

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 9

CONTRIBUȚIUNI LA CUNOAȘTEREA
PROPRIETĂȚILOR CERURILOR
SEPARATE PE CALE NATURALĂ
DIN ȚIȚEIURI

DE

E. CASIMIR ȘI C. CREANGĂ



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1938



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 9

CONTRIBUȚIUNI LA CUNOAȘTEREA
PROPRIETĂȚILOR CERURILOR
SEPARATE PE CALE NATURALĂ
DIN ȚIȚEIURI

DE

E. CASIMIR ȘI C. CREANGĂ



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1938



Institutul Geologic al României

INTRODUCERE.

În anul 1936 s'a trimis Laboratorului de Chimie din Institutul Geologic de către Serviciul Petrolului din Ministerul Finanțelor, pentru analiză, probe dintr'un nisip petrolifer parafinos și dintr'un produs obținut de întreprinderea « Metal-Petrol » într'o instalație de prelucrare a acestui nisip. Cu buletinul de analiză Nr. 33 din 12 Iunie 1936, laboratorul s'a pronunțat în sensul că acest produs trebuie să fie încadrat în grupa ozocheritei, fiind constituit din hidrocarburi parafinice cu un punct de topire ridicat ($80-82^{\circ}\text{C}$), asemănătoare hidrocarburilor ce intră în compoziția ozocheritei, și putând fi întrebuițat ca materie primă, în locul cerezinei din ozocherită, la fabricațiunea diferitelor produse industriale.

La concluzii asemănătoare s'a ajuns și mai târziu, cu ocazia analizelor diferitelor probe de ceruri, depuse în bataluri și rezervoare, în conducte, pe pereții tuburilor sondelor, etc. (Buletinele de analiză Nr. 65/28 Sept. 1936, Nr. 24/27 Ian., Nr. 45/20 Febr., Nr. 93/14 Apr. și Nr. 96/19 Aprilie, din anul 1937).

Dat fiind valoarea comercială mult mai mare a cerezinei din ozocherită și diferența mare între taxele fiscale pentru acest produs și parafina, cu care erau asimilate din punct de vedere fiscal cerurile de petrol, și întru cât existau divergențe de păreri asupra naturii chimice a acestor ceruri, Ministerul Finanțelor a întocmit o comisiune compusă din reprezentanții Ministerului de Finanțe, a Ministerului de Industrie și ai laboratoarelor depinzând de următoarele instituțiuni: Școala Politehnică, Institutul Technologic C. F. R., Institutul de Chimie Industrială, Direcțiunea Generală a Vămirilor, Institutul Geologic al României și Administrația Financiară (Imp. indirecte) a jud. Prahova, pentru a se pronunța, pe baza cerce-



tărilor de laborator, dacă reziduurile ceroase separate pe cale naturală din țițeiuri și produsele rezultate din prelucrarea acestor reziduuri urmează a fi încadrate în grupa ozocheritei, respectiv a cerezinei obținută din ozocherită, sau în grupa parafinei.

Rezultatele obținute în Laboratorul de Chimie din Institutul Geologic au fost comunicate acestei comisiuni în ședința dela 26 Mai 1937, când s'a luat cunoștință totodată și de rezultatele cercetărilor făcute de celelalte laboratoare. Totodată s'a hotărât în această ședință ca acest studiu să fie urmărit mai departe, cercetându-se modul cum variază cifra de retenție (despre care se vorbește mai departe), pentru a se vedea dacă nu există, din acest punct de vedere, o deosebire între modul cum se comportă cerezina din ozocherită și cea din cerurile de petrol, care să permită o diferențiere între cele două feluri de cerezine. Cu studiul acestei proprietăți au fost însărcinate laboratoarele Institutului de Chimie Industrială și cel al Institutului Geologic, dar cum pentru acest studiu era necesar un timp mai îndelungat, iar în timpul verii anului 1937 activitatea laboratoarelor a fost în parte întreruptă, cercetările în această direcție nu au putut fi reluate decât în toamna aceluși an și nu au fost încheiate decât în primele luni ale anului 1938.

Rezultatele obținute în laboratorul Institutului de Chimie Industrială au făcut obiectul a două articole publicate de d-l Dr. Ing. J. BLUM în revista « Monitorul Petrolului Român »¹⁾. În publicația de față arătăm rezultatele studiului făcut în Laboratorul de Chimie al Institutului Geologic asupra a patru probe de ceruri de petrol, a căror proveniență este următoarea:

Proba Nr. 1: este o ceară de petrol decantată și separată de impurități, trimisă de Ministerul Finanțelor cu adresa Nr. 370.153 din 4 Februarie 1937.

Probele Nr. 2 și 3: sunt ceruri de petrol decantate, separate de impurități, ridicate de Direcțiunea Generală a Vămirilor din

¹⁾ Nr. 17 din 1 Sep. 1937 și Nr. 5 din 1 Martie 1938.



transporturile destinate exportului (declarațiile vamale Nr. 4960 și Nr. 4594 din 1937).

Proba Nr. 4: este un produs fabricat din ceruri de petrol și denumit « cerezină tare Sargo ».

I. PROPRIETĂȚI FIZICE.

Cerurile de petrol decantate (probele Nr. 1, 2 și 3) se prezintă ca niște mase omogene, semisolide, unsuroase, de culoare negru-brun.

În mod analog, « Cerezina tare Sargo » (proba Nr. 4) are aspectul unei mase omogene, de culoare galben-brun, însă de o consistență mai dură.

Structura masei acestor probe privite cu ochiul liber este amorfă.

Punctul de topire, după metoda galițiană, variază astfel:

Proba Nr.	1	2	3	4
Punctul de topire	72°C	78°C	82°C	81°C

II. COMPOZIȚIA CHIMICĂ PE CATEGORII DE SUBSTANȚE.

Este bine cunoscută proprietatea ce au pământurile active de a reacționa pe cale fizică cu anumite substanțe, cum sunt cele de natură asfaltoasă sau rășinoasă, reținându-le, atunci când ele sunt aduse împreună în contact intim. Prin acest procedeu, întrebuițând un pământ activ din țară (« Sondafin »), am reușit să separăm ușor și cantitativ aceste substanțe din cele trei probe de ceruri de petrol decantate și din proba de « cerezină tare Sargo », rămânând neadsorbite substanțele inactive față de pământ, constituite din hidrocarburi.

Probele în stare topită au fost amestecate intim cu pământul activ în proporție de 200% în greutate față de substanță, menținând temperatura în tot timpul amestecului între 100 și 120°C,



apoi, după răcire, amestecul a fost pulverizat și supus extracției cu benzină normală în aparate « Graefe ». După 72 ore extracția substanțelor solubile (hidrocarburi) în benzina normală era completă.

Rezultate.

	Proba Nr :			
	1	2	3	4
Substanțe adsorbite de pământul activ (rășini) și substanțe minerale . . .	19%	23%	16,5%	4%
Substanțe solubile în benzină normală (hidrocarburi)	81%	77%	83,5%	96%
	100%	100%	100%	100%

Proprietățile fizice ale produsului solubil în benzină normală.

	Proba Nr :			
	1	2	3	4
Aspect, consistență	Se clasează între parafina brută și o ceară obișnuită.		Caractere asemănătoare cu cele ale unei ceri obișnuite.	
Colorare	Galben-brun roșietic		Galben-portocaliu deschis	Galben
Punctul de topire (met. galițiană) .	72°C	79°C	82°C	81°C

III. CONȚINUTUL ÎN CEREZINĂ TARE.

Unii autori, ca SACHANEN și colaboratorii săi ¹⁾, definesc produsele ce se separă din țiteiuri prin procedee normale de fabricație drept parafine, rezervând termenul de cerezine la produsele separate prin simple procedee fizice, cum sunt: centrifugarea, depozitarea, filtrarea, etc. Am adoptat și noi acest termen pentru produsele similare separate din cerurile de petrol.

Pentru cunoașterea conținutului în acești compuși, de natura cerezinei, am întrebuițat metoda de precipitare a lor cu alcool absolut din soluțiile în cloroform a produselor reziduale rafinate. Rafinarea acestora din urmă s'a executat pe două căi:

¹⁾ E. KATZ. The Crystallisation of Paraffin Wax. *Journ. of the Inst. of Petrol. Techn.* (1932), 37.



1) prin acțiunea exclusivă a pământului activ, așa cum s'a arătat în capitolul precedent; 2) prin tratare cu acid sulfuric. Ambele produse rafinate prin aceste mijloace au fost examinate din punct de vedere al conținutului în cerezină; condițiunile de lucru și rezultatele obținute sunt arătate mai departe.

1. *Determinarea conținutului în cerezină tare prin precipitare cu alcool absolut din soluția în cloroform a cerurilor de petrol rafinate cu pământ activ.* Metoda de lucru: ¹⁾ 1 gr. ceară rafinată se disolvă în 50 cm. c. cloroform, se răcește soluția la 20°C și se adaugă 18 cm. c. alcool absolut. Se filtrează precipitatul format (cerezina tare), se spală cu câțiva centimetri cubi din soluția de cloroform-alcool de aceeași compoziție, se usucă și se cântărește. În reziduul rămas dela evaporarea disolventului am determinat conținutul în cerezină moale, prin precipitare cu alcool din soluția în eter obișnuit.

Rezultate raportate la probele originale.

	P r o b a N r.:			
	1	2	3	4
Conținut în cerezină tare	21,5%	27%	44,4%	48,4%
Punct de topire (met. galițiană) . .	85°C	91°C	91°C	88°C
Conținut în cerezină moale	6,4%	7%	6,5%	13,3%
Punct de topire (met. galițiană) . .	57°C	59°C	57°C	60°C

Cerezinele tari separate au o greutate specifică mare. Astfel, pentru cerezina cu punctul de topire 85°C ea a fost găsită egală cu 0,9577. Aceste cerezine au aspectul unei ceri duri; sunt slab colorate în galben deschis până la brun închis. Privite cu ochiul liber ele par amorfe, la microscop însă se distinge o structură microcristalină.

Rezultatele obținute ne permit a stabili următoarea compoziție procentuală pe categorii de substanțe a cerurilor de petrol luate în cercetare (tabl. I).

Este interesant de relevant faptul că și parafina din comerț conține un procent variabil de cerezină tare, ce crește pe măsură

¹⁾ D. HOLDE. Kohlenwasserstofföle und Fette (1933), 475.



TABLOUL I

Substanțele ce intră în compo- ziția cerurilor de petrol examinate.	Proba Nr. 1		Proba Nr. 2		Proba Nr. 3		Proba Nr. 4	
	%	Punct. de topire	%	Punct. de topire	%	Punct. de topire	%	Punct. de topire
Uleiuri	53,1		43		32,6		34,3	
Cerezină tare . . .	21,5	85°C	27	91°C	44,4	91°C	48,4	88°C
Cerezină moale . .	6,4	57°C	7	59°C	6,5	57°C	13,3	60°C
Rășini, impurități	19,0		23		16,5		4,0	
	100,0		100,0		100,0		100,0	

ce parafina are un punct de topire mai ridicat, depinzând de altminteri și de modul de fabricație ca și de proveniența țițeiului din care a fost fabricată, ceea ce se poate constata din următoarele date:

Punctul de topire al parafinei	54°C	55°C	61°C
Conținut în cerezină tare	0%	1,0%	14,5%

2. *Determinarea conținutului în cerezină tare prin precipitare cu alcool absolut din soluția în cloroform a cerurilor de petrol rafinate cu acid sulfuric (97—98% SO₄H₂)¹⁾. In aceste încercări am întrebuițat la rafinare 25% acid sulfuric și 20% pământ activ față de substanța luată în lucru. Masa solidă rezultată a fost supusă extracției cu benzină normală; după îndepărtarea benzinei, în reziduu s'a determinat conținutul în cerezină tare, insolubilă în cloroform-alcool, în condițiunile metodei descrisă mai înainte.*

Rezultate.

a) Rendemente de rafinare.	Proba Nr.:		
	2	3	4
Produse rafinate	55,4%	68,1%	85,3%
Pierderile de rafinare	44,6%	31,9%	14,7%
Punctul de topire al produsului rafinat . .	84°C	85°C	82°C

Produsele rafinate se aseamănă, din punct de vedere al aspectului, cu produsele corespunzătoare rezultate dela tratarea

¹⁾ D. HOLDE. Kohlenwasserstofföle und Fette (1933), 474.



acelorași probe cu pământ activ, diferențiându-se numai prin culoare, cele obținute prin rafinare cu acid sulfuric având o culoare galben deschis, spre deosebire de celelalte care au o nuanță mai mult închisă.

b) Conținut în cerezină tare.	Proba Nr :		
	2	3	4
Conținut în cerezină tare, raportat la probele originale	26,7%	36,6%	44,6%
Punct de topire (met. galițiană)	91°C	92°C	92°C

Aceste cerezine se aseamănă în privința aspectului în totul cu cerezinele obținute din aceleași probe de ceruri de petrol rafinate cu pământ activ.

Filtratele, rezultate dela precipitarea cerezinelor tari, au fost evaporate și reziduurilor li s'au determinat punctele de topire:

Reziduu constituit din cerezină moale și uleiuri	Proba Nr :		
	2	3	4
Punct de topire (met. galițiană)	46°C	49°C	50°C

Comparând rezultatele obținute pentru conținutul în cerezină tare în produsele obținute dela rafinarea cerurilor de petrol după cele două procedee deosebite, observăm că în cazul probei Nr. 2, ele nu diferă dela un procedeu la altul; în cazul probelor Nr. 3 și 4, însă, procentul de cerezină tare este mai mic dacă se rafinează cu acid sulfuric în loc de pământ activ. Aceste probe având un conținut mai mic de uleiuri este foarte probabil că acidul sulfuric a reacționat la temperatura de 150°C—200°C, la care s'a făcut rafinarea, și asupra cerezinelor tari, distrugându-le în parte.

IV. COMPORTAREA CEREZINELOR TARI DIN CERURILE DE PETROL FAȚĂ DE ACIDUL SULFURIC FUMANS.

În literatură este menționat faptul că acidul sulfuric fumans reacționează mult mai energic cu cerezina din ozocherită decât cu parafina obișnuită, rezultând în primul caz o cantitate mult



mai mare de cocs. Am urmărit mersul acestei reacțiuni cu un acid sulfuric fumans, conținând 5,5% SO₃ liber, față de două cerezine tari obținute din ozocherită și din proba Nr. 2 de reziduu ceros și față de o cerezină obișnuită, obținută prin rafinarea ozocheritei cu pământ activ.

Metoda întrebuițată a fost aceea descrisă în tratatul lui HOLDE citat ¹⁾, cu observațiunea că operațiunile au fost conduse în așa mod ca să poată fi posibilă determinarea cantitativă a cocsului, care eventual a luat naștere în timpul acțiunii acidului sulfuric fumans asupra substanțelor cercetate.

Ozocherita, față de care am făcut acest studiu comparativ, avea următoarele proprietăți:

Greutate specifică (<i>d</i> /20°C.)	0,941
Punct de topire (met. galițiană)	70°C
Conținut în cerezină tare	59,7%

Proprietățile produsului constituit din cerezină tare sunt următoarele:

Greutate specifică (<i>d</i> /20°C.)	0,930
Punct de topire (met. galițiană)	74°C

Ozocherita a fost tratată în aceleași condițiuni ca și probele de ceruri de petrol, atât pentru obținerea produselor rafinate cât și pentru separarea cerezinelor tari din produsele rafinate (tabl. II).

TABLOUL II

Obținut:	Substanța supusă acțiunii acidului sulfuric fumans.		
	Cerezină tare obținută din:		Cerezină obișnuită obținută din ozocherită tratată cu pământ activ.
	Ceară de petrol (proba Nr. 2) tratată cu pământ activ.	Ozocherită tratată cu pământ activ.	
Produs rafinat cu acid sulfuric fumans	88,1%	91,3%	87,5%
Cocs	3,3%	5,5%	4,7%
Pierderi de rafinare	8,6%	3,2%	7,8%
	100,0%	100,0%	100,0%

¹⁾ Pag. 474.



Aceste rezultate ne arată că, în condițiunile în care s'a lucrat, cantitatea de cocs ce ia naștere din acțiunea acidului sulfuric asupra substanței organice este neînsemnată. În cazul cerezinei obișnuite din ozocherită, sau a cerezinei tari obținută din această cerezină, cantitatea de cocs este ceva mai mare, totuși diferența între rezultatele obținute pentru aceste cerezine și cele obținute pentru cerezina tare din cerurile de petrol nu este atât de însemnată pentru a putea trage concluzia că ar exista o deosebire importantă între modul cum se comportă acest fel de cerezină și cea din ozocherită față de acidul sulfuric fumans.

Produsele rezultate dela tratarea cu acid sulfuric fumans se aseamănă între ele, din punct de vedere al proprietăților fizice. Structura lor e microcristalină, sunt dure, au o culoare albă și un punct de topire ce este cuprins între 75°C . (produsul rafinat obținut din ozocherită) și 85°C . (produsul rafinat obținut din ceara de petrol).

Reacțiunea cu acidul sulfuric fumans a fost urmărită și asupra produsului obținut dela rafinarea probei Nr. 2 cu acid sulfuric obișnuit ($98\% \text{SO}_4\text{H}_2$), precum și asupra unui amestec de cerezine tari obținute din probele Nr. 2—4, tot după o rafinare cu acid sulfuric obișnuit. De data aceasta nu am mai determinat cocsul ci numai rendementul în produs rafinat, ce rezultă din acțiunea acidului sulfuric fumans asupra acestor substanțe (tabl. III).

TABLOUL III

Obținut:	Substanța supusă acțiunii acidului sulfuric fumans.	
	Produs obținut din rafinarea probei Nr. 2 cu acid sulfuric (98%).	Amestec de cerezine tari obținute din probele Nr. 2, 3 și 4 după rafinare cu acid sulfuric (98%)
Produs rafinat cu acid sulfuric fumans . . .	73,7% Pct. de top. 85°C .	74,0%. Pct. de top. 92°C .
Pierderi	26,3%	26,0
	100,0%	100,0%



După cum se vede, de data aceasta, pierderile sunt mult mai mari. Probabil modul de rafinare, cu pământ activ sau cu acid sulfuric a probelor originale din care au fost separate cerezinele tari, are o influență asupra modului cum aceste substanțe se comportă ulterior în reacțiunea cu acidul sulfuric fumans.

V. CAPACITATEA DE ABSORBȚIE FAȚĂ DE BENZEN ȘI DE « WHITE-SPIRIT ».

După cum se știe, cerezina din ozocherită posedă într'un grad înaintat proprietatea de a da naștere cu anumite lichide organice la paste, din care lichidul nu poate fi expulzat prin simplă comprimare. Era interesant de cercetat dacă și produsele obținute din cerurile de petrol posedă această proprietate și în ce măsură.

Intru cât nu ne era cunoscută o metodă de laborator care să ne dea posibilitatea determinării cantitative a acestei constante, pe care am denumit-o *capacitate de absorbție*, vom arăta pe scurt procedeul ce am imaginat pentru evaluarea ei.

Intr'o eprubetă având un diametru de 22—23 mm. s'a disolvat 1 gr. substanță în 10 cm. c. de disolvent, — benzen și « white-spirit ». In cazul benzenului eprubeta era prevăzută cu un dop și tub de sticlă, care servea drept refrigerent. S'a menținut eprubeta într'o baie caldă de 80°C. până la completa disolvare a substanței, apoi s'a trecut eprubeta într'o baie rece de 20°C., unde s'a menținut 20 minute. S'a scos eprubeta afară aducându-se în poziție orizontală și s'a observat suprafața exterioară a pastei din interiorul eprubetei menținută în această poziție 20 secunde. S'a adăugat câte 1 cm. c. din disolvent, repetându-se operațiunile arătate, până când s'a observat o deplasare a acestei suprafețe (tabl. IV).

Aceste rezultate ne conduc la următoarele constatări:

a) Capacitatea de absorbție față de benzen și de « white-spirit » este mult mai mică în cazul cerurilor de petrol rafinate



TABLOUL IV

Substanța supusă determinării capacității de absorbție.	Capacitatea de absorbție (cm.c. disolvent la 1 gr. substanță) față de:	
	Benzen.	White-spirit.
1. Cerezină obținută din ozocherită prin tratare cu pământ activ și extrasă cu benzină normală	20	16
2. Proba medie de ceară de petrol din probele Nr. 2—4, tratată cu pământ activ și extrasă cu benzină normală	11	10
3. Ceară de petrol (proba Nr. 2) rafinată cu acid sulfuric (98%) și extrasă cu benzină normală	13	11
4. Cerezină tare separată cu alcool din soluția în cloroform a cerezinei obișnuite (din ozocherită)	25	16
5. Amestec de cerezine tari separate cu alcool din soluția în cloroform a probelor Nr. 2—4 de ceruri de petrol, rafinate cu acid sulfuric (98%)	22	19
6. Cerezină tare separată cu alcool din soluția în cloroform a probei Nr. 1 de ceară de petrol tratată cu pământ activ și extrasă cu benzină normală	21	17
7. Parafină din comerț (pct. de topire 61°C.) .	15	14

cu pământ activ sau cu acid sulfuric decât în acela al cerezinei obișnuite obținută din ozocherită. Ea este mai mică decât capacitatea de absorbție a parafinei din comerț și nu diferă mult dela benzen la « white-spirit».

b) Capacitatea de absorbție crește sensibil cu conținutul produsului în cerezină tare. Produsele dela Nr. 5 și 6 sunt analoge prin această comportare cu cerezina obișnuită.

c) Cerezina obișnuită ca și cerezinele tari separate din ozocherită sau din ceruri de petrol au o mai mare « putere de legătură » cu benzenul decât cu « white-spiritul »; ele pot absorbi cu alte cuvinte, cantități mai mari din primul disolvent fără ca prin aceasta pastele să-și piardă consistența lor semisolidă.



d) Față de benzen cerezinele tari separate din cerurile de petrol au o capacitate de absorbție mai mică decât cerezina tare separată din ozocherită. Față de « white-spirit » ambele feluri de cerezine au practic aceeași capacitate de absorbție.

VI. REACȚIUNEA CU PENTACLORURA DE ANTIMONIU.

După Prof. SCHAARDSCHMIDT ¹⁾, pentaclocura de antimoniu reacționează cu carbonul terțiar din izoparafine dând naștere la substanțe complexe cu caracter metalo-organic. Această reacțiune a fost aplicată în analiza diferitelor benzine și produse constituite din hidrocarburi. După acest autor parafina din comerț, dar mai ales parafina moale, conțin un procent însemnat de izoparafine. PLANCKH ¹⁾, supunând butilhentriacontanul ($C_{31}H_{63}$ — C_4H_9) acțiunii pentaclocurii de antimoniu, a constatat că și această hidrocarbură solidă reacționează energic cu acest reactiv.

Am aplicat această reacțiune la câteva din cerezinele tari separate din ozocherită și din un amestec din cele patru probe de ceruri de petrol, spre a vedea dacă se poate dovedi pe această cale prezența izoparafinelor în aceste cerezine și dacă există vreo deosebire în modul de comportare față de pentaclocura de antimoniu a celor două feluri de cerezine.

Condițiunile în care s'a executat această reacțiune au fost următoarele: 0,1 gr. substanță s'a disolvat în ciclohexan, aducându-se apoi temperatura soluției la 30°C, la care temperatura cerezina rămâne încă disolvată. S'a adăugat 0,5 cm. c. pentaclocura de antimoniu, agitându-se. S'a observat dacă are loc vreo reacțiune, ca formare de precipitat sau dacă soluția se colorează, etc. După un timp de 12 ore, soluția fiind menținută

¹⁾ A. SCHAARDSCHMIDT. Eine Methode zum Nachweis und zur Trennung von Kohlenwasserstoffen mit verzweigten Ketten aus natürlichen oder künstlichen Kohlenwasserstoffgemischen. *Zschr. f. Petroleum* (1932), Nr. 12.

²⁾ L. IVANOVSKY. Ozocherit und verwandte Stoffe. Bd. II, pag. 231.



tot timpul la 30°C., s'a filtrat lichidul prin un creuzet de sticlă Jena cu placă poroasă, cântărindu-se la urmă creuzetul după spălare și uscare. Cu o izoparafină ce aveam în laborator (Diizoamil: C₁₀H₂₄) reacțiunea cu pentaclorura de antimoniu a fost categoric pozitivă (tabl. V).

TABLOUL V

Substanțe supuse acțiunii pentaclorurii de antimoniu.	Precipitatul obținut după 12 ore.	Observațiuni făcute la adăugarea pentaclorurii de antimoniu.
Ciclohexan	0,007 gr.	Lichidul se colorează în galben-verzui.
Ciclohexan + 0,1 gr. diizoamil	0,111 »	Se precipită globule de ulei. Lichidul se colorează la început în brun, apoi în negru.
Ciclohexan + 0,1 gr. cerezină tare din ozoch.	0,016 »	Lichidul se colorează la început în galben, după 12 ore în brun.
Ciclohexan + 0,1 gr. cerezină tare din ceară de petrol	0,035 »	Lichidul se colorează în galben brun, după 12 ore în brun negru.
Ciclohexan + 0,1 gr. parafină din comerț (61°C)	urme	Lichidul se colorează în galben verzui, după 12 ore în galben brun.

Rezultatele obținute le putem interpreta în sensul că atât în cerezina tare separată din ozocherită cât și în aceea separată din ceara de petrol se găsesc cantități relativ mici de izoparafine și că în această din urmă cerezină conținutul în astfel de hidrocarburi nu numai că nu este mai mic, dar chiar mai mare decât acela ce a putut fi stabilit, pe baza reacțiunii cu pentaclorura de antimoniu, în cerezina tare separată din ozocherită.

Menționăm că cercetări recente au dovedit că în compoziția parafinei din comerț și a cerezinei din ozocherită intervin nu numai hidrocarburi parafinice normale și izoparafine, dar și hidrocarburi ciclice (polinaftene). Este posibil ca deosebirile ce se constată între proprietățile fizice și chimice ale celor două



substanțe de origine comună să fie datorite, ca și în cazul uleiurilor minerale, compoziției procentuale diferite în aceste serii de hidrocarburi.

VII. EXAMENUL MICROSCOPIC

S'a examinat la microscop o parafină din comerț (pct. de topire $61^{\circ}\text{C}.$) și două cerezine tari separate din ceară de petrol (proba Nr. 1) și din o ozocherită ce aveam în laborator. A mai fost examinată și substanța cu punctul de topire $61^{\circ}\text{C}.$ ce se separă prin adăugare de alcool la filtratul rezultat dela separarea cerezinei tari cu punctul de topire $85^{\circ}\text{C}.$ din aceeași probă Nr. 1 de ceară de petrol.

Filmele de substanțe pe lamele de sticlă au fost obținute în condițiunile procedului indicat de JANNAQUIS¹⁾. Reproducerea fotografică ale câmpului microscopic mărit ($\times 50$) au fost făcute în lumina polarizată. În planșele alăturate sunt reproduse următoarele fotografii: 1) parafina separată ca peliculă foarte subțire pe lama de sticlă; 2) aceeași parafină dar în strat abundent de cristale de aparența unor ace groase arborescente; 3) cerezină tare separată din ceara de petrol (proba Nr. 1); 4) cerezină tare separată din ozocherită.

Examinând aceste planșe se constată următoarele:

1. În cazul parafinei: *a*) în film subțire: substanța se solidifică sub forma unei pelicule ce prezintă crăpături neregulate. În această peliculă se observă figuri având forma de hexagoane, din vârfulurile cărora se prelungesc crăpături în masa solidificată (Pl. I, fig. 1). *b*) În strat gros: substanța cristalizează sub forma unor ace groase de formă neregulată (Pl. I, fig. 2).

¹⁾ M. JANNAQUIS. Sur la constitution des paraffines. *Ann. de l'Off. Nat. de Comb. Liquides* (1934), pag. 295, 240.

JACOB MÜLLER and S. PILAT. Cyclic constituents of petroleum ceresin. *The Journal of the Inst. of Petrol. Techn.* (1935), pag. 887.

MILESKA. *Industrial Engineering Chemistry* (1936), pag. 970.

NELSON. *Oil and Gas Journal* (1937), pag. 38.

ROSSINI. *Refiner* (1937), Nr. 6.



2. Cerezinele tari separate din ceara de petrol (Pl. II, fig. 1) și din ozocherită (Pl. II, fig. 2) se prezintă la microscop sub forma unor ace mici. Structura acestor substanțe este microcristalină. O structură asemănătoare prezintă și cerezina moale separată din aceeași ceară de petrol.

Fără a putea trage o concluzie din examenul microscopic al acestor substanțe, ne mărginim numai a constata asemănarea ce există între structura micro-cristalină a cerezinelor separate din ceara de petrol și din ozocherită.

VIII. CIFRA DE RETENȚIE

Cifra de retenție, introdusă de L. JVANOVSKY ¹⁾ în studiul pastelor, în compoziția cărora intră, în proporții anumite, diferite ceruri, ca ceara de albine, cerezina din ozocherită sau alte substanțe asemănătoare, în amestecuri cu parafină și cu disolvanți organici, cum sunt « white-spiritul », terpentina, etc., ne indică proprietatea ce posed acele substanțe de a împiedica, într'un grad mai mult sau mai puțin înaintat, evaporarea disolventului, alături de care se găsesc în paste.

Pierderea în greutate ce suportă pasta, de o anumită compoziție și în condițiuni bine determinate, exprimată în procente față de conținutul inițial de disolvent, reprezintă cifra de retenție, pe care am însemna-o cu Rc. Determinarea acestei constante se face de obicei asupra unei paste alcătuită din 25% substanță solidă (ceară) și 75% disolvent (« white-spirit »).

În mod calitativ am urmărit fenomenul retenției la două cerezine tari obținute din o probă de ceară de petrol și din ozocherită. Ambele cerezine se comportă la fel, în ceea ce privește aspectul pastelor după câțva timp de expunere la aer liber. Ele se detașează dela peretele capsulei, strângându-se spre centru, fără a prezenta crăpături.

¹⁾ L. JVANOVSKY. Ozocherit und verwandte Stoffe. Bd. I, pag. 82 și Bd. II, pag. 333.



Din punct de vedere practic era însă interesant de studiat cantitativ acest fenomen chiar asupra unui produs fabricat din ceara de petrol și în comparație cu cerezina din ozocherită, pentru a se putea stabili proprietățile de retenție caracteristice acestor două produse. În acest scop au fost preparate paste a căror substanțe de bază erau: parafina din comerț (pct. de topire $54^{\circ}\text{C}.$), cerezina din ozocherită, « cerezina tare Sargo », obținută din prelucrarea unei ceri de petrol și amestecuri din parafină ($54^{\circ}\text{C}.$) cu: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 50 și 75 procente de cerezină din ozocherită, respectiv cu « cerezină tare Sargo ».

În aceste încercări am întrebuițat drept disolvent « white-spiritul ». Condițiunile în care am lucrat au fost cele date de IVANOVSKY în publicația citată. De fiecare dată s'a luat câte 100 gr. pastă, cântărită exact în capsule de aceeași formă și mărime (diametrul = 130 mm.; înălțimea = 52 mm.). Capsulele neacoperite au fost depozitate într'un dulap deschis, timp de aproape două luni de zile, urmărindu-se în acest timp, la diferite intervale, pierderile suferite de paste prin evaporarea disolventului la temperatura ambiantă a camerei. Pe baza pierderilor constatate s'a calculat cifrele de retenție corespunzătoare la anumite intervale de timp (tabela VI) și s'a reprezentat grafic variația acestei constante în raport cu timpul (diagramele I, II și III). În capul fiecărei coloane din tabelă, literele Q și S ne arată că în compoziția pastelor respective a intrat cerezină din ozocherită sau « cerezină tare Sargo ».

Examinând valorile obținute pentru cifra de retenție (R_c) a pastelor studiate cât și curbele reprezentând variația acestei cifre, constatăm că pastele preparate numai cu cerezina din ozocherită (curba 100 O), sau numai cu cerezina « Sargo » (curba 100 S), au curbele de variație a cifrei de retenție asemănătoare: o retenție ceva mai mare pentru cerezina din ozocherită în prima perioadă de 30 zile și mai mică în luna următoare, față de cea găsită pentru cerezina « Sargo ». Dacă comparăm curbele corespunzătoare pastelor de parafină cu acelaș procent de cerezină obișnuită (O) și de cerezină « Sargo » (S), constatăm în general o retenție mai bună pentru



cerezina « Sargo » decât pentru cerezina din ozocherită. Se vede deci că, din acest punct de vedere, cerezina « Sargo » obținută din ceara de petrol se comportă cel puțin tot atât de bine ca și cerezina din ozocherită.

În legătură cu acest fenomen de retenție am urmărit și aspectul suprafețelor pastelor. Caracteristic pentru cerezina din ozocherită este contracția acestei paste spre centrul capsulei, fapt care nu se observă pentru cerezina « Sargo » brută. Cerezinele tari extrase din produsul « Sargo », după cum am menționat mai sus, se comportă însă la fel.

Suprafețele ambelor paste în care nu intră decât cerezina din ozocherită sau cerezină « Sargo » rămân tot timpul netede, fără a prezenta o eflorescență de cristale de parafină la suprafață. Din contra pastele în care predomină parafina suprafețele sunt acoperite în scurt timp de o pătură de cristale de parafină. Acest fenomen descrește în intensitate pe măsură ce crește procentul de cerezină în substanța de bază a pastelor; el dispare complet începând cu pastele la care acest procent este de 40% cerezină din ozocherită și de 60% cerezină « Sargo », ceea ce ne arată că pentru ca apariția eflorescenței de cristale de parafină să fie oprită este nevoie de o cantitate mai mare de cerezină « Sargo » decât de cerezină obișnuită.

IX. CONCLUZII

Rezultatele acestui studiu ne conduc la următoarele concluzii:

În compoziția chimică a reziduurilor ceroase separate pe cale naturală din țițeiuri, numite pe scurt și ceruri de petrol, intervin hidrocarburi a căror procent, în probele examinate, variază între 77 și 96, restul fiind constituit din rășini, substanțe asfaltose și impurități. În procente de hidrocarburi indicate, 21% până la 48% sunt hidrocarburi superioare având un punct de topire ridicat (91—92°C.), sunt greu solubile în benzină, eter etilic și alți disolvanți organici și pot fi precipitate din soluția în cloroform, la 20°C., cu alcool absolut. Aceste hidrocarburi constituiesc produsul denumit cerezină tare.



Alături de aceste hidrocarburi superioare, cerurile de petrol examinate mai conțin, în proporții mult mai mici (6—13%), alte hidrocarburi solide, cu puncte de topire mai joase (57—60°C.), constituind ceea ce am numit cerezină moale; restul de hidrocarburi este constituit din uleiuri. Cerezina tare din cerurile de petrol se aseamănă din toate punctele de vedere sub care a fost studiată cu cerezina tare din ozocherită. Această asemănare am putut-o stabili în ceea ce privește următoarele proprietăți: aspectul, densitatea, insolubilitatea față de anumiți reactivi organici, comportarea față de acidul sulfuric fumans și față de pentaclorura de antimoniu, capacitatea de absorbție față de benzen și de « white-spirit », aspectul microcristalin și în fine modul cum se comportă în fenomenul retenției.

Rezultatele studiului retenției făcut direct asupra « cerezinei tari Sargo » ne-au arătat că astfel de produse se comportă analog cu cerezina din ozocherită, cifrele de retenție obținute în primul caz fiind mai favorabile decât cele ce rezultă pentru cerezina obișnuită.

Atât cerezina din ozocherită cât și ceara de petrol prelucrată (cerezina « Sargo ») posed proprietatea de a împiedeca, la anumite concentrații, în amestecuri cu parafină și « white-spirit », eflorescența de cristale de parafină pe suprafața pastelor. Concentrația mai mare de ceară de petrol necesară pentru a opri această eflorescență ne arată că astfel de produse nu pot înlocui în măsură egală cerezina din ozocherită. Raportul între cele două concentrații ne poate servi drept criteriu pentru evaluarea unei ceri de petrol în comparație cu cerezina din ozocherită. În cazul cerezinei « Sargo » acest raport este de 100 părți cerezină « Sargo » la 65 părți cerezină obișnuită.



6/694

X. BEITRÄGE ZUR KENNNTNIS DER EIGENSCHAFTEN DER AUF NATÜRLICHEM WEG AUS DEM ROHÖL ABGESONDERTEN WACHSARTIGEN RÜCKSTÄNDE (ERDÖLWACHSE).

(ZUSAMMENFASSUNG)

Aus gewissen paraffinösen Rohölen scheiden sich in Reservoirs, Leitungen, an den Innenwänden der Bohrkolonnen, usw. einige feste Rückstände von schwarzbrauner Farbe ab, welche einen relativ hohen Schmelzpunkt, zwischen 70°C. und 80°C. aufweisen. Diese Rückstände wurden in mehreren hiesigen Laboratorien studiert, von welchen wir das Laboratorium des Institutes für Industrielle Chemie und das Chemische Laboratorium des Geologischen Institutes von Rumänien erwähnen. Die in dem erstgenannten Laboratorium erhaltenen Resultate wurden in der Zeitschrift « Monitorul Petrolului Român » veröffentlicht ¹⁾. Im Folgenden bringen wir in Kürze die im chemischen Laboratorium des Geologischen Institutes erhaltenen Ergebnisse.

Es wurden drei Erdölwachsproben, welche von mineralischer Substanz und anderen Verunreinigungen befreit wurden, (Probe Nr. 1—3) und ein aus einem Erdölwachs hergestelltes Produkt, welches unter dem Namen « Hartceresin Sargo » in Handel gebracht wird (Probe Nr. 4), untersucht.

Durch Raffinierung mit aktiver Bleicherde konnte der Gehalt an Kohlenwasserstoffen bestimmt werden, welcher in den Proben Nr. 1—3 zwischen 77 und 83,5% schwankte. In der Probe Nr. 4 fanden sich 96% Kohlenwasserstoffe. Der

¹⁾ Nr. 17 vom 1 Sept. 1936 und Nr. 5 vom 1 März 1938.



Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffprodukte schwankte zwischen 72°C . und 82°C . An der Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffe nimmt ein erwähnenswerter Prozentsatz solcher Kohlenwasserstoffe teil, welche durch Alkohol aus der durch Chloroform auf 20°C . abgekühlten Lösung niedergeschlagen wurden, analog dem Ceresin aus Ozokerit (Methode zur Identifizierung des Ceresins aus Ozokerit in einem Gemisch mit Paraffin).

In den Filtraten dieser Kohlenwasserstoffe, welche wir ihres hohen Schmelzpunktes ($85-91^{\circ}\text{C}$.) und Härte der nach dem Schmelzen sich verfestigenden Masse wegen Hartceresine nennen, wurden noch andere Kohlenwasserstoffe mit niedrigerem Schmelzpunkt von $57-60^{\circ}\text{C}$. abgesondert, welche wir ihrer pastenartigen Beschaffenheit wegen Weichceresine genannt haben. Sowohl die Hart-als auch die Weichceresine haben eine mikrokristalline Struktur.

In den beigefügten Tafeln finden sich vier Mikrophotographien in polarisiertem Licht von einigen dieser Produkte. Die Filme auf den Objektträgern wurden direkt von den geschmolzenen Substanzen, welche wir unter gewissen Bedingungen sich verfestigen liessen, gewonnen. Die Photographien stellen dar: Pl. I, 1: Einen dünnen Film von Paraffin aus dem Handel; Pl. I, 2: Dasselbe Paraffin, jedoch in einer dickeren Schicht; Pl. II, 1: Hartceresin aus Erdölwachs (Probe Nr. 1); Pl. II, 2: Hartceresin aus Ozokerit.

Die Zusammensetzung der vier Proben von Erdölwachsen,

Zusammensetzung der geprüften Erdölwaxe	Probe Nr. 1		Probe Nr. 2		Probe Nr. 3		Probe Nr. 4	
	%	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	%	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	%	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	%	Schmp. $^{\circ}\text{C}$
Hartceresine	21,5	85	27	91	44,4	91	48,4	88
Weichceresine	6,4	57	7	59	6,5	57	13,3	60
Oele	53,1		43		32,6		34,3	
Harze, Verunreinigungen	19,0		23		16,5		4,0	
	100,0		100,0		100,0		1,000	



in Bezug auf Ceresine, Öle und Verunreinigungen, ist in der beiliegenden Tabelle angegeben.

Zu ähnlichen Resultaten gelangten wir auch durch Verwendung von Schwefelsäure als Raffinationsmittel an Stelle der aktiven Bleicherde.

Die aus den Erdölwachsen abgesonderten Hartceresine sind in ihren Eigenschaften der Hartceresinen aus Ozokerit sehr ähnlich. Von diesen Eigenschaften erwähnen wir: Die Dichte, die Reaktionsfähigkeit gegen rauchende Schwefelsäure und gegen Antimonpentachlorid (ein von Prof. SCHAARSCHMIDT für den Nachweis der Isoparaffine in einem Gemisch mit Kohlenwasserstoffen empfohlenes Reaktiv¹⁾), die Absorptionskapazität für Benzol und «White-spirit», die Retention, welche besonders für die praktischen Anwendungen, welche diese Erdölwachse finden könnten, von Interesse ist.

Die Ergebnisse des Studiums der Retention, welches direkt an dem Hartceresin «Sargo» gemacht wurde, zeigten, dass diese Produkte sich analog den Ceresinen aus Ozokerit verhalten. Die im ersten Fall erhaltenen Retentionszahlen (in Tabelle VI) und den Diagrammen I, II und III mit *Rc* bezeichnet) sind sogar günstiger für die erstgenannten Produkte als für diejenigen aus gewöhnlichem Ceresin.

Sowohl das gewöhnliche Ceresin als auch die verarbeiteten Erdölwachse besitzen die Eigenschaft, bei gewissen Konzentrationen in Mischungen mit Paraffin und «White spirit», die Effloreszenz von Paraffinkristallen auf der Oberfläche der Pasten zu verhindern. Die grössere Konzentration des Erdölwachses, welche nötig ist um die Effloreszenz zu verhindern zeigt, dass diese Produkte nicht in vollem Mass das Ceresin aus Ozokerit ersetzen können. Das Verhältnis der beiden benötigten Konzentrationen kann als Kriterium für die Einschätzung eines Erdölwachses im Vergleich zu einem Ceresin aus Ozokerit dienen. Im Falle des Ceresins aus Erdölwachs «Sargo» ist dieses Verhältnis 100 Teile Erdölwachs-Ceresin zu 65 Teilen Ceresin aus Ozokerit.

¹⁾ Zeitschrift «Petroleum» (1932), Nr. 12.



CUPRINSUL

	<u>Pag.</u>
Introducere	3
I Proprietăți fizice	5
II Compoziția chimică pe categorii de substanțe	5
III Conținutul în cerezină tare:	
1. Prin precipitare cu alcool din soluția în cloroform a produselor rafinate cu pământ activ	7
2. Prin precipitare cu alcool din soluția în cloroform a produselor rafinate cu acid sulfuric	8
a) Rendemente de rafinare	8
b) Conținut în cerezină tare	9
VI Comportarea cerezinelor tari din cerurile de petrol față de acidul sulfuric fumans	9
V Capacitatea de absorbție față de benzen și de « white-spirit »	12
IV Reacțiunea cu pentaclorura de antimoniu	14
VII Examenul microscopic	16
VIII Cifra de retenție.	17
IX Concluziuni.	19
X Deutsche Zusammenfassung	21



PLANȘA I



PLANȘA I

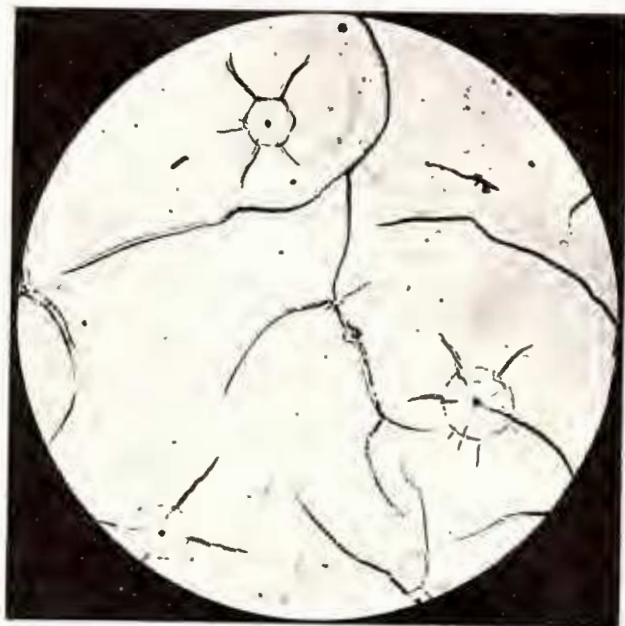
Fig. 1. — Parafină (Pct. de topire $61^{\circ}\text{C}.$) separată ca peliculă foarte subțire.

Paraffin (Schmelzpkt. $61^{\circ}\text{C}.$) in dünnem Film.

Fig. 2. — Aceeaș parafină în strat gros.

Dasselbe Paraffin in einer dickeren Schicht.





1



2

PLANȘA II

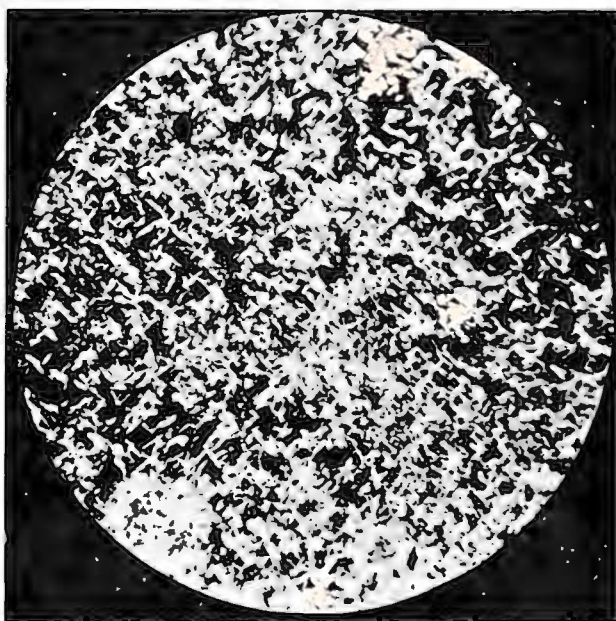


PLANȘA II

Fig. 1. — Cerezină tare separată din ceară de petrol (Proba Nr. 1).
Hartcerezin aus Erdölwachs (Probe Nr. 1).

Fig. 2. — Cerezină tare separată din ozocherită,
Hartcerezin aus Ozocherit.





1



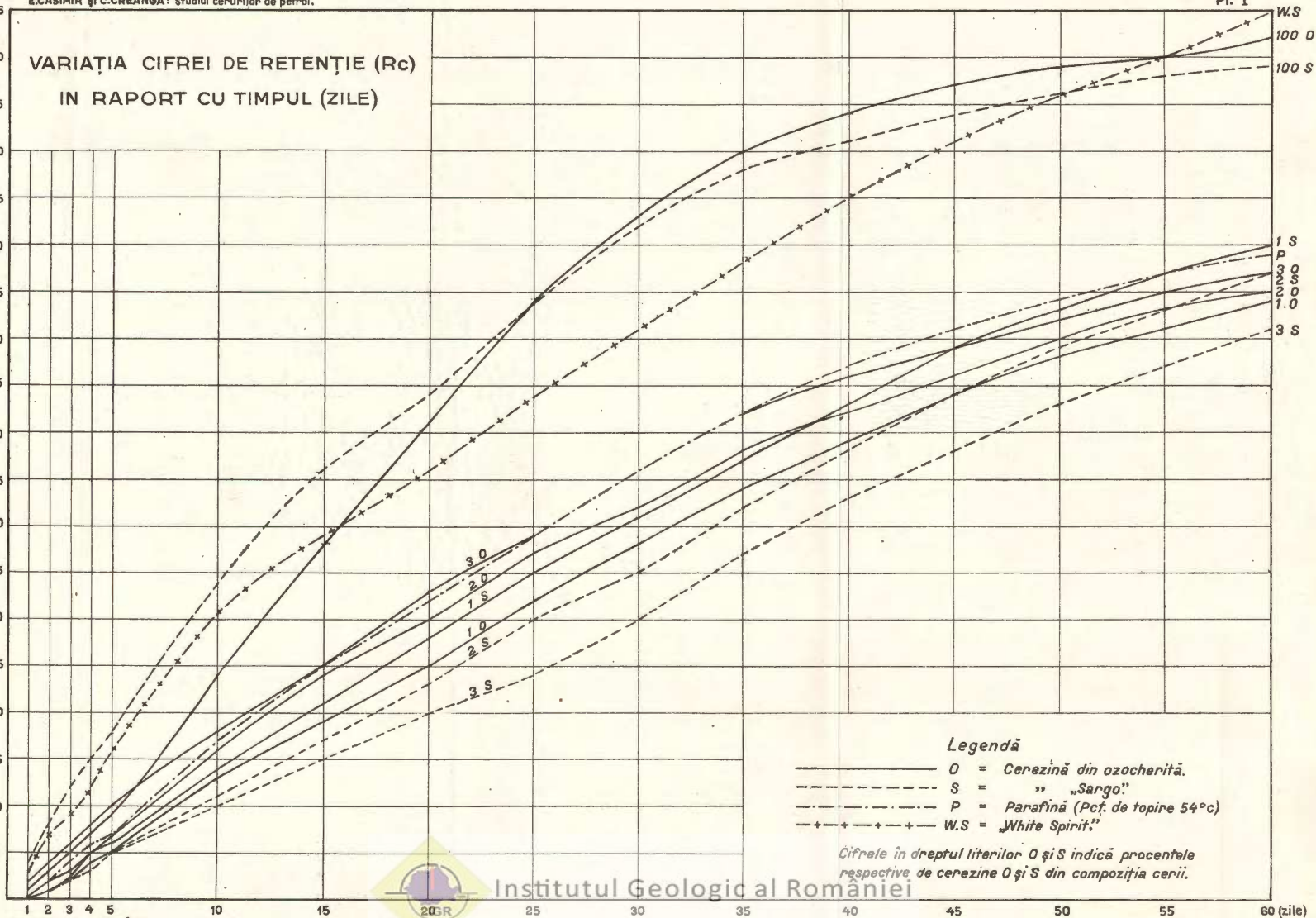
2

TABLEUL VI

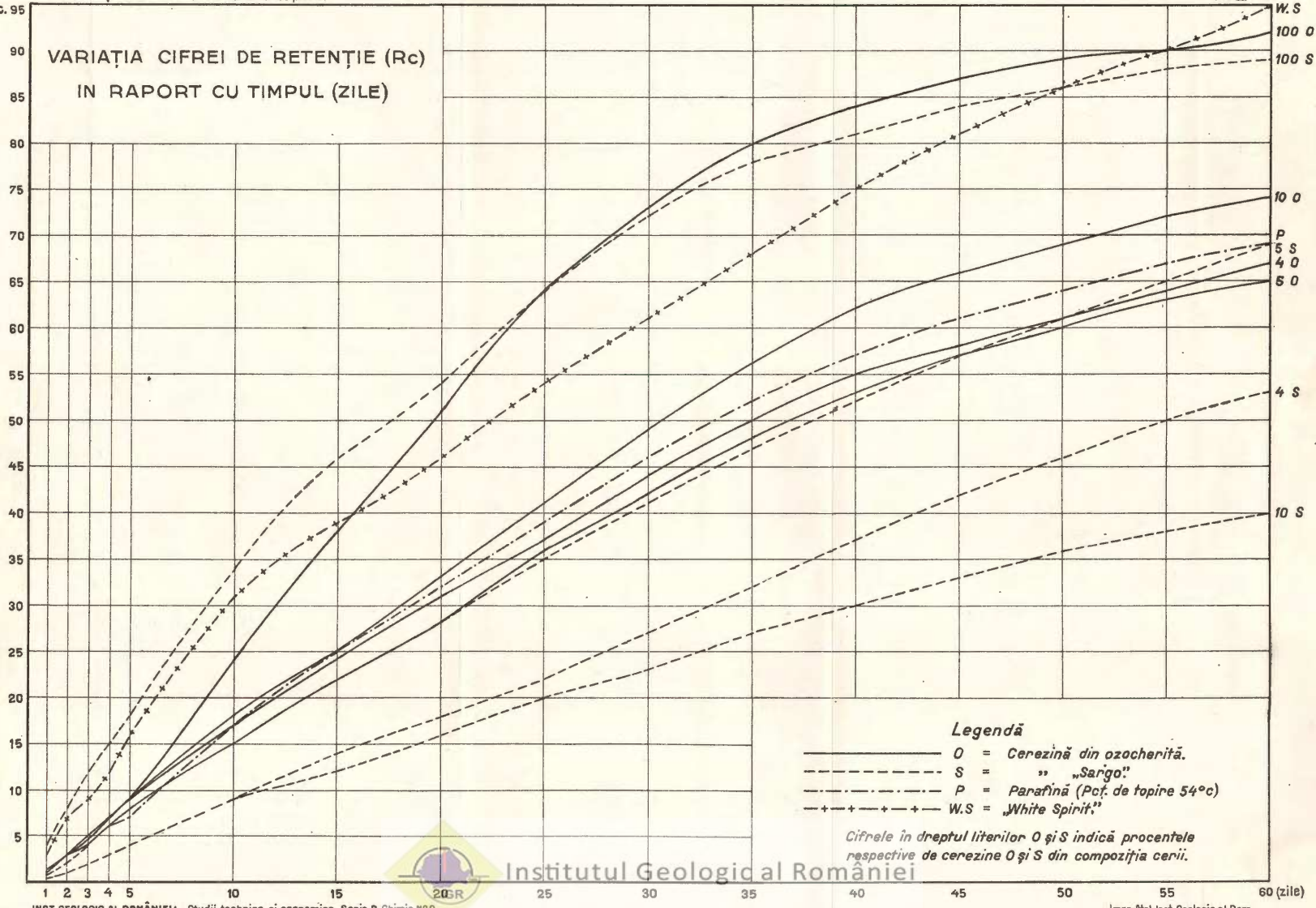
Cifrele de retenție (Rc) ale pastelor alcătuite din 25% ceară și 75% «White-spirit». În compoziția cerei intră proporții variabile de cerezină din oxocherită (O), de cerezină «Sargo» (S), în amestec cu parafină (54°C.).

Timpul în zile	«White-spirit»	C O M P O Z I Ț I A C E R I I																					
		100% parafină (54°C)		99% parafină		98% parafină		97% parafină		96% parafină		95% parafină		90% parafină		75% parafină		50% parafină		25% parafină		100% O	100% S
		1% O	1% S	2% O	2% S	3% O	3% S	4% O	4% S	5% O	5% S	10% O	10% S	25% O	25% S	50% O	50% S	75% O	75% S	Rc	Rc		
		Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc	Rc
1	3		0,2	0,1	0,3	0,2	2	0,3	1	0,4	1	0,8	1	0,5	0,4	1	0,3	0,7	0,3	3	1	4	
2	7	2	1	1	2	1	4	1	3	1	3	2	3	1	2	3	1	0,9	1	4	3	8	
3	9	4	2	3	3	2	6	2	5	2	4	4	5	2	3	4	2	1,1	2	6	5	12	
4	12	6	4	5	5	3	8	4	7	3	6	6	7	3	5	6	4	1,2	3	8	7	15	
5	16	7	5	6	7	5	10	5	9	4	8	8	9	4	6	7	5	1,4	5	9	9	18	
10	31	17	13	14	16	11	18	10	17	9	15	15	18	9	13	12	12	3	18	14	24	34	
15	39	25	19	21	24	17	25	15	24	14	22	22	25	12	20	16	18	10	27	20	38	46	
20	46	32	25	28	30	23	33	20	31	18	28	28	33	16	27	19	23	17	37	27	51	54	
25	54	39	32	35	37	30	39	24	37	22	36	35	41	20	33	21	28	25	45	34	64	64	
30	61	46	38	41	42	35	46	30	44	27	42	41	49	23	40	24	33	33	54	44	73	72	
35	68	52	44	47	48	42	52	37	50	32	48	47	56	27	47	27	38	40	61	52	80	78	
40	75	57	49	53	52	48	56	43	55	37	53	52	62	30	53	30	43	45	66	60	84	81	
45	81	61	54	59	56	54	59	48	58	42	57	57	66	33	58	33	47	50	70	67	87	84	
50	86	64	58	63	60	59	62	53	61	46	60	61	69	36	63	36	52	53	74	71	89	86	
55	90	67	61	67	63	63	65	57	64	50	63	65	72	38	67	38	56	57	77	74	90	88	
60	95	69	64	70	65	67	67	61	67	53	65	69	74	40	70	40	59	61	79	77	92	89	

VARIAȚIA CIFREI DE RETENȚIE (Rc) IN RAPORT CU TIMPUL (ZILE)



VARIAȚIA CIFREI DE RETENȚIE (Rc) IN RAPORT CU TIMPUL (ZILE)



Legendă

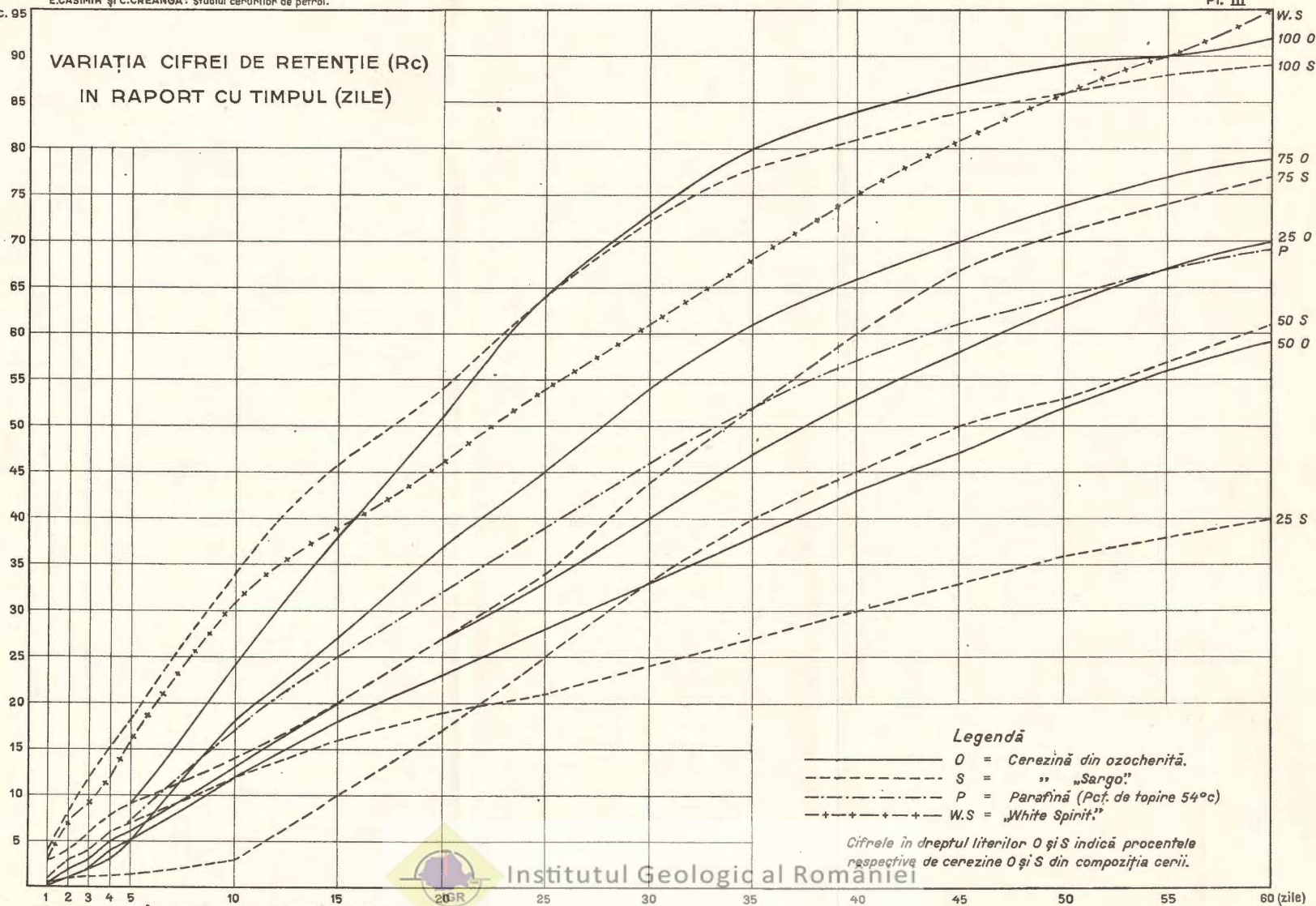
- O = Cerezină din ozokerită.
- - - S = "Sargo"
- · - · P = Parafină (Pct. de topire 54°C)
- + + + W.S. = „White Spirit”

Cifrele în dreptul literelor O și S indică procentele respective de cerezine O și S din compoziția cerii.



Institutul Geologic al României

VARIAȚIA CIFREI DE RETENȚIE (Rc) IN RAPORT CU TIMPUL (ZILE)



Legendă

- O = Cerezină din ozocherită.
- - - S = "Sargo"
- · - · P = Parafină (Pct. de topire 54°C)
- + · + · W.S. = "White Spirit"

Cifrele în dreptul literelor O și S indică procentele respective de cerezine O și S din compoziția cerii.



Institutul Geologic al României

PUBLICAȚIUNILE LABORATORULUI DE CHIMIE DIN INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI APĂRUTE ÎN »STUDII
TECHNICE ȘI ECONOMICE«

- EMIL E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și Ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiului din regiunea Moreni. Vol. XIII, fasc. 1.
- EMIL E. CASIMIR et M-elle A. POPESCU. Contributions à la détermination de l'eau dans les charbons. Vol. XIII, fasc. 2.
- EMIL E. CASIMIR. Studiul țițeiului din regiunea Gura Ocnîței. Vol. XIII, fasc. 3.
- EMIL E. CASIMIR. Observațiuni asupra determinării asfaltului în rocele bituminoase. Vol. XIII, fasc. 4.
- Analize de țițeiuri și produse petrolifere executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 5.
- Analize de cărbuni executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 6.
- NICOLAE METTA. Studiu asupra conținutului metalifer al minereurilor provenite din exploătarile Statului și al mijloacelor optime de extracție. Vol. XIII, fasc. 7.
- Analize de ape executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 8.
- Analize de minereuri și roce executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 9.
- ELIZA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Contribuțiuni la studiul bauxitelor din România. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 10.
- C. CREANGĂ. Contribuțiuni la problema obținerii uleiurilor pentru transformatoare obținute din țițeiuri românești. (Mit deutscher Zusammenfassung) Vol. XIII, fasc. 11.
- EMIL E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și Ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunile Ochiuri, Băicoi, Țintea și Ceptura (inclusiv analizele țițeiurilor de Gorgota, Glodeni și Doicești) (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 12.
- EMIL E. CASIMIR și Ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunile Boldești și Copăceni. (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 13.
- C. CREANGĂ. Uleiuri de avion obținute din țițeiuri românești (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 14.



- EMIL E. CASIMIR și Ing. M. DIMITRIU, în colaborare cu ing. chim. VICTORIA PAȘCA. Studiu chimic al câtorva șisturi menilitice din Oligocenul zonei marginale a Flyschului Carpaților Orientali. Vol. XIII, fasc. 15.
- C. CREANGĂ. Studiu analitic comparativ între uleiuri lubrifiante obținute din țițeiuri românești și uleiuri similare străine. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie Nr. 1.
- EMIL E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și Ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunea Mislea (Schelele: Runcu, Chiciura, Teiș, Țonțești, Gropi și Găvane). (Mit deutscher Zusammenfassung.) Seria B. Chimie Nr. 2.
- C. CREANGĂ. Procedeu pentru obținerea uleiurilor minerale prin rafinare directă a păcurilor cu medii absorbante (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 3.
- Analize de ape (1929—1933). Seria B. Chimie Nr. 4.
- Analize de cărbuni, cocs, grafit, și șgură (1929 — 1933). Seria B. Chimie Nr. 5.
- Analize de roce, minereuri, metale și aliaje (1929—1933). Seria B. Chimie Nr. 6.
- Analize de țițeiuri alcătuint redevențele Statului. (Probe luate în intervalul de timp: 1 Iunie 1930—1 Ianuarie 1938). Seria B. Chimie Nr. 7.
- Analize de ape (1934—1937). Seria B. Chimie Nr. 8.
- E. CASIMIR și C. CREANGĂ. Contribuțiuni la cunoașterea proprietăților cerurilor separate pe cale naturală din țițeiuri. Seria B. Chimie Nr. 9.
-

