работ института по изучению угля, выяснилось, что при помощи особого газообразователя можно получать совершенно такую же первичную смолу, как и в аппаратах с вращающимся барабаном. Вместе с тем найден способ утилизировать негодную генераторную смолу, а также одновременно с газированием кокса получать первичную смолу. Сверх всего отпадают сразу все заботы о качестве и пригодности полукоксов. Способ этот состоит исключительно в том, что образующаяся первичная смола перехватывается по пути и дальше остается только позаботиться о том, чтобы она не подвергалась действию высокой температуры (рис. 6).

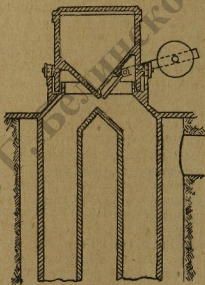


Рис. 6.

В обыкновенных генераторах практически дело обстоит так, что поступающий снизу генераторный газ (как продукт газирования угля) пронизывает всю толщу вышележащих слоев угля и увлекает с собой все летучие продукты газирования. Так как газ, выделяющийся из огненно-раскаленной зоны внизу генератора, очень горяч, то, конечно, и продукты дистилляции подвергаются такой температуре. Перегревание вызывает их химическое разложение совершенно так, как и в коксовальных камерах или газовых ретортах. Смола, образующаяся в обыкновенных генераторах, только в лучшем случае несколько напоминает газовую или коксовую; обычно это пережженная вторичная смола, не имеющая ничего общего с первичной; более того: по сравнению с ретортной смолой газовой, генераторная образуется даже в менее благоприятных условиях, потому что в генераторах смола подвергается действию огромного количества раскаленного газа да еще сюда прибавляются горячие продукты

дестилляции. В результате газ, состоящий из легкокипящих частей смолы, которая еще может оставаться в этих условиях, гораздо дольше подвергается действию высокой температуры, чем это имеет место в коксовальних камерах; поэтому конденсироваться могут разве только тяжелейшие составные части смолы, т.-е., как и другие коксообразные продукты. В виду этого генераторная смола, конечно, должна носить характер густого и даже твердого пека, что и наблюдается в действительности.

Технические оборудования, которые могли бы улавливать и сохранять от дальнейшего перегрева и разложения продукты газирования, могут быть двух типов.

1. Во-первых, установку для добывания газа можно устроить таким образом, чтобы самый процесс перегонки совершался в изолированном пространстве генератора, притом так, чтобы возможно было отсасывать газы и продукты перегонки, в то время как генераторный газ находил бы себе другой выход. Фирма Эргардт и Шмер (27) в Саарбрюкене, согласно этим принципам, установила в существовавшем и раньше генераторе особую вертикальную перегонную реторту. Загружаемый в нее уголь медленно проваливался в нижнюю часть генератора. В описании патента этой фирмы сообщается, что реторта эта может вращаться около своей оси и имеет сечение, несколько уклоняющееся от круга. Так как реторта эта обыкновенно служит и для нагрузки генератора, она внизу несколько расширяется. Следовательно, реторта действует так, что собственно процесс газирования и перегонки может совершаться в ней, т.-е. в пространстве, изолированном от генератора. Раскаленные генераторные газы не проходят через эту реторту, а только обтекают ее со всех сторон, отчего загруженный в нее уголь подвергается как-раз только необходимой для дестилляции температуре. Чтобы выделить смолу, остается только охладить пары и газы, поступающие из реторты. Весь остальной генераторный газ сохраняет свою температуру и может быть взят из генератора с любым запасом тепла. Насколько можно судить, конструкция подобной реторты оправдала себя, и в настоящее время частью в работе, частью в постройке имеется множество установок для добывания первичной смолы по системе Эргардт и Шмер¹⁾. В институте по исследованию угля исходным материалом являлась смола, полученная на одной из таких установок, при чем оказалось, что она удовлетворяет всем тем требованиям, какие только можно предъявить к хорошей смоле низких температур. Это служит доказательством тому, что

¹⁾ Исполнение таких конструкций находится в руках след. фирм: Act. Ges. for Brennstoffvergasung. Berlin NW; Barth und Helweg, Düsseldorf—Oberkassel; Fr. Siemens. Berlin NW.

задача получения первичной смолы в генераторах получила удовлетворительное разрешение. С другой стороны, удаление смоляных паров из генераторного газа вызвало нарекания, будто бы тем самым понижается теплотворная способность газа. Это очень важный вопрос, потому что от всех генераторов, обслуживающих мартеновские печи, требуется непременно газ с высокой теплопроизводительностью. На первый взгляд кажется, действительно, что удаление из газа теплотворных смоляных частей должно неблагоприятно отозваться в смысле его теплоты горения. Однако, практика показала, что подобное ухудшение газа не имеет значения и даже, наоборот, газ, лишенный смоляных паров, оказался в мартеновских печах очень хорошим, если даже не лучшим. Практика показала также, что уменьшение светосилы газа, вызванное удалением из него смоляных паров, имеющее значение при огненной мартеновской плавке, еще не дает оснований, говорящих против удаления из газа смолы, потому что, во-первых, газ снова можно сделать светящим путем известного рода прибавок, а во-вторых, потому что плавильщика при печах можно научить работать и с менее светящим газом. Можно даже думать, что „отсмоленный“ газ имеет не меньшую теплотворную способность, чем обыкновенный, потому что, во-первых, со смолой вместе удаляются из газа значительные количества водяного пара, что только полезно в мартеновском процессе, а во-вторых, потому что если смола и остается в газе, то уже не как таковая. Высокая температура, все-равно, разлагает выделяющуюся смолу на газ, сажу и пек. Кроме того, из кислородных соединений первичной смолы при таком разложении образуется водяной пар, снова примешивающийся к газу. Эти соображения объясняют, почему царившее сперва убеждение, что удаление смоляных примесей из газа понижает его теплотворную способность, практически оказалось не столь серьезным, как это предполагалось ранее.

Параллельно с все возрастающим значением добычи первичной смолы постепенно пришли к особым конструктивным типам газогенераторов, особенно удобных для приготовления первичной смолы. Об их достоинствах сейчас еще ничего нельзя сказать определенно, так как относящиеся сюда данные можно пока что заимствовать только из патентной литературы. Стоит, пожалуй, упомянуть только о генераторе, патентованном фирмой A. G. für Brennstoffvergasung, Berlin NW (1). Он состоит из обыкновенного генератора, с подвешенной в нем вертикальной перегонной ретортой с внутренним выходом для газов. Внизу реторта расширяется и имеет ширину, приблизительно соответствующую углу сыпучести горючего. В то время как реторты без такого приспособления выбрасывают уголь прямо в зону с очень высокой температурой, реторты указанного

типа еще долго задерживают уголь, прежде чем он попадет в раскаленную зону. Поэтому газирование в них наступает несразу. В обыкновенных ретортах, т.-е. без такой ширмы, те остатки смолы, которые еще задержались в угле, разлагаются или смешиваются с генераторным газом, откуда их трудно выделить. Описываемое же приспособление облегчает задачу присоединения этой порции смолы к главной части дистиллата. Другой генератор, приспособленный для добывания первичной смолы, принадлежит Флейсснеру (45). Горячий газ из зоны горения этого генератора проходит сквозь вышележащий слой угля, газует его, и смешанные газы и пары дистиллата отводятся особой трубой.

2. Другой способ получения первичной смолы при помощи генераторов состоит в том, что генератор работает при не столь высокой температуре, как обычно, подобно тому, как это имеет место в генераторах Монда и др. В этих конструкциях, предназначенных собственно для получения аммиака, не приходится следить за тем, чтобы температура не поднялась чрезмерно высоко. Достигается это вдуванием больших количеств водяного пара, уменьшающего опасность перегрева продуктов перегонки, что случается в обыкновенных генераторах. В случае добывания смолы из Монд-газа, надо принять в расчет, что в этом случае смола будет выделяться из несравненно большего объема газа, нежели тогда, когда применялись реторты. В этом последнем случае, как уже мы видели, газ и продукты перегонки собираются отдельно, здесь же продукты эти должны быть выделены охлаждением всего объема Монд-газа. Технически это далеко непустячная разница, потому что из 1 клгр. угля выделяются средним числом 50 литров газо- и парообразных продуктов, тогда как генераторного газа из того же килограмма угля получается 3.500 литров. Для выделения первичной смолы при перегонных ретортах, на 1 клгр. угля надо обработать всего 50 литр. газа, а в случае Монд-газа надо справиться промыть и охладить объем, в 70 раз больший. В первом случае можно еще обойтись простыми конденсирующими и охлаждающими установками, тогда как во втором требуются чрезвычайно мощные приспособления. Во всяком случае смола, полученная из Монд-газа при соответствующем методе работы, есть настоящая первичная смола.

Подобно Монд-газовому процессу, смолу можно получать и в тех установках, которые предназначены для полного газирования горючего, а именно, в двойных газогенераторах Страхе (110) и тройных Dellwick-Fleischer-Wassergasgesellschaft m. b. H. Frankfurt a/M. (13). В этих конструкциях газ получается также методом внутренней дистилляции. В этом последнем способе смола получается совершенно без нафталина, что видно из отчета А. Патта и Долен.

ского (95), производивших продолжительные наблюдения за этим процессом. В двойном газогенераторе системы Страхе на заводе в Брюнне, также получалась смола, по своим внешним признакам носившая характер первичной.

После этих общих замечаний относительно технического получения первичной смолы, необходимо теперь несколько остановиться на способах ее конденсации. Угли, при нагревании до начала перегонки, отдают, вообще говоря, немалые количества воды. В ретортных установках вода осаждается вместе со смолой, и газ, таким образом, от нее освобождается. В обыкновенных же генераторах эта вода, в виде пара, является ненужным балластом, понижающим теплопроизводительность газа. При конденсации смолы с этой водой приходится считаться. Если конденсировать смолу и воду одновременно, последующее разделение их становится очень затруднительным вследствие незначительной разницы в удельных весах их. Целесообразно собирать смолу, подобно тому, как это делается в лаборатории, т. е. сперва охлаждать ее до температуры несколько выше 100° , чтобы выделить тяжелые части смолы, а затем охлаждать ее в другом холодильнике для конденсации одновременно и воды, и легкого масла, разделение которых уже не составляет никаких затруднений. Соединяя затем легкое масло из второго холодильника с тяжелой смолой из первого, можно таким весьма простым способом получить почти свободную от воды первичную смолу. Самые легкие погоны, вроде бензола, все-таки увлекаются газами, однако, большую часть их можно поймать промыванием газа в скрубберах.

Свойства и составные части первичной смолы.

1. Первичная смола из каменного угля.

Насколько мы в состоянии охватить литературу вопроса, мы не можем указать другое место, где работали бы над исследованием природы первичной смолы так основательно и серьезно и где получены были такие глубокие сведения о ее природе, как в Институте по исследованию угля. Понятно поэтому, что в дальнейшем описании свойств и состава первичной смолы, мы будем следовать тем сообщениям, которые помещены в известиях этого Института.

Для получения первичной смолы наиболее подходящим материалом является верхне-силезский каменный уголь; он дает от 8,6 до 12%, в среднем 10% смолы. Молодые и старые угли из этого

округа почти равноценны в этом отношении. Часто указываемый недостаток верхне-силезских углей, именно то, что они мало спекаются, с точки зрения выгонки в генераторах первичной смолы как раз является их плюсом. Из углей Нижне-Рейнско-Вестфальского района максимальный выход первичной смолы дают молодые и пламенные угли, но он падает до нуля в случае тощих и старых углей. Пламенные угли Рурского бассейна дают почти 16⁰/о смолы при расчете на чистый уголь и, кроме того, в зависимости от спекаемости, более или менее твердый полукокс. Из газовых углей можно получить 10,7⁰/о первичной смолы и твердый полукокс (выход смолы рассчитан на чистое вещество угля). Жирные угли, круглым числом, дают только 3,6⁰/о, в лучшем случае 5,3⁰/о. Каменные угли Саарского округа все являются снова очень пригодными для добытия первичной смолы и, подобно верхне-силезским углям, дают полутвердый кокс незначительной прочности. Средний выход смолы достигает в этом случае 10⁰/о.

Первичная смола, выделенная из каменных углей, сильно отличается от обыкновенной. Последняя имеет почти черный цвет, а первичная бывает бурого цвета, различной интенсивности, в проходящем свете цвет ее напоминает цвет портвейна, в тонких слоях — золотисто-красный, по большей части — прозрачный. Только в случае углей, богатых парафином, в смоле из них наблюдается выделение твердого парафина, но так как парафин плавится при 50°, то при этой температуре смола все-таки представляет собой вполне прозрачную жидкость. При нагревании на воздухе или даже в отсутствие его, смола обнаруживает тенденцию к загустеванию. Другим отличительным признаком первичной смолы является ее сероводородный запах. Обыкновенная смола, как известно, всегда пахнет нафталином. Уд. вес первичной смолы колеблется от 0,95 до 1,06, потому что в случае недостаточного охлаждения смола может терять те или иные легкие составные части. У газовой смолы удельный вес выше: 1,1 и больше. Во всяком случае главное различие этих двух типов смол лежит в их химическом составе. Элементарный анализ первичной смолы из пламенных углей, произведенный в Институте, дал следующие цифры:

$$\begin{aligned} C &= 83,06 \text{ }^0/\text{o}, \\ H &= 9,17 \text{ }^0/\text{o}. \end{aligned}$$

Цифры эти, конечно, не выражают ничего, кроме того отношения, в котором находится в смоле углерод и водород. Ближайшее исследование первичной смолы показало, что, подобно вакуум-смоле, она заключает в себе представителей рядов метана, гидроароматического и фенольного. Но в ней отсутствуют как раз те представители,

которые вполне характеризуют газовую смолу, т. е. бензол, толуол, нафталин, антрацен и т. д. Это обстоятельство дало повод Дольчу (15) не совсем, правда, удачно назвать первичную смолу алифатической в отличие от ароматической газовой. Различие этих двух смол лучше всего выясняется нафталиновой пробой. Для этого берут, 200 куб. см. смолы и подвергают перегонке сильной струей водяного пара из баллона, емкостью около $1\frac{1}{4}$ литра. Холодильник берется самый длинный, лучше даже соединить два — один за другим. Собираются три фракции, каждая приблизительно в 250 куб. см. В каждой из них на поверхности воды плавает большее или меньшее количество масла. Если в одной из порций этот слой масла застывает в кристаллическую массу, это верный признак присутствия нафталина, и тогда перегонку можно прекратить. Бедные нафталином смолы показывают его присутствие только в последней фракции дестиллата, в крайнем случае, при охлаждении в леднике. Наличие кристаллов парафина, которое еще можно проверить по точке плавления их и их пикрата, дает неопровержимое доказательство перегрева смолы, и такая смола, конечно, не является уже первичной. Так как нафталин образуется в смоле только при 750° и выше, то ясно, что, по крайней мере, такой температуре подвергались смолы, его содержащие. Отсюда, впрочем, еще не следует, что те смолы, которые нафталина не содержат, суть непременно смолы низких температур. Смолы, еще неглубоко ароматизированные, после нагревания до 550° уже показывают известные изменения, вызванные температурой. Вследствие пирогенетического разложения, некоторые составные части ее превращаются в удельно более тяжелые. Для понимания явлений этого рода мы рассмотрим, по Глууду (53), те изменения, которые происходят в различных углеводородах по мере возрастания температуры. Метановые углеводороды пирогенетически распадаются на этиленовые; этиленовые образуют углеводороды диэтиленовые, превращающиеся, в конце концов, в ароматические. Кроме того, образуются и газообразные метановые углеводороды, которых в смоле, конечно, нет. Нафтенy разлагаются приблизительно при 500° , с выделением водорода, и при этом образуют более тяжелые ароматические углеводороды ¹⁾.

Многозамещенные ароматические углеводороды, под влиянием высокой температуры, перестраиваются в менее сложные, что сопровождается увеличением удельного веса. Для разъяснения надо

¹⁾ Странно, что автор совсем не упоминает о простой легидрогенизации нафтенy, приводящей к образованию вовсе несложных ароматических углеводородов, вроде бензола, толуола и т. п.

вспомнить работы американца Ритмана (98), который установил следующую схему превращений ароматических углеводов:

цимол → ксилол → толуол → бензол.

Все подобные пирогенетические превращения вызывают образование удельно тяжелых веществ, что делает удельный вес смолы очень чувствительным реактивом на всякие изменения, связанные с температурой. Поэтому, контролируя удельный вес отдельных фракций, можно узнать, какой приблизительно температуре подвергалась первичная смола, не содержащая нафталина, и в какой степени данный образец является еще смолой низких температур.

Кроме углеводов, в настоящей каменноугольной первичной смоле содержатся еще составные части, растворимые в щелочах, т. е. фенолы. При этом наблюдается такое правило: чем больше выход смолы, тем больше в ней содержится фенолов. Угли, дающие 10—12% смолы, дают в то же время 35—50% фенолов (считая на смолу); угли, с выходом смолы в 8—10%, дают средним числом от 25 до 35% фенолов. Первичная смола из вестфальского жирного угля, из которой получается только 3—4,5% дестиллата, содержит 15—25% фенолов. И, наконец, когда выход смолы падает до 1½%, напр., в случае жирного угля из нижних горизонтов Рурского бассейна, содержание фенолов исчезающе мало. Такую смолу, в которой фенолы почти отсутствуют, можно до известной степени сравнивать с нефтью, конечно не с метановой из Пенсильвании, но с русской нафтеновой. Хотя в иных сортах нефти фенолы и содержатся, напр., в богатой ими калифорнийской нефти, все же никогда в природной нефти содержание их далеко не доходит до 50%, как в смоле из пламенных углей. Такое высокое содержание фенолов обуславливает то, что в смысле обработки оценки первичной смолы приходится исходить совсем из других точек зрения, чем в случае переработки сырой нефти. Необходимо прибавить, что, к сожалению, до сих пор еще не найдено реального и полезного применения этим фенолам. Утилизация их, по мнению Глууда (53), будет иметь решающее значение для всего будущего первичной смолы.

Кроме представителей двух упомянутых главных классов, в первичной смоле содержатся еще органические азотистые основания и другие азотистые соединения, а также и сернистые, но все они играют совершенно подчиненную роль и о природе их мы пока знаем очень мало или даже вовсе ничего не знаем.

Для разделения двух главных классов соединений, заключающихся в первичной смоле, пользуются растворимостью фенолов в водных щелочах. Встряхиванием смолы с 10—20% натровой щелочью

фенолы переводятся в раствор, чем и достигается чистое разделение углеводородной и фенольной части смолы. Углеводородная часть, остающаяся после удаления из смолы фенолов, представляет собой чрезвычайно сложную смесь многих углеводородов в различных количественных соотношениях. В общем же смесь соответствует сырой нефти, особенно напоминая бакинскую. При перегоне углей при низких температурах, кроме жидких и твердых углеводородов, образуются также и газообразные, собираемые в виде газа от перегонки, и представляют также сложную смесь. В смолу переходят понятно, только те продукты, которые в условиях охлаждения смолы выделяются в жидком или твердом виде. Значительная часть легкокипящих углеводородов при этом уносится вместе с газом. Эти жидкие компоненты газа можно выделить компрессией или промыванием его. Не стоит говорить отдельно об этих углеводородах, так как частью они содержатся и в смоле.

При фракционированной перегонке эта смесь углеводородов ведет себя в полном соответствии со сложностью состава. Кипение смеси начинается при 20° , при этом температура равномерно ползет вверх без заметных остановок вплоть до 700° , когда уже начинается заметное разложение, делающее бессельной дальнейшую перегонку. Для этих высоких температур применяется перегонка в вакууме или с перегретым водяным паром. При перегонке такого продукта из смолы от пламенных углей, не принимая во внимание незначительных загрязнений, в институте по исследованию угля были получены следующие результаты:

Очищенная фракция $20-60^{\circ}$ состоит, главным образом, из метановых углеводородов C_nH_{2n+2} . Это следует из элементарного анализа, почти совпадающего с процентным составом гексана C_6H_{14} и пентана C_5H_{12} .

	С	Н
Фракция $20-60^{\circ}$	83.1	16.6%
Пентан	83.3	16.1.
Гексан	83.7	16.3.

В вакуум-смоле Джонс и Уилер (68) также нашли пентаны и гексаны. Так как бром легко действует на эту фракцию, надо думать, что она содержит не только углеводороды с прямой цепью, а также и с разветвленной. Это также заставляет принять, что кроме метановых, в этой фракции содержатся также и этиленовые углеводороды.

Следующая фракция, перегоняющаяся между 60 и 100° , на газовых заводах представляет особенный интерес, так как содержит бензол и толуол. Эта же фракция, но из первичной смолы, после очистки

хлористым алюминием дала следующие цифры анализа: $C = 85.02\%$, $H = 14.84\%$. Как этот, так и предыдущий анализ дают в сумме 100% , что показывает на чисто углеводородную природу анализируемых фракций. Ни кислород, ни сера не содержатся в заметных количествах. Цифры второго анализа лежат довольно далеко от цифр состава нафтенов, т. е. $C = 85.7\%$ и $H = 14.3\%$. Отсюда следует, что смесь индивидов, кипящих при $60-100^\circ$, богаче водородом, чем нафтенy. Как ни мало дают эти цифры элементарного состава, все таки они показывают, что эта фракция содержит углеводороды ряда $C_n H_{2n+2}$, потому что иначе не объяснить высокого содержания водорода и низкого для углерода. Фракцию следует рассматривать, как смесь метановых и нафтенных углеводородов, с преобладанием первых. Из бедных водородом соединений содержится немного бензола, однако, его очень мало: сколько-нибудь заметное количество его сразу повысило бы содержание углерода на счет водорода. Попытка химического доказательства бензола в этой фракции первичной смолы осталась неудачной. Однако, в этой-же фракции, очищенной совершенно так-же, но полученной из смолы жирных углей, было найдено 3% бензола.

В следующей фракции $100^\circ-125^\circ$ должен находиться толуол, если первичная смола, подобно каменноугольной содержит этот углеводород. Однако, и в этом случае наши сведения ограничиваются элементарным анализом: $C = 86.68\%$; $H = 13.12\%$. Из сравнения этих цифр с данными анализа толуола: $C = 91.3\%$; $H = 8.7\%$, видно сразу, что и эта фракция состоит из богатых водородом индивидов.

Тот же самый и фракция $125-190^\circ$ состоит только из углеводородов и имеет состав $C = 86.90\%$; $H = 13.18\%$. Сравнительно с предыдущими фракциями количество углерода здесь уже возросло и превосходит таковое для формулы $C_n H_{2n}$. Так как в этой фракции содержатся также бедные углеродом метановые углеводороды, мы должны допустить некоторое содержание и многозамещенных ароматических, которые в этом случае тоже показывают падение содержания углерода.

Сумма всех фракций, т. е. продукт, кипящий от 20 до 190° , можно рассматривать как бензин в общем смысле слова, т. е. петрольный эфир, лигроин и тяжелый бензин. После очистки, этот бензин представляет собой водянопрозрачную жидкость с бензиновым или керосиновым запахом, постоянную на свету и на воздухе. Теплопроизводительная способность всех этих фракций в среднем 11000 кал. В соответствии со своим химическим составом, он удивительно постоянен на холоду и при -75° еще остается жидким. Поэтому его вполне можно считать аналогичным бензину, получаемому из нефти.

Фракция 150—300° из первичной смолы из пламенных углей подробно исследована Глуудом (58). Эту фракцию он обрабатывал так, как это принято в технике, т. е. после простой перегонки действовал на нее несколькими процентами серной кислоты, затем промывал щелочью и снова перегонял. Подобно тому как фракция 20—190° соответствует нефтяному бензину, так эта фракция 150—300° похожа в особенности на масло, получаемое перегонкой бурых углей. Сходство это так велико, что в прилагаемой сравнительной табличке, фракция эта прямо названа соляровым маслом.

	Эмпирический состав. Отношение С : Н.	Удельный вес.	Теплота сгорания.	Вязкость.
Соляровое масло из камен. угля	1 : 1712	0,820	10983	1.01° Э
Соляровое масло из буро- угольн. смолы	1 : 1711	0,831	10913	1.07° Э
Техническое соляровое масло	1 : 1728	0,820—0,835	10653	1.00° Э

Продукты, выделяемые из смолы низких температур от каменных углей, внешне очень похожи на буроугольные. Опыты сжигания их в лампах, специально приспособленных для солярового масла, показали совершенно одинаковую пригодность обоих.

Точно так же и масла, перегонявшиеся выше соляровых, а именно, при температурах 220—250° совершенно соответствуют „маслу для чистки“. Кроме элементарного состава, о природе составных частей его мы знаем также мало, как и в предыдущих фракциях.

Еще более высокие фракции, от 250—300 и до 320° тоже похожи на буроугольные. Их можно даже обозначать аналогичными марками: желтое, красное, газовое и т. п. масла.

Относительно ближайшего состава углеводородных фракций, кипящих между 200 и 320°, пока можно делать только различные предположения. Вероятно в них заключаются представители всех рядов: метанового, этиленового, диэтиленового, ароматического и гидроароматического. Фишер и Глууд определяли количество представителей и первого из указанных рядов. Исследование было предпринято с целью определить какое количество жидких метановых углеводородов содержится в этих маслах ¹⁾. Определение

¹⁾ Это имеет значение для суждения о пригодности данного масла в качестве осветительного.

производилось двумя способами. Во-первых, обработкой крепкой серной кислотой, при чем были удалены все углеводороды не метанового ряда, а во-вторых, замораживанием при очень низких температурах, чем также достигается выделение затвердевающих углеводородов ряда метана. Оба способа привели к одному и тому же результату: масло содержало только около 10% жидких метановых углеводородов. Остальные 90% приходятся на долю представителей других рядов. По Фишеру и Глууду эти представители метанового ряда представляют собой малиновокрасное масло с голубой флуоресценцией. Каждая фракция его оптически деятельна (слабо), и только во фракции 140°—150° при 10^м/м давлением, вращение достигло +0,63°. (Трубка в 20 см. длиной). Этим наблюдением впервые экспериментальным путем доказано было вращение у первичной смолы и тем самым еще одно соединительное звено между нефтью и углем. В противоположность этому Пикте нашел, что вакуум-смола вовсе не активна, хотя он же определил вращение веществ из бензольной вытяжки из углей (88).

Что касается углеводородов, кипящих выше 300°, то, как и следовало ожидать, они кипят с разложением. Для выделения их приходится прибегать к перегонке в вакууме или с перегретым водяным паром. Полученные таким образом углеводороды представляют собой твердый парафин и густые масла, вязкость которых растет по мере повышения температуры перегонки. О химической природе их, кроме элементарного состава, ничего неизвестно. Анализ их дает для водорода 9%, что слишком мало для нафтеннов. Так как эти продукты имеют характер смазочных масел, то всего удобнее характеризовать их по этому признаку. Вязкость их лежит при 20° между 6 и 20° Э (Энглера), при 50° : 2—30 Э. Температура вспышки 120—200°. Чем выше температура перегонки, тем более вязки масла; постепенно они становятся столь тягучими и смолистыми, что только в нагретом состоянии могут сойти за смазочные масла. В конце концов перегоняются кирпично-красные смолистые продукты. В случае перегонки с перегретым паром — это последний продукт перегонки, после них в перегонном баллоне больше не остается ничего. Таким образом выходит, что с перегретым паром можно перегнать всю смолу без остатка, хотя перегонка высших фракций идет не вполне гладко. Именно при перегонке этих последних красноватых смолистых продуктов, уже заметно некоторое разложение, потому что одновременно получают низко кипящие вещества бензинового характера, которые могли образоваться только во время перегонки. Кроме того, из холодильника еще выделяется газ, горящий голубоватым пламенем, вероятно окись углерода. В зависимости от степени охлаждения, он может дать и светящееся пламя от примеси углеводородов.

Теперь скажем несколько слов о том твердом парафине, который выделяется из углеводов, перегнанных с водяным паром, перегретым выше 300° . Твердый парафин содержится как в вязких маслах, так и в красноватом, смолистом продукте. Глууд (52) исследовал парафины из вязких смазочных масел и нашел, что они представляют собой насыщенные углеводороды с прямой цепью ряда C_nH_{2n+2} . Специально выделены были углеводороды от $C_{24}H_{50}$ до $C_{29}H_{60}$. Еще более высокомолекулярные парафины должны заключаться в смолистой фракции, а ниже кипящие — во фракциях, кипящих ниже 300° .

Если перегонять углеводороды, кипящие выше 300° , не в вакууме и не с перегретым паром, а просто на голом огне, разложение идет так сильно, что вязкость полученных продуктов падает до 2° Э. при 50° . Парафин, перегоняющийся в этих условиях также отчасти разлагается. При дальнейшем повышении температуры перегонка прекращается и в перегонном кубе остается только пек. Если попытаться перегонять и его, наступает сильное разложение, образуются легко кипящие продукты и газ. В конце концов получается кокс.

Итак, углеводороды первичной смолы представляют собой смесь множества представителей со всевозможными температурами кипения и самых различных классов. В общем, в смоле содержатся представители всех классов; только представители ароматического ряда отсутствуют в хорошо очищенной фракции $20—60^{\circ}$, состоящей исключительно из парафиновых углеводородов. Содержание метановых углеводородов (ряда C_nH_{2n+2}) во всех фракциях близко к 10% и только в первой фракции достигает 100% . Относительно прочих углеводородов мы не знаем почти ничего, за исключением того, что бензол или вовсе отсутствует, или содержится в ничтожных количествах; нафталина и антрацена нет вовсе. На воздухе первичная смола подвергается автооксидации, чем и объясняется ее загустевание. В заключение Глууд сравнивает углеводородную часть первичной каменноугольной смолы с нефтью, бедной ($10—15\%$) метановыми углеводородами.

Вторая группа веществ, входящих в состав первичной смолы, представлена фенолами разнообразного состава и кипящими при самых различных температурах. Они выделяются при подкислении щелочной вытяжки и имеют густую, маслянистую консистенцию, темно-красный цвет и бывают тяжелее воды, но плавают в концентрированном соляном растворе. Полученные таким образом фенолы удерживают много воды, и потому объем их кажется больше действительного. Уже раньше указывалось на свойство их при нагревании на воздухе или в отсутствии его, затвердевать в твердую, пекообразную массу, чему отчасти приписывается свойство загустевания и самой первичной смолы.

При фракционировке, температура сразу поднимается до 180° — начальной точки кипения самого фенола, и затем постепенно ползет до 300° . Фенолы, полученные перегонкой до этой температуры, первое время имеют еще вид желтоватого масла. Но при стоянии на воздухе и на свету, они, аналогично соответствующей фракции углеводородной части смолы, постепенно темнеют и становятся темно-красными. При температурах выше 300° и здесь начинается разложение, так что, начиная с этой точки кипения, надо пользоваться помощью перегретого пара или вакуума, а лучше всего комбинацией обоих методов. При перегонке на голом огне выше 300° начинает выделяться вода и фенолы, сильно разлагаясь, превращаются в пек. Если перегонку прервать выше 300° , в остатке получается блестящий пек, при дальнейшей перегонке которого разложение идет еще глубже и приводит, в конце-концов, к образованию кокса.

Из числа отдельных представителей, входящих в состав фенольного-масла, удалось изолировать и определить несколько известных фенолов. Фишер и Брейер (34) нашли в наиболее низкокипящей фракции первичной смолы фенол. Однако, содержание самого фенола в настоящей первичной смоле низких температур не превосходит 0,06%, поэтому для его открытия необходимы самые тонкие методы исследования. В технической первичной смоле его содержание раза в четыре выше, что повидимому зависит от некоторого перегрева смолы. Это следует из того, что на газовых и коксовальных заводах в искусственно перегретой первичной смоле содержание фенола доходит до 1%.

Ближайшие гомологи фенола, крезолы, подробно исследованы Глуудом и Брейером (55). При этом оказалось, что содержание их в первичной смоле достигает 1—2% от веса смолы. Из изомеров крезолов, в исчезающе малых количествах содержится паракрезол; несколько больше ортокрезол, главную же массу составляет метакрезол. Таким образом относительное распределение изомеров крезолов в первичной смоле не такое, как в обыкновенной газовой, общее же количество всех крезолов в обоих смолах почти одинаково.

Высшие гомологи ряда фенола, именно, ксиленолы содержатся почти в тех же количествах, как и крезолы. Среди них, с некоторой долей вероятия определен и представитель с тремя метильными группами. Далее и в смоле, и в подсмольной воде найден пирокатехин. Его содержание достигает 0,25% от всей смолы. Если в процессе коксования при низких температурах образуется больше, чем обычно, воды, пирокатехин распределяется и в ней и в смоле. Если подсмольная вода собиралась отдельно от тяжелой смолы, то весь пирокатехин оказывается в смоле. Присутствие его

в продуктах перегонки при низких температурах интересно тем, что содержится он также и в продуктах перегонки бурых углей, тогда как ни в газовой, ни в коксовой смоле его нет вовсе.

Хороший обзор главнейших составных частей каменноугольной первичной смолы дает схема, выставленная в институте по исследованию угля. Таблица показывает составные части смолы из газового угля. Продукты до 300°, представленные на этой таблице, получены перегонкой с водяным паром, поэтому они не подвергались никаким позднейшим изменениям или разложению. Общая квадратная площадь схемы показывает общее количество первичной смолы. Горизонтальные линии, пересекающие квадрат в некоторых местах, соответствуют определенным фракциям смолы. Далее из таблицы видно, сколько фенолов пофракционно примешивается к углеводородам. До 200°, как видно, фенолов еще совершенно нет. Постоянную примесь они составляют начиная с 200°. Незначительное количество ближе не исследованных еще оснований начинает отгоняться от 100° и выше.

Это наглядное изображение получено на основании данных исследования чистой первичной смолы, полученной в лабораторных условиях. Смолы, полученные в технике, показывают более или менее сходный состав, колеблющийся в зависимости от сорта угля и глубины процесса перегонки при низких температурах. Больше всего колеблется состав смол из жирных углей, особенно кеннельских. Так, напр., смола, полученная по способу тройного газирования (см. раньше) сильно спекающегося газового угля, дала 5—6% смолы с 35—40% фенолов и смоляных кислот. Смола эта вполне растворялась в бензоле, а в бензине на 72%. При перегонке ее в вакууме получено было 26,7% машинного и веретенного масла, 32,5% очень вязкого смазочного, 3,3% твердого парафина, 11,5% смолы и 26,0% пека.

Кеннельский уголь, наиболее подходящий материал для добытия первичной смолы и имеющий громадное значение для Англии, при перегонке дает в среднем 15—30% смолы низких температур¹⁾. Один из рурских кеннельских углей, по опытам Глууда и Фишера дал 30% смолы при расчете на сырой уголь; при пересчете на сухой это дает 37%. Первичная смола, полученная из кеннельских углей обладает, по сравнению со смолами из других углей, одним очень ценным свойством: она дает очень мало фенола. Как раз именно эта особенность весьма ценна в смысле получения освети-

¹⁾ Из всех известных углей, больше всего смолы дает, вероятно, уголь из Карпано в Истрии, определенно признанный Донатом за сорт каменного угля (25).

тельных и смазочных масел и парафина — потому что почти вся смола состоит из одних углеводородов. Содержание в ней парафина (твердого) несравненно выше, чем в любой первичной смоле из других углей. Относительно первичной смолы из английских кеннельских углей пока не имеется подробных исследований и известен только ее валовой состав:

	Кеннельский уголь.		
	A%	B%	C%
Моторный бензин 0,74—0,75, перегоняющийся до 170°	3,0	3,6	6,6
Промежуточное и легкое масло для двигателей уд. веса 0,80. Темп. вспышки около 29°	12,0	7,3	—
Топливо для судов, уд. веса 0,87. Темп. вспышки выше 77°. Темп. застывания ниже — 4°	50-60	62,4	66,7
Парафин	3-4	5,0	5,0
Пек с небольш. количеством своб. углерода	—	8,7	8,7

2. Буроугольная первичная смола.

Выходы смолы из битуминозных бурых углей значительно выше. Так, напр., выход из средне-германского угля 22—24%, тогда как из обыкновенного бурого угля только 3—10%. Во всяком случае перегонка их при низких температурах дает лучшие выходы, чем обыкновенная. Как и следует ожидать, сырой горный воск, который содержится в бурых углях в количестве до 25%, при перегонке отчасти разлагается и образует первичную смолу. Поэтому первичная смола содержит продукты, в натуральном угле не существовавшие. С одной только внешней стороны буроугольная первичная смола отличается от каменноугольной — своей жирной, мазобразной консистенцией и бурым цветом. В свежем состоянии смола эта обычно пахнет сероводородом и при 50° становится совершенно жидкой. Точка застыв. смолы очень высока около 30—40°, что объясняется присутствием в буроугольной смоле до 30% парафина и некоторого количества неразложенного горного воска. Однако, бывают смолы и с более низкой температурой застывания; так, напр., первичная смола из лигнита застывает при + 12°, в этом

случае часть парафина в угле замещена битуминозными веществами. Обыкновенная смола из бурых углей застывает при $+15^{\circ}$, каменноугольная при $+3-4^{\circ}$. Ввиду этого, с целью избежать закупоривания, первичную буроугольную смолу конденсируют в теплых холодильниках. Подобно каменному и бурому углям, их смолы также различаются по метоксильному числу. Первичная смола от каменного угля, в отличие от буроугольной, не дает метоксильной реакции (напр., буроугольная смола из рейнских брикетов).

Между обычной технической буроугольной смолой и смолой, полученной перегонкой бурых углей при низких температурах, разница не так велика, как между соответствующими продуктами от каменных углей. Дело в том, что перегонка бурых углей в технике ведется при $600-700^{\circ}$, т. е. во всяком случае достаточно осторожно. Чем ниже температура перегонной печи, и чем быстрее отводятся продукты перегонки из ее накалинной золы, тем более приближается добываемая смола к первичной. Разница между этими двумя сортами буроугольной смолы носит, таким образом, скорее количественный, а не качественный характер, потому что те высококипящие продукты (смолистые вещества, смазочные и частью неразложившийся горный воск), характеризующие первичную смолу, в обыкновенной уже большей частью разрушены условиями их добы- вания.

Для различения первичной и других буроугольных смол применяется метод Фишера и Шнейдера (42). Сперва производят нафталинную пробу — также как и в случае каменноугольной смолы. Присутствие нафталина и тут служит признаком, что исследованная смола не первичная. В случае отрицательного результата производится еще следующее испытание. 50 гр. смолы растворяются в 100 куб. см. горячего бензола, еще горячий раствор отфильтровывается от нерастворимых примесей (угольная пыль), и этот остаток еще промывается горячим бензолом. Затем растворитель удаляется выпариванием, и, наконец, в вакууме. 20 гр. полученной таким образом смолы взбалтываются с 20 куб. см. петрольного эфира ($35-65^{\circ}$) в колбочке и фильтруется через взвешенный фильтр. Нерастворимый остаток снова промывается тем же количеством петрольного эфира. После высушивания при 100° этот остаток взвешивается. При таких условиях первичная буроугольная смола дает 30% , все другие не больше 10% нерастворимых в петрольном эфире примесей. Очевидно, что здесь существенно важно придерживаться всегда одних и тех же условий — напр., чтобы промывание производилось всегда одинаковыми количествами того-же самого петрольного эфира, потому что остаток (парафин) все же несколько растворим, и отделение его неполно и условно.

Уже при перегонке при сравнительно низких температурах, первичная смола изменяется, а поэтому применяется более осторожная перегонка с водяным паром. Шнейдер (104) получил такой фракционированной перегонкой первичной смолы из среднегерманского бурого угля:

До	180°	32 — 35%
180—240°	33 — 38%	
Выше	240°	около 22%

Первая фракция представляет собой подвижную, светлую жидкость, буреющую при долгом стоянии. Пахнет слабо смолисто и имеет уд. вес $d_{25} = 0,888$. Точка застывания — 17°. Содержит 5,1% креозота (считая на всю смолу). Эта фракция, так сказать бензин особого рода, Шнейдером не была исследована ближе.

От 180° до 240° идет продукт, при комнатной температуре застывающий, и не вытекающий при наклонении сосуда. Из него выделяется грубо-лиственный парафин. Продукт темнее предыдущего и в тонких слоях имеет золотистобурый цвет. Запах слабый смолистый. Уд. вес при 50° 0,884, температура застывания 39—40°. Содержание фенолов до 6,9%, считая на смолу. Шнейдер (104) дает следующий обзор продуктов, полученных из этой фракции:

А. Твердые продукты:

- I. Твердый парафин. Выход ¹⁾ 11,57%. Темп. заст. 56°.
- II. Мягкий парафин. Выход 4,45%. Темп. заст. 39 — 40°.

В. Жидкие продукты:

- I. Низкозастывающие вязкие масла (из фильтрата при — 10°).
Выход 16,43%. $D_{26} = 0,995$; $D_{50} = 0,981$. Т. заст. — 13,5°
 $V_{20} = 32,6^\circ \text{ Э}$; $V_{50} = 4,1^\circ \text{ Э}$.
После обработки щелочью и серной кислотой. Выход = 13,01%,
 $D_{26} = 0,968$; $D_{50} = 0,952$; Т. заст. = — 17,5°; $V_{20} = 11,4^\circ \text{ Э}$;
 $V_{50} = 2,6^\circ \text{ Э}$.
- II. Выше застывающие вязкие масла (из фильтрата при 0°). Выход = 2,9%; Т. заст. = 0°; $V_{20} = 10,19 \text{ Э}$; $V_{50} = 2,52^\circ \text{ Э}$.
После обработки щелочью и серной кислотой. Выход = 2,47%;
Т. заст. = — 5°; $V_{20} = 5,36 \text{ Э}$; $V_{50} = 1,98^\circ \text{ Э}$.

¹⁾ Все выходы рассчитаны на общую смолу.

Таким образом от этой фракции, при пересчете на смолу, получено всего:

Твердых продуктов	6,02%
Вязких масел (без фенолов)	15,48%
Кислых примесей рассчитанных по разности до и после обработки кислотой и щелочью	7,65%
Сумма	29,15%

Фракция выше 240° почти твердая при комнатной температуре, обладает шоколадным цветом, но сравнительно с предыдущей несколько светлее. При 75° уд. вес ее 0,890, Т. заст. + 54°. Переработкой этой фракции получено:

А. Твердые продукты:

- I. Твердые парафинистые продукты (парафин, горный воск и т. п.). Выход 8,30%. Т. заст. = 60°.
- II. Мягкие парафинистые продукты. Выход = 4,90%, Т. заст. = 46°.

В. Густые продукты:

- I. Смолообразный продукт (из фильтрата при -10°). Выход 3,21%. Т. заст. 46—47°. После обработки щелочью и кислотой. Выход: 2,22%, Т. заст. 45—75°.
- II. Высокозастывающие вязкие масла (остаток на сосалке при 0°). Выход: 2,42%; Т. заст. = +13°; $V_{50} = 27,9^\circ \text{Э}$. После обработки слаб. щелочью и кислотой Выход 1,73%; Т. заст.: +7°; $V_{20} = 67^\circ \text{Э}$; $V_{50} = 10,4^\circ \text{Э}$. Вспышка в аппарате Пенского-Мартенса 1,99°.

Таким образом из фракции выше 240° получено:

Твердых продуктов	13,20%
Вязк. масел (без фенолов)	1,73%
Кисл. продуктов (по разности)	1,68%
Смолистых веществ	2,22%
Сумма	18,83%

Страхе и Дольч (111), исследуя различные первичные смолы бурых углей получили подобные-же результаты. Все они показывают, что первичные смолы из каменных и бурых углей довольно

близки; разница лежит только в количественных соотношениях отдельных компонентов. Глууд (53, стр. 50) также считает, что разница зависит только от количественного преобладания одних компонентов перед другими, вообще же они сходны.

Для смолы каменного угля разница только в количествах отдельных фракций. Особенно в отношении примесей, растворимых в щелочах — их в буроугольной смоле гораздо меньше. Бросается в глаза совпадение в отношении вязких масел. Из первичной буроугольной смолы получают самые разнообразные масла — от веретенного до самого вязкого, по вспышке и темп. застывания приближающиеся к аналогичным маслам из каменного угля. При непосредственном сравнении вязких масел обоих типов, можно заметить, что каменноугольные обладают зеленой флуоресценцией и приятным запахом, тогда как буроугольные пахнут скверно и лишены или имеют лишь слабую флуоресценцию. Имеется, кроме того, и принципиальная разница: в каменном угле масла уже содержатся в готовом виде и выделяются лишь перегонкой в вакууме или с перегретым паром, но ничего подобного нет в случае бурых углей. В этих углях вовсе не содержится никаких вязких масел, а экстрагирование дает только твердый битумен; масла образуются только во время самой перегонки. В очень широком смысле этого слова, первичная буроугольная смола, подобно каменноугольной в общем похожа на нефть.

В заключение надо указать еще и на то, что из наименее ценных видов горючего, напр., из торфа, перегонкой тоже можно добывать первичные смолы, пригодные для выделения масел (33), но эта смола как и каменноугольная, содержит до 50% фенолов, пока не находящих полезного применения. Кроме того, техническое использование торфа в этом направлении очень затрудняется тем, что торф часто содержит до 90% трудно удаляемой воды.

д) Переработка и техническое использование первичной смолы.

Каменноугольная первичная смола уже, как таковая, может быть непосредственно использована в качестве топлива, напр., для флота, подобно тому как утилизируется для двигателей обыкновенная смола или нефть. Для подобных целей пригодна, напр., смола уд. веса 1,04

с вязкостью при $50^{\circ} = 3,42^{\circ}$ Э., температурой застывания $+ 4,50$ и с теплотой сгорания в 9801 кал. Чтобы получить продукт с требуемой вязкостью, несколько высокой вследствие содержания твердого парафина, необходимо, при конденсации хорошо охлаждать смолу, чтобы вместе с газами не улетучились ее легкие составные части. Выгодно выделять центрифугированием парафин и таким образом получать его в качестве побочного продукта. Смолу очень легко получить чистой, т.-е. без механических загрязнений, а потому она должна быть вполне пригодна для дизелей и т. п. Однако, вследствие дороговизны она еще не применяется для подобных целей.

Другое применение первичной смолы—это утилизация ее в качестве смазочного материала в тех случаях, когда достоинство масла играет второстепенную роль. Смолы низких температур обладают очень хорошей смазывающей способностью, но вследствие содержания слишком вязких фенолов и, также, в силу автооксидации некоторых углеводородов, смолы эти на воздухе быстро густеют, а это требует частой очистки смазываемых частей машины. Все же даже и не обработанная смола может служить сносной заменой смазочных масел.

Свойство первичной смолы загустевать на воздухе, делает ее вполне пригодным суррогатом льняного масла (олифы) и грунтовочных материалов. Так, дерево, просто смазанное первичной смолой получает прочный коричневый тон; фенолы, кроме того, консервируют дерево от гниения. Делались также опыты растирания красок на смоле, а также применялась она и для покрывания железных предметов и т. п. в качестве погодоупорной краски. Смола, нанесенная на поверхность, высыхает через $1\frac{1}{2}$ —2 часа и образует очень прочный слой.

Чтобы рационально использовать ценные составные части, содержащиеся в смоле, всего удобнее подвергать смолу такой же обработке, какая принята для нефти, буроугольной смолы и т. п. Так как первичные смолы бурых и каменных углей содержат лишь количественно различные, а по существу одинаковые составные части, достаточно более подробно остановиться, напр., на переработке смолы из газовых углей, а особенно на переработке обыкновенной буроугольной смолы, сходной с первичной.

Переработку можно начинать с обыкновенной перегонки на голом огне, или лучше с перегретым паром, и работать со смолой цельной или предварительно освобожденной от фенольных составных частей.

При перегонке на голом огне получается очень грубый продукт; самые ценные составные части вроде смазочных масел разлагаются нацело. Но так как это разрушительное действие темпе-

ратуры начинается в случае каменноугольной смолы не ниже 200° (буроугольная смола разлагается легче), то весь отгон до 200° , после очистки серной кислотой, хлористым алюминием и т. п. является бензином, вполне выдерживающим рынок. Все остальные фракции содержат фенол и для разных целей могут найти себе сбыт уже, как таковые. Фракция $150-220^{\circ}$, т.-е. около 26% всей смолы имеет температуру вспышки около 35° и может быть утилизирована в качестве горючего масла. Фракция $220-300^{\circ}$ с температурой вспышки около 70° и теплотворной способностью около 8600 кал. и точкой застывания при $+3^{\circ}$ соответствует моторным маслам для постоянных установок. Эти масла составляют 24% всей смолы. От 300 до 325° переходят в количестве 22% фенол содержащие смазочные масла, которые еще можно пустить в дело после очистки от небольших количеств парафина. Их вязкость обуславливается присутствием фенолов, которые, как мы знаем уже, на воздухе легко загустевают и образуют асфальтоподобные вещества. Наконец последним продуктом перегонки является пек или кокс, если перегонка велась на голом огне. Пек имеет температуру размягчения около 80° и совершенно похож на обыкновенный каменноугольный, но легче последнего. Его получается 22—24% от веса смолы. Для него возможны различные применения.

Если перед перегонкой на голом огне из смолы фенолы были извлечены, то оставшаяся углеводородная часть, без особых выгод, сильно повышается в цене. Фракции смазочных масел выше 300° имеют незначительную вязкость — ее приходится даже увеличивать искусственными приемами. Ввиду всего этого, если перегонка ведется на голом огне, выгоднее оставлять фенолы в смоле.

Совсем другое дело, если перегонка ведется с соблюдением предосторожностей перегретым водяным паром или в вакууме. Эти методы перегонки в случае буроугольной смолы также необходимы, особенно если имеется ввиду получать хорошие смазочные масла. Такая перегонка первичной каменноугольной смолы с водяным паром сводится к следующему:

До 22° идут смоляные бензины уже, как таковые, имеющие сбыт. Дистиллат выше 200° представляет собой фракцию смазочных масел и отбирается, как и в нефтеобрабатывающей промышленности методом дробной конденсации, имея в виду насколько возможно повысить температуру вспышки получаемых погонов. Парафин тоже всего удобнее выделять принятым методом „выпотевания“. А для того, чтобы получить хорошие цилиндровые масла удаление фенола совершенно необходимо, хотя элиминирование его вредно отражается на вязкости масла. В конце концов получаемое масло имеет светлый золотисто-красный цвет и зеленоватую флуоресценцию; отвечает всем требованиям, какие обычно можно предъявлять

к смазочным маслам для постоянных установок. Это масло с $V = 50$ Э. при 50° и температурой вспышки выше 200° . Однако, еще неизвестно, насколько выгодно добывание подобного продукта. Сперва склонялись к тому, чтобы не удалять фенолов из фракции, чтобы не вызывать серьезной потери веса ее и сохранить ее значительную вязкость. Во всяком случае это сомнительное преимущество, потому что фенолы имеют кислую реакцию и легко жухнут. Параффин, выделяющийся из фракции смазочных масел, совершенно подобен нефтяному и в смысле переработки, и в смысле утилизации. Последний продукт перегонки „красная смола“ может найти хорошее применение для нанесения в качестве лака и т. п.

Вместо описанного выделения из первичной смолы отдельно бензина, параффина и смазочных масел, можно, соответствующей тепловой обработкой, увеличить выходы смазочных масел путем частичного искусственного загустевания масел невязких, и наоборот, путем масляного расщепления, увеличить выходы бензина на счет высших фракций ¹⁾.

Практически давно уже известно, что продолжительным нагреванием без доступа воздуха и до температуры кипения из малоценных жидких смазочных масел можно получать ценные густые масла. Согласно опытам Энглера, это загустевание приписывается (29 стр. 328) ненасыщенным соединениям жирного ряда вроде амиленов и гексиленов, которые при температуре около 330° отчасти уплотняются в соединения более высокого молекулярного веса. Подобно этому, первичная каменноугольная смола, а также и некоторые фракции получаемых из нее масел, при нагревании тоже уплотняются. Сюда относятся опыты Фишера, Глууда и Брейера (41), которые наблюдали загустевание, прежде всего сказывающееся на повышении удельного веса и температуре застывания в тех случаях, когда масла нагревались в автоклавах при 320° в присутствии стальных стружек в качестве катализатора.

В случае фенолов, этот процесс идет гораздо легче и полнее. Здесь он дает, в конце концов пеко и асфальтообразные продукты — в случае-же углеводородов, изменения в сущности не велики: незначительно повышается вязкость, уд. вес. Шнейдер (105) исследовал в этом направлении и буроугольную смолу и заметил что после продолжительного нагревания до 300° в автоклаве масло значительно загустело.

Что касается разложения масел, то известно уже, что смеси их, как, напр., в случае сырой нефти, при перегонке под обыкновен-

¹⁾ Относительно переработки продуктов из первичной смолы гидрогенизацией, см. след. главу.

ным давлением, и в зависимости от условий работы, претерпевают разложение в большей или меньшей степени чуть только при перегонке достигаются более высокие температуры. Таким путем является возможность практически использовать расщепление крупных молекул углеводородов на более мелкие. Этим самым повышается выход легких масел за счет тяжелых. Процесс этот в нефтеобрабатывающей промышленности носит название „деструктивной перегонки“ и применяется для увеличения выхода осветительных масел. Фишер и Шнейдер (43) показали, что процесс этот может иметь место и в случае переработки первичной буроугольной смолы для увеличения выходов бензина. Возможна также переработка этой смолы по способам расщепления Вальтера (57) и Грефе (57), уже вошедшим в практику (см. ниже).

IV. Продукты получаемые гидрогенизацией.

Переход к нефтеподобным веществам можно осуществить и другим путем, помимо экстрагирования и перегонки при низких температурах. Впервые это экспериментально показал в 1867 г. Бертло (7). Он нагревал до 275° каменный уголь с иодистым водородом в течение 10 — 20 часов и получил жидкость, очень похожую на нефть. В остатке получилось углистое вещество. Этому опыту восстановления угля иодистым водородом долго не уделялось внимания, пока Донат (22) в 1916 г. не обратил внимания на замечательные наблюдения Бертло. Уже после появилась статья Тропша (116): „литература по вопросу о гидрогенизации угля и т. п.“, в которой собраны и описаны наблюдения Бертло. По данным этого ученого, при 24-часовом нагревании дерева с иодистым водородом, а также и бурого или каменного угля безразлично, получается масло, напоминающее сырую нефть. Из каменного угля такого масла получается 60% от веса угля, т.-е. в 15 раз больше, по его данным, чем смолы, которую можно было бы получить из этого же угля перегонкой; из этого видно, что новые углеводороды образовались из самого вещества угля. При действии иодистым водородом на дерево, Бертло заметил что оно сейчас же чернеет, а при нагревании до 280° в течение 24 часов, оно целиком превращается в жидкие углеводороды, при чем остаются только следы угля. Он получил таким образом гексан C_6H_{14} , додекан $C_{12}H_{26}$, маслянистый метановый углеводород $C_{24}H_{50}$, летучий при высокой температуре. Процесс этот можно толковать таким образом, что иодистый водород удаляет с образованием воды все или почти все кислородные атомы, содержащиеся в дереве в виде кислородных и гидроксильных

соединений. При этом образуются углеводородные остатки, перегруппировывающиеся в новые углеводороды вследствие гидрогенизации; часть остающихся гидроксильных соединений дает начало фенолам. В опыте подобной же обработки древесного угля Бертло получил почти такие же продукты, что и привело его к нижеследующему выводу: „замечательно, что из древесного угля получаются такие же углеводороды, как и из дерева. Это показывает, что даже при такой жестокой реакции, как обугливание, химическая структура самой основы дерева разрушается не вполне“.

Мы не можем здесь обойти молчанием тот факт, что превращение угля в углеводороды действием иодистого водорода не стоит ни в какой связи с химической природой угля и нефти, потому что другие вещества, особенно клетчатка и углеводы, должны дать такие же продукты восстановления, хотя по химическим свойствам они очень далеки от каменного угля. Бертло получал нефтеподобные углеводороды и из других веществ, нагревая их под давлением и при высокой температуре с иодистым водородом, напр., из гуминовых кислот, полученных действием концентрированной соляной кислоты на сахар. Отсюда можно заключить, что все вещества, содержащие много гидроксильных радикалов, ведут себя аналогично¹⁾.

Подобные же результаты получили Даферт и Miklauz (12), исследуя углеобразное вещество сложноцветных. Это черное, похожее на уголь вещество преимущественно содержится во фруктовых оболочках многих сложноцветных и впервые ближе исследовано было Ганаусеком. Этот „угольный слой“, как он был назван, в высшей степени устойчив по отношению к разным химическим реагентам, гораздо устойчивее, чем сам каменный уголь. Для выяснения связи этого вещества с настоящим углем, Даферт и Миклош обрабатывали смесью иодистого водорода и красного фосфора в запаянных трубках каменные угли различного происхождения и получили при этом, в отличие от продуктов гидрирования „угольного слоя“, углеводороды с характером и свойством нефти.

¹⁾ Интересно отметить, что полученные Бертло углеводороды содержат 6 или кратное шести число атомов углерода, что стоит в очевидной связи со строением клетчатки. Если древесный уголь, т. е. клетчатка, подвергавшаяся действию высокой температуры, сохраняет свой, так сказать, углеродный скелет, то неудивительно что каменный уголь, никогда не подвергавшийся высокой температуре, и подавно может его сохранить. Это одно из доказательств растительного происхождения угля. Говорить же, после исследований Grand Eury Fayol, Renault, Залесского и др. что клетчатка „von der Steinkohl sehr abweichen“ по крайней мере смело. В данном случае авторы видят только то что хотят видеть, ослепленные своей идеей, и упорно умалчивают о цитированных работах. Кстати, Бертло нигде не упоминает о какой бы то ни было связи полученных им продуктов с нефтью. *Примечание переводчика.*

Фишер и Тропш (44) в последнее время исследовали отношение различных каменных углей к иодистому водороду и нашли следующее:

Восстановление иодистым водородом и фосфором идет тем легче, чем уголь моложе. Фосфор при реакции почти совершенно исчезает. При восстановлении наблюдается полное отщепление азота. Для опытов бралось 10 куб. см. иодистого водорода с уд. весом 1,7; 1 гр. красного фосфора и 0,5 гр. экстрагированного газового угля. Восстановление производилось при температуре в 280° . Получалось при этом около 30% от веса угля керосинообразной, бесцветной жидкости и нелетучая битуменообразная масса. Подобным же образом вели себя бурые и каменные угли. В то время как при 200° получались битумы, растворимые в хлороформе, при более высокой температуре и в известных условиях получались жидкости нефтеобразного характера.

Впервые наблюдавшееся Бертло превращение углей и т. п. веществ в нефтяные углеводороды при восстановлении иодистым водородом, в настоящее время, повидимому, достижимо технически более простыми методами, насколько можно судить об этом по патентному сообщению Берггуса и Билльвиллера (4). Сообщение ¹⁾ это гласит:

1. Способ получения жидких или растворимых органических соединений из каменных углей и т. п. состоит в том, что исходный материал вводится в реакцию с водородом при высоком давлении и повышенной температуре.

2. Способ, по заявлению первому, состоит во введении в реакцию водорода в присутствии веществ, образующихся во время реакции (напр., бензина) и растворяющих органические соединения. Описание способа: водород вводится в уголь под большим давлением и при повышенной температуре. При этом большая часть угля, до 85%, в зависимости от условий работы, переходит в жидкие или растворимые соединения, кроме углерода, заключающие, главным образом, водород и кислород. Водород вводится под давлением в 200 атмосфер и при $t\ 300^{\circ}$ или около того. Вместо водорода можно употреблять водородсодержащие газы или смеси и вещества, выделяющие его. Исходным материалом, кроме каменного угля, может служить также и бурый уголь, торф или дерево и т. п. вводимые в реакцию с водородом или, как таковые, с тем, что обугливание будет происходить во время самой реакции, или предварительно обугливаются в углеобразные вещества. Азот угля во время реакции выделяется в виде аммиака или-же аммиачных соедине-

¹⁾ D. R. P. 301231 от 26 XI 1919. Ср. С. 1920, II, стр. 374.

ний, и в этой форме может быть выделен количественно. Вещества, образующиеся во время реакции, отчасти содержат кислород и имеют фенольный характер, а отчасти представляют собой углеводороды с разными температурами кипения, в общем сходные с нефтяными. Нелетучий остаток представляет собой темно-окрашенное вещество, состоящее преимущественно из углерода и водорода и заключающее, кроме того, зольные примеси. Продолжительность реакции можно сократить, вводя в среду ее вещества вроде бензина, имеющие задачей своей растворять образующиеся продукты.

В дополнение к приведенным сообщениям Бергиус и Билльвиллер взяли еще другой патент (5), по которому, вместо каменного угля и т. п., в реакцию вводятся продукты их перегонки. Как и в первом патенте, жидкие органические вещества подвергаются действию водорода при высоких давлениях и повышенной температуре. В патентном описании указывается, что нагреванием до 400° сожатым водородом таких материалов, как пек, смола и т. п. получают легко подвижные жидкости, из которых перегонкой можно выделить углеводороды, сходные с нефтяными. Напр., из 1 кгр. смолы при нагревании его в автоклаве при 100 атм. и 400° в течение 4-х часов получен продукт, 60% которого отогнались до 250° ; после ректификации его можно было перерабатывать дальше.

Гидрогенизация угля и особенно первичной смолы и ее масел имеет, как это указывает Терн (12), для Германии громадное значение; этим путем она может занять положение, обеспечивающее ее от заграничных закупок различных масел. Цель гидрогенизации угля заключается в том, чтобы масла, заключающиеся в нем, при соединении водорода превратить в продукты по возможности близкие к бензину, керосину и, особенно, к смазочным маслам. Полученные синтетически эти продукты совершенно идентичны с нефтяными дериватами. Кроме того, гидрогенизацией можно в любом количестве получать именно те фракции, которые отсутствуют на масляном рынке; вопрос здесь, очевидно, только в том, насколько можно располагать исходным сырьем для их добычи. Спрос, таким образом, будет вполне согласован с предложением. Что касается самого процесса гидрогенизации, то, по Терну, имеются два пути: во-первых, можно восстанавливать самый уголь, как таковой, подвергая его действию водорода при высоких температурах и давлениях, а во-вторых, можно при помощи катализаторов вводить водород в углеводородные соединения, полученные из углей перегонкой при низких температурах. Первый метод имеет ту отрицательную сторону, что дает нечистый продукт, но зато есть и положительная сторона: в этом случае можно в любом количестве

получать и горючие, и смазочные масла. Второй метод от первого отличается тем, что дает возможность перерабатывать полупродукты дальше и тем самым утилизировать все отбросы.

Такие же радужные надежды на гидрогенизацию высказывает и Гольдшмидт (56). Добывание продуктов, которые раньше получались только из нефти, вполне возможно из одного только отечественного сырья. В отличие от природной нефти, способной дать только совершенно определенные фракции, по способу Бергиуса, напр., можно непосредственно получать, именно, те фракции, которые требуются рынком. Исходным материалом для добычи синтетического бензина, керосина и масла для двигателей может служить также буроугольная смола целиком или в виде отдельных фракций, даже в виде остатков от перегонки, представляющих особенно хороший материал для гидрогенизации. Для этих целей годен даже гудрон из нефти и большая часть наших каменных углей. С целью подчеркнуть промышленное значение нового вида производства, Гольдшмидт подсчитывает, что, если бы обработать соответствующим образом только половину того количества бурого угля, которое добыто было в Германии в 1913 году, получилось бы бензина и масел на сумму от 250 до 375 миллионов марок.

После того как каталитическое гидрирование жиров для перевода их в твердое состояние достигло значительного успеха, можно надеяться, что и в области гидрогенизации углей возможен такой же успех; и так как метод Бергиуса действительно оказался успешным, фирма Гольдшмидта и немецкое нефтяное товарищество соединились для эксплуатации этого патента. Вот что говорится в докладной записке Гольдшмидта и Фридлендера: „обширные, особенно в течение войны, опыты, показали что из бурых углей перегонкой и из каменных газированием при умеренно низких температурах получается, так-назв., смола низких температур, уже и сама-по-себе напоминающая некоторые нефтяные дериваты. Из этой смолы, напр., можно получать, кроме парафина и масла для двигателей, также и смазочные, особенно легкое веретенное и машинное масло; далее получают и осветительные масла, во всяком случае, могущие являться недорогой заменой нефтяных. Эти продукты перегонки бурого угля при низких температурах приобретают исключительное значение потому еще, что являются исходным материалом для получения настоящих нефтяных дериватов. Именно, посредством новых технических приемов из буроугольной первичной смолы можно получать настоящие нефтяные дериваты вроде бензина и керосина и даже такие, потребление которых после войны, вследствие распространения моторов и развития автомобилизма, достигло невероятных размеров. С природным бензином и керосином сходны те продукты, которые получают

крэк-процессом и деструктивной перегонкой, значительно усовершенствованными Зерна, Вальтером и Грефе. В последнее время стал известен метод Бергиуса, помощью которого из буроугольной смолы стало возможным получать бензин и керосин, совершенно не уступающий по своим химическим и физическим свойствам природным нефтяным продуктам; кроме того, это новое производство вовсе не связано с теми неустраняемыми потерями, какие имеют место в случае крэк-процесса. В основе способа Бергиуса лежат те превращения, которым подвергается исходный материал под совместным воздействием высокой температуры и водорода при больших давлениях. Таким путем можно получать синтетические осветительные масла и бензин и располагать любыми количествами отдельных сортов их, напр., керосина. В случае природной нефти это не может иметь места. Далее, в качестве исходного материала, может служить буроугольная первичная смола, полученная в генераторах—тут можно гидрогенизировать или всю смолу целиком, или облагораживать, по Бергиусу, ее отдельные фракции. Можно также превращать в ценные материалы ныне ничего не стоящие пек и гудрон. И наконец, присоединением водорода, можно превращать в масла сырой каменный или бурый уголь, хотя пока-что это еще трудная задача, связанная с солидными накладными расходами.

Из всего изложенного относительно гидрогенизации углей и сходных продуктов, с очевидностью следует, что процессы эти имеют большое значение для выработки нефтяных дериватов, особенно путем переработки смол, полученных при низких температурах.

Заключение.

В итоге всех изложенных и более или менее обоснованных взглядов на происхождение угля и нефти, и особенно, на основании мнений, составившихся по этому вопросу у многих геологов, занимавшихся настоящей проблемой, какая-либо связь в генезисе угля и нефти, конечно, неприемлема. Эти продукты образовались независимо друг-от-друга в различных местах и даже впоследствии не состояли в какой-либо взаимной связи. Тем не менее очень вероятно, что известные классы веществ одних и тех же, но в совершенно различных количественных соотношениях, являлись исходным материалом для образования и угля, и нефти; отсюда делается понятным, почему в обоих этих продуктах природы содержатся некоторые одинаковые химические составные части. В особенности это относится к тем соединениям, которые образовались при высоких температурах и давлениях, т.-е. в условиях перегонки под

давлением при температурах, не превышавших 300° . В числе разнообразного исходного материала для образования углей и нефти или, по крайней мере, их части, могли служить жиры и углеводы, смолы и протеиновые вещества. В тех углях, в которых преобладают продукты распада углеводов и лигнина и возникших из них гуминовых кислот, иногда встречаются, как это отмечалось неоднократно в некоторых каменноугольных пластах, нефтяные углеводороды, сообщающие им свой характерный запах. В каменных углях и некоторых сортах бурых в свое время должны были образоваться большие количества подобных углеводородов, ныне же их количество значительно уменьшилось вследствие испарения, процессов конденсации и полимеризации, вполне аналогичных образованию из нефти асфальта. Такие углеводороды постепенно затвердели и образовали заметную часть самого угля.

Химические соотношения между углем и нефтью, достаточно освещенные приведенными доводами, впервые были показаны экспериментально Бертло (7). Но лишь новейшие исследования в этой области пролили свет на природу самого вещества угля. Так, напр., экстрагированием бензолом, из углей можно выделить те-же составные части, как и из смолы, полученной перегонкой в вакууме. Однако, оба способа лишь мало применимы в заводском масштабе. Экстрагирование углей, особенно битуминозных бурых, уже применяемое ныне в промышленной практике, быть может найдет дальнейшее развитие в экстрагировании под большим давлением. Это должно значительно повысить выходы масел. Возможно также развитие в направлении экстрагирования жидким сернистым газом.

К технически ценным, и уже весьма успешно производимым операциям получения разнообразных нефтяных дериватов из ископаемых углей, в первую очередь следует отнести перегонку при низких температурах. Все угли, дающие более 5% первичной смолы, являются исходным материалом для добывания этих продуктов, поскольку газовые и коксовые заводы будут утилизировать эти сорта углей. Заводы, перерабатывающие теперь газовые и жирные угли, пока что мало заботятся о получении смолы низких температур, так как добыча газа, кокса и обыкновенной смолы с базирующей на ней красочной промышленностью, конечно, не должны подвергаться никаким стеснениям. Точно так же не заинтересованы в получении первичной смолы и буроугольные перегонные заводы.

Добывание первичной смолы возможно практически на всех заводах, приспособленных к газированию углей без остатка, при условии, конечно, отдельного улавливания смолы низких температур и предохранения ее от перегрева. Это, именно, тот случай, когда в обыкновенный генератор помещается перегонная реторта особой конструкции, как это устроено в установках для получения монт-

газа, в двойных и тройных генераторах и т. п. В генераторах и раньше получалась смола, улетучивающаяся, однако, бесполезно и в совершенно разложенном состоянии; получение же в генераторах первичной смолы вовсе не приносит какого-либо ущерба тем установкам, которые утилизируют уголь для собственных надобностей. В Англии и в Америке развитие добычи первичной смолы следует иным путем; там работают иные аппараты, предназначенные одновременно и для выгонки смолы, и для получения бездымного горючего. По нашему мнению оба способа имеют большое значение для получения первичной смолы и приводят к удачному разрешению проблему рационального использования горючего, проблему столь остро поставленную в последнее время. В будущем топливные компании должны идти прежде всего по пути полного газирования угля с одновременным получением первичной смолы. В тех случаях, когда такой метод представляется менее выгодным—Клингерберг (73) подробно рассматривает и такие,—добыча первичной смолы будет связана с получением бездымного полукокса. До известной степени в этом направлении найдет разрешение и самый вопрос о дыме. По всем признакам судя, подобным бездымным топливом с удовлетворительной механической прочностью, являются английский коалит и американский carbocoal. В этих продуктах можно видеть указание на возможность более целесообразной, более полной утилизации нашего ископаемого топлива.

Продукты, которые можно добывать из первичной смолы, это: петролейный эфир, легкий и тяжелый бензин, горючие масла и масла для двигателей, также осветительные и смазочные различных марок, твердый парафин и смолистые лакообразные продукты. Для фенолов, попутно получающихся в довольно значительных количествах, к сожалению до сих пор не найдено никакого применения. Способы обогащения водородом методом гидрогенизации тоже имеют большое значение. Они дают хорошие виды на получение низших нефтяных углеводородов из углей.

Во всяком случае с уверенностью можно сказать, что ископаемое топливо, в силу своего близкого химического соотношения к нефти, представляет собою очень удобный исходный материал, из которого переходя через первичную смолу можно получать драгоценные нефтяные продукты. Путем полного или частичного изготовления их внутри страны, государства бедные нефтью могут занять положение обеспеченных ими.

Обзор литературы.

1. *A. G. für Brennstoffvergasung. Berlin. Gaserzeuger mit Gewinnung von Schwelzerzeugnissen. DRP № 312671. Сп. С. 1919. IV, стр. 122.*
2. *Andreae, Prof Dr. A. Führer durch das Römermuseum in Hildesheim. стр. 5.*
3. *Benedict R. und Bamberger M. Ueber eine quantitative Reaktion des Lignins. Monatsh. f. Chem. 11 (1890), стр. 262. Chemik. Z. 14 (1890) стр. 872.*
4. *Bergius F. u. Billwiller. Verfahren zur Herztellung von flüssigen oder löslichen organischen Verbindungen aus Steinkohle u. dgl. D. P. Anm. B. 73471. Сп. Ges. Abh. I (1915—1916) 167.*
5. *те-же. Дополнение к вышеуказанному сообщению. D. P. Anm. B. 76640. Сп. Ges. Abhand. I (1915—16) 169.*
6. *Beroldingen F. Beobachtungen, Zweifel und Fragen, die Mineralogie betreffend. Hannover 1778. Сп. Höfer. Das Erdöl und seine Verwandten 1912, 240.*
7. *Berthelot. Les carbures d'hydrogène III. Paris. Gauthiers Villars. 274/85. Сп. Ges. Abhand. I (1915—16), 156.*
8. *Börnstein E. Ueber die Zersetzung fester Heizstoffe bei langsam gesteigerter Temperatur. J. f. Gasbel. 1906, 627 и след. Сп. также Ber. Ber. 39 (1906), 1240.
Bouvier сп. Pictet.
Breuer сп. Fischer, Glunud.*
9. *Brockmann. сп. Muck. Steinkohlenchemie 1891. 87.*
10. *Brodie. сп. Ber. Ber. 1915 I 932.*
11. *Credner. Lehrbuch der Geologie. 1897. 8 изд. 726.*
12. *Dafert, Miklauz. Untersuchungen über die kohleähnliche Masse der Kompositen. Denkschr. d. math. naturw. Kl. d. K. Akademie d. W. in. Wien. 87 (1911) 143—52 С. 1911 II 290—292.*
13. *Dellwick - Fleischer - Wassergasgesellschaft m. b. H. Frankfurt. Сп. J. f. Gasbel. 52. (1919) 261—263.*
14. *Dolch. Kohlenvergasung und rationelle Ausnützung der Brennstoffe. Mont. Rundschaу 1919. 61.*

15. *он - же.* Die wirtschaftlichen Grundlagen der Kohlenvergasung. B. u. H. Jahrb. 1917. H. 4.
16. *Donath.* Die fossilen Kohlen. Z. f. ang. Ch. 1906. 657/68.
17. *он - же.* Betrachtungen über das Backen und über die Bildung der Steinkohle. Oesterr. Z. f. B. u. H. 50 (1902) 15/17, 29/33, 46/9.
18. *он - же.* Zur Theorie des Verkokungsvorganges. St. u. E. 1914, 60/61.
19. *он - же.* Zur Kenntniss der fossilen Kohlen. Ch. Z. 32, (1908), 1271.
20. *он - же.* Stearinwollpeche. Ch. Rev. 12 (1905) 42,73.
21. *он - же.* Die Unterscheidung der Mineralkohlen vom technischen und bergrechtlichen Standpunkte. Mon. Rundsch. 8 (1916) 1,32.
22. *он - же.* Die Beziehungen zwischen Steinkohle und Erdöl. Oesterr. Ch. Z. 19 (1916) 231/234.
23. *он - же.* Zur Genesis des Erdöls. Oesterr. Ch. Z. 18 (1915) 171.
24. *Donath u. Ditz.* Zur Unterscheidung von Braun und Steinkohle. Oesterr. Z. f. B. u. H. 51. (1903) 310; C. 1903 II, 127.
25. *Donath u. Jndra.* Ueber die Arsakohle von Carpan in Istrien. Ch. Ztg. 36 (1912) 1118/1120.
26. *Donath u. Ulrich.* Zur Verwertung des Braunkohlen generatorteeeres. Mon. Rundsch. 9 (1917) 241.
27. *Ehrhardt u. Schmer.* Saarbrücken. DRP. 301983, 308, 252 cp. Z. f. ang. Ch., 1918. Ref. 27.
28. *Eichleiter u. John.* Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt, ausgeführt in den Jahren 1892—1894. Jahrb. d. k. k. geol. Reichsamt 45 (1895) 3.
29. *Engler u. Höfer.* Das Erdöl. Leipzig. Hirzel 1912.
30. *Fischer.* Der heutige Stand der Kohlenforschung. Ges. Abhandl. II (1917) 1.
31. *он - же.* Ueber den Stand der Kohlenforschung mit besonderer Berücksichtigung der Destillation bei niederer Temperatur. Schriften d. brennkrafttechn. Ges. E. V. 1918, № 1.
32. *он - же.* Die Bezeichnung Urteer für Tieftemperaturteer. Ch. Z. 42.509.
33. *он - же.* Ueber die Mineralölgewinnung bei der Destillation und Vergasung der Kohlen. Berlin, Gebr. Börntraeger. 1918
34. *Fischer u. Breuer.* Der Karbolsäuregehalt von Steinkohlen T-Teeren und von überhitzten Teeren. Ges. Abhandl. III. (1918) 89.
35. *Fischer u. Gluund.* Die Ergiebigkeit der Kohlenextraktionen mit Benzol. Ges. Abhandl. I (1915—16) 54.
36. *он - же.* Kohlenextraktion mit flüssiger schwefliger Säure. Ges. Abh. I (1915—16) 64.
37. *он - же.* Notiz über die optische Aktivität von Tieftemperatur— und Steinkohlengeneratorteer. I (1915—16) 143.
38. *он - же.* Schmierölgewinnung aus Steinkohle. Ges. Abhdl. I (1915/16) 118.

39. *он - же.* Untersuchung der deutschen Steinkohlen auf ihr Verhalten bei der T-Verkokung II. Ges. Abhdlg. III. (1918) 248.
40. Notiz über die flüssigen Paraffine der Leuchtölfraktion des Steinkohlen T-Teeres. Ges. Abhdlg. III (1918). 39.
41. *Fischer, Fr., Glud, W. und Breuer, P. K.* Das Eindicken des Steinkohlen-T-Teeres und seiner Bestandteile. Ges. Abhdlg. II (1917), 222.
42. *Fischer, Fr. und Schneider, W.* Ueber T-Teer aus Braunköhle und einige Unterscheidungsmerkmale von anderen Teeren. Ges. Abhdlg. III (1918), 200.
43. *он - же* Benzingewinnung aus Braunkohlenteer durch Spaltung bei gewöhnlichem Druck. Ges. Abhdlg. II (1917), 36.
44. *Fischer, Fr. und Tropsch, H.* Ueber die Hydrierung verschiedener Kohlenarten mittels H₂. Ges. Abhdlg. II (1917), 154.
45. *Fleischer, E.*, D.R.P. Nr. 284359.
46. *Frank, Dr., Fritz* Technisches und Wirtschaftliches aus dem Schmiermittelgebiete. Z. f. ang. Chem. 32 II (1919), 615.
47. *Francke, Carl.* D.R.P. 314337; cp. C. 1919 IV, 796.
48. *Fuel Research board*, cp. Chem.-Zg. 1918, 131/32.
49. *Gastendyk*, Oesterr. Z. f. B. u. H. 1873, 365.
50. *Gilbert und Pogue.* Die Erschöpfung des Petroleums. Engineering 106 (1918) 633/35; C. 1919 II, 786.
51. *Glud, W.* Die bisher vorliegenden wissenschaftlichen Ergebnisse der Steinkohlendestillation bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck. Ges. Abhdlg. I (1915/16), 78.
52. *он - же.* Das Steinkohlenparaffin. Ges. Abhdlg. II (1917), 301/308.
53. *он - же.* Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle. Halle. a. S., W. Knapp, 1919.
54. *он - же.* Die Gewinnung von Leuchtöl (Solaröl), Treiböl usw. aus Steinkohle. Ges. Abhdlg. III (1918), 46.
55. *Glud, W. und Breuer, P. K.*, Die Phenole des Steinkohlen-T-Teeres Ges. Abhdlg. II (1917), 236.
56. *Goldschmidt, Dr. Karl*, Die Braunkohlenregeneratoren. Techn. u. Wirtsch. 11 (1918), 290/97.
57. *Goldschmidt, Dr., Karl und Friedländer, Rob.* Kohlenveredlung zum Ersatze der ausländischen Rohöle. Vgl. Petrol. 13 (1917/18), 778/80.
58. *Graefe, Dr., Ed.*, Mineralöle als Speiseöle. Petrol. 12 (1916/17), 69.
59. *Guiselin*, Les combustibles liquides. Mém. Soc. Ing. Civ. 1918, 453/548; Glückauf 55, 156.
60. *Helmhacker.* Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 17 (1867), 195.
61. *Hinselmann.* Gebr., Essen, D.R.P. Anm. Kl 10a, Gr. 22, B. 75149 (30 октября 1919).
62. *Hochstätter, v.*, Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 15 (1865), 206.

63. Höfer, H. v., Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 3. Aufl., 1912.
64. Hoffmann, J. F., Zur Theorie der Steinkohlenbildung. Z. f. ang. Chem. 15 (1902), 821.
65. Hoffmann, Fritz, Tieftemperaturteer. Feuerungstechn. 6 (1918), 208/09.
66. Jahn, Dr., J. J., Zur Frage über die Bildung des Erdöls. Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 42 (1892), 361.
67. Jones, D. T. und Wheeler, R. V., Die Zusammensetzung der Kohle. Journ. Chem. Soc. London 105 (1914), 140/51; C. 1914 I, 1314/15.
68. он - же. dto. II., Journ. Chem. Soc. London 105 (1914), 2562/65; C. 1915 I, 69.
69. он - же. dto. III., Journ. Chem. Soc. London 107 (1915), 1318/24; C. 1915 II, 1223.
70. он - же. Die Konstitution der Kohle. Journ. Chem. Soc. London 109 (1916), 707/14; C. 1916 II, 1088/89.
71. Kisting, Dr., Rich., Chemische Technologie des Erdöls. Neues Handbuch der chemischen Technologie von C. Engler. Braunschweig. Fr. Vieweg u. Sohn, 1915.
72. он - же. Die Erdölindustrie in den Jahren 1914 und 1915. Chem.-Zg. 1916, 713/15.
73. Klingenberg, G., Die Wirtschaftlichkeit von Nebenerzeugnisanlagen für Kraftwerke. St. u. E. 1918, 2 u. f.
74. Kobell, v., Journ. f. prakt. Chem. 4 (1835), 1; 8 (1836) 305.
75. Köhler, Dr., Hippolyt, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1904.
76. Kolenati, Die Minerale Mährens und Oesterr.-Schlesiens. 1854.
77. Kukuk, Glückauf 1908, 1734 u. 1909, 60.
78. Lißner, A., Zur chemischen Charakteristik der Hängendgesteine von Braun und Steinkohlen. Oesterr. Z. f. B. u. H. 58 (1910), 576 u. f.
79. Mabery, Ch. F., Journ. Ind. Eng. Chem. 6 (1914), 101; Chem.-Zg. 1916, 714.
80. он - же. Journ. Americ. Chem. Soc. 33, 251; C. 1905 I, 1348.
81. Marcusson, J., Erdöl und Steinkohle. Chem.-Zg. 42 (1918), 437.
82. Derselbe, Zur Kenntnis der Huminsäuren. Z. f. ang. Chem. 31 I (1918), 237.
83. он - же. Asphalt und Kohle. Z. f. ang. Chem. 42 I (1919), 113.
84. Müller, Das Vorkommen von Petroleum in Westfalen. Z. f. prakt. Geol. 1904, 10.
85. Murdoch, Vgl. Glückauf 50 I (1914), 834.
86. Paul, G. M. und Tietze, E., Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1879, 30.

87. *Petzholdt, A.*, Beitrag zur Kenntnis der Steinkohlenbildung. Leipzig, T. O. Weigel, 1882.
88. *Pictet, Amé*, Untersuchungen über die Steinkohle. Ann. de Chimie [9] 10 (1918), 249/330; C. 1919 III, 220/22.
89. *Pictet, A. und Bonvier, M.*, Ueber die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteeres. B. B. 48 I (1915), 926/33.
90. *он - же*. Ueber die Destillation der Steinkohle unter vermindertem Drucke. B. B. 46 III (1913), 3342/53.
91. *Pictet, A. und Ramseyer, L.*, Ueber einen Bestandteil der Steinkohle. B. B. 44 II (1911), 2486/97.
92. *Pictet, A., Ramseyer, L. und Kaiser, O.*, Ueber einige in der Steinkohle enthaltene Kohlenwasserstoffe. Compt. rend. 163 (1916), 358/63.
93. *Potonié, H.*, Die Entstehung der Steinkohlen, 5. Aufl., 1910. Berlin, Gebr. Borntraeger.
94. *он - же*. Jahrb. d. pr. geol. Landesanst. 24 (1903), 405; 25 (1904), 343.
95. *Pott, A. und Dolensky, E.*, Dauerbetriebsergebnisse im Trigasverfahren. J. f. Gasbel. 52 (1919), 261/63.
96. *Reichenbach*, Neues Jahrb. d. Phys. u. Chem. 59 (1833), 19.
97. *Reis, O.*, Ueber Palaeorbis. Geognost. Jahreshefte 16 (1903), 125/43.
98. *Ritmann*, Journ. Ind. Eng. Chem. 7 (1915), 1019; vgl. *Gluud*, Die pyrogene Zersetzung der Kohlenwasserstoffe. Ges. Abhdlg. II (1917), 260.
99. *Rzehak, A.*, Erdölbitumina in der Markgrafschaft Mähren. Petrol. 12 (1916/17), 117/28.
100. *Simmersbach, O.*, Kokschemie. Berlin, J. Springer 1914, 24.
101. *Smith, Ch. H.* Karbokohle. C. 1919 II, 195.
102. *он - же*, dto. C. 1919 II, 625.
103. *он - же*. Die Karbonisation der Kohle. C. 1919 II, 863.
104. *Schneider, W.*, Gewinnung des T.-Teeres aus Braunkohlen und seine Aufarbeitung auf viskose Oele. Ges. Abhdlg. II (1917), 80.
105. *он - же*. Die Gewinnung viskoser Oele aus nichtviskosen Braunkohlenteerölen durch Erhitzen im Autoklaven. Ges. Abhdlg. II (1917), 145.
106. *Schneider, W. und Tropsch, H.*, Ueber die Ausbeutesteigerung an Montanwachs durch die Druckextraktion der Braunkohle. Ges. Abhdlg. II (1917), 57.
107. *он - же*. Ueber die Destillation bituminöser Braunkohle im Vakuum. Ges. Abhdlg. II (1917), 28.
108. *Schumann, K.*, Lehrbuch der systematischen Botanik, Phytopaläontologie und Phytogeographie, 557.

109. *Schuster, J.*, Zur Mikrostruktur der Kohle. Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläont. 1912 II, 33.
110. *Strache, H.*, Z. Ver. Ges. d. Gas- u. Wasserfachm. 54, 301/09; St. u. E. 1917. 273/76.
111. *Strache, H.* und *Dolch, M.*, Ueber die Zusammensetzung von Braunkohlenteeren. Mon. Rundsch. 1919, 409 u. f.
112. *Tern, R.*, Ueber schonende Behandlung der fossilen Brennstoffe. Petrol. 14, 430/32.
113. *он-же.* Ueber Brennstoffauswertung. Petrol. 14 (1918/19), 96/98.
114. *Thau, A.*, Ueber Kohlendestillation bei niedriger Temperatur. Glückauf 50 I (1914), 834/41.
115. *он-же.* Neuere englische und amerikan. Verfahren der T.-Verkokung. Glückauf 55 (1919), 525 и сл.
116. *Tropsch, H.*, Literatur über die Hydrierung der Kohle u. dgl. Ges. Abhdlg. I (1915/16), 155.
Ulrich, G., cp. *Donath, Ed.*
117. *Verband deutscher Teeröl-, Benzol- und Mineralöl-Industrieller, E. V.* Cp. Petrol. 13 (1917/18), 520/21.
118. *Wagner*, Neues Jahrb. d. Mineralogie 1864, 686.
119. *Walther, Joh.*, Die Geschichte der Erde und des Lebens. Leipzig. Veit u. Comp., 1908.
120. *Walther, v.*, vgl. Petrol. 13 (1917/18), 778/80.
121. *Weithofer, K. A.*, Die historische Entwicklung der Ansichten über die Entstehung der Kohlen und Kohlenflöze. Neues Jahrb. f. Mineral., geol. u. Paläont., Beil.-Bd. XLI, 149/236.
122. *Wheeler, R. V.*, Die Zusammensetzung der Kohle. Journ. Soc. Chem. Ind. 36 (1917), Suppl. 5; C. 1917 II, 88.
123. *Wheeler, R. V.* und *Burgess, M. J.*, Die flüchtigen Bestandteile der Kohle. Journ. Chem. Soc. London 97 (1910), 1917/35; C. 1910 II, 1786.
124. *он-же* dto. II. Journ. Chem. Soc. London 99 (1911), 649/67; C. 1911 II, 61.
125. *он-же.* Die Destillation der Kohle im Vakuum. Journ. Chem. Soc. London 105 (1914), 140/51; C. 1914 I, 1314/15.
126. *White, D.*, Beziehungen zwischen Kohle und Petroleum nach der Herkunft. Journ. Washington Acad. of sc. 5 I (1915), 189/2/2; C. 1915 I, 1085.
127. *Windakiewicz*, Jahrb. f. Bergakad. 1875, 1.
128. *Zerna*, cp. Petrol. 13 (917/18), 778/80.
Без указания авторов.
129. Cp. Handelsblatt der Chem.-Zg. 42 (1918), 323.
130. Cp. Handelsblatt der Chem.-Zg. 42 (1918), 13 /32.
131. Erdölindustrie in England auf Grund der dortigen Cannelkohlegewinnung. Petrol. 14 (1918/19), 99/101.

132. Verarbeitung von Braunkohle u. a. auf Oele. Petrol. 13 (1917/18), 444.
 133. Verarbeitung von Braunkohle u. a. auf Oele. Petrol. 14 (1918/19), 152.
 134. Die rationelle Ausnützung der Kohle. Herausgegeben vom deutschen Reichsschatzamte, Berlin 1918, Carl Heymann.
 135. Die englische Beurteilung der Verkokung bei Tieftemperatur. Chem.-Zg. 42 (1918), 606/07, 610/12.
-

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	СТР.
От переводчика	3
Введение	9
А. Происхождение и химические свойства угля и нефти.	
I. Уголь	15
II. Нефть	26
III. Связь между углем и нефтью	28
О происхождении торфа и каменного угля. Г. Гефер	37
В. Получение из углей нефтеподобных продуктов, их свойства и техническое значение.	
I. Продукты, получаемые экстрагированием	44
II. Продукты сухой перегонки под уменьшенным давлением	49
III. Продукты получаемые сухой перегонкой при низких температурах.	57
а) Общие замечани	57
б) Получение первичной смолы в лабораторном и технич. масштабе	61
с) Свойства и составные части первичной смолы	73
1) Первичная смола из каменного угля	73
2) Буроугольная первичная смола	84
д) Переработка и техническое использование первичной смолы	88
IV. Продукты, получаемые гидрогенизацией	92
Заключение	97
Обзор литературы	100

СОУНЬ им. В. Г. Белинского

СОУНЬ им. В. Г. Белинского





БИБЛИОТЕКА ИМ. В. Г. Белинского

