

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 13

STUDIU ASUPRA COMPOZIȚIEI CHIMICE
A CĂTORVA BITUMURI ROMÂNEȘTI ȘI
ADESIVITĂȚII LOR LA ROCILE DE PAVAJE

DE

MIHAIL DIMITRIU
INGINER-ȘEFMONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1939

Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 13

STUDIU ASUPRA COMPOZIȚIEI CHIMICE
A CÂTORVA BITUMURI ROMÂNEȘTI ȘI
ADESIVITĂȚII LOR LA ROCILE DE PAVAJE

DE

MIHAIL DIMITRIU
INGINER-ȘEF



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1939



Institutul Geologic al României

*Prezenta lucrare a fost comunicată la Institutul Român pentru
Betoane, Construcții și Drumuri, în ședința din 26 Ianuarie 1939.*



I. CONSIDERAȚII GENERALE

Pentru aprecierea calității biturilor întrebuințate la construcția pavajelor, actualele caiete de sarcini prevăd determinarea unui număr de proprietăți, dintre cari majoritatea și cele mai importante sunt de ordin fizic, anume: punctele de înmuiere, de picurare, de rupere, penetrabilitatea, ductilitatea, stabilitatea la încălzire, etc... Punctul de înmuiere și penetrabilitatea definesc categoria unui bitum, toate celelalte proprietăți variază în raport cu acestea două sau trebuie să fie cuprinse între anumite limite generale.

Dintre proprietățile chimice, solubilitatea și conținutul în cenușă depind în principal de gradul de puritate al bitumului, ele nu pot forma un criteriu asupra calității sale.

În ceea ce privește conținutul în parafină al biturilor, se pare că există o tendință generală de a se lăsa la o parte această determinare, generalizându-se în schimb introducerea determinării punctului de rupere după metoda Fraass; aceasta atât pentru motivul că metodele întrebuințate la determinarea parafinei dau rezultate nesigure, variabile dela o metodă la alta, cât și pentru faptul că influența presupusă dăunătoare a parafinei, cu toate că a fost admisă în general, nu este totuși dovedită. Unii autori ca LIMBACH ¹⁾, MÜLLER și WANDICZ ²⁾, RÖDIGER ³⁾, MÜLLER și PILAT ⁴⁾ și alții susțin că nu există relații între conținutul în parafină al biturilor și proprietățile lor; nici chiar ductibilitatea la temperaturi joase nu este influențată.

¹⁾ *Petroleum*, 1930, Nr. 25 (683—686).

²⁾ *Asphalt und Teer*, 1933, Nr. 25 (421—424).

³⁾ *Kolloid Zeitschrift*, 1933, Nr. 1 (11—20).

⁴⁾ *Asphalt und Teer*, 1934, Nr. 34 (649—654).



Se pot obține bitumuri foarte bune chiar din țiteiuri parafinoase, cu condiție ca fabricația să fie îngrijită, în special distilația să fie menajată, evitând cât mai mult cracarea.

Din mai multe analize executate în Laboratorul de Chimie al Institutului Geologic în cursul anului 1935 (Buletinele Nr. 22, 23, 24 și 46) s'a constatat că bitumuri de petrol românesc, deși cu un conținut de parafină până la 3,4% (determinat după metoda Holde), aveau atât ductibilitatea la 25° foarte bună, cât și punctul de rupere foarte scoborît: între —16 și —23° C. Valori atât de scoborîte pentru punctul de rupere sunt privite ca foarte satisfăcătoare pentru calitățile cele mai bune de bitum cari s'ar cere.

Bitumurile naturale, deși cu un conținut mai mic în parafină — în general sub 1% — totuși nu pot fi socotite superioare biturilor de petrol, pe baza determinărilor prevăzute în caietele de sarcini. Actualmente se pot fabrica din unele țiteiuri românești bitumuri îndeplinind riguros toate condițiile caietelor de sarcini. În special în ceea ce privește ductilitatea și comportarea la temperaturi joase, bitumurile de petrol românești pot satisface condițiunile cele mai severe, dacă sunt fabricate cu grijă și cu pricepere.

Dacă, totuși, bitumurile naturale ar da în practică rezultate mai bune decât cele de petrol, explicația nu poate fi căutată în proprietățile lor fizice, controlate de caietele de sarcini, cari nu ne arată nicio deosebire importantă între bitumurile naturale și cele de petrol, și în niciun caz în favoarea celor dintâiu. În construcția pavajelor, bitumul stând în contact intim cu agregatul mineral, intervine de sigur și prin proprietățile sale chimice sau fizico-chimice, nu numai prin cele fizice.

Incercările prezentate în lucrarea de față au avut ca scop de a vedea dacă există vreo deosebire importantă, din punct de vedere al compoziției chimice și al adesivității lor la rocile întrebuintate la construcția pavajelor bituminoase, între bitumurile de petrol românești și cele așa zise « naturale » din țară: bitumul de Derna-Tătăruș și bitumul care se poate extrage din asfaltul de Matia.



Asfaltul de Matia a fost studiat mai de mult de d-l Profesor C. OTIN ¹⁾, care a găsit un conținut de 29% bitum solubil în clorofom la cald; roca în care este impregnat acest bitum fiind formată în cea mai mare parte dintr'o argilă extrem de fină. La distilarea uscată a asfaltului de Matia nu se formează vapori condensabili de hidrocarburi, decât dela temperatura de 400° C în sus. Autorul a ajuns la concluzia că bitumul din asfaltul de Matia trebuie considerat ca provenind din petrol, printr'o acțiune de polimerizare puternică a hidrocarburilor sale, sub acțiunea oxigenului aerului. Densitatea, indicii de saponificare și de aciditate, precum și alte câteva proprietăți, arată că este asemănător cu bitumurile naturale, ca cel de Trinidad sau Bermude.

În ceea ce privește asfaltul de Derna-Tătăruș, bitumul corespunzător trebuie considerat ca un reziduu natural de țiței, ale cărui hidrocarburi au suferit într'o măsură mai mică acțiunea de polimerizare și oxidare, constituind deci o fază intermediară între un reziduu de țiței și un bitum natural. În adevăr, la extragerea bitumului din nisipurile și calcarele bituminoase de Tătăruș și Derna, se obțin ca produse secundare o așa numită motorină bituminoasă și păcură bituminoasă. Două probe din asemenea produse au fost analizate în Laboratorul de Chimie al Institutului Geologic în anul 1933 (Buletin Nr. 27), având următoarele proprietăți:

	D ₁₅ ¹⁵	V ₂₀	Inflam.	Congel.	Distil E. -300°-300°	
Motorină bituminoasă . . .	0,9267	6°3E	83°5 C	sub -15°C	23%	58%
Păcură bituminoasă . . .	0,9393	22°1E	108°C	0°C	8,5%	30%

¹⁾ Dr. Ing. C. OTIN. Studiu chimico-tehnic al asfaltului de Matia. *Analele Minelor din România*, 1921, Nr. 1 și următoarele.



II. OBSERVAȚII ASUPRA METODEI INTREBUINȚATĂ IN ANALIZA CHIMICĂ A BITUMURILOR

Nu poate fi vorba în analiza chimică a bitumurilor de o determinare a componentelor lor chimici, atât de numeroși și de complecși. Ceea ce se poate face în prezent este determinarea claselor principale de compuși oxigenați, cari intră în compoziția lor.

Acești compuși sunt : acizii asfaltogenici și anhidridele acide, asfaltenele și rășinele neutrale. Restul, cuprinzând compușii neoxigenați sau aproape deloc oxigenați, formează uleiurile minerale neutre din bitumuri.

Se întrebuițează pentru separarea acestor compuși vechea metodă a lui MARCUSON, modificată și completată ulterior de alții. Sub forma aplicată de noi, metoda este arătată de schema alăturată.

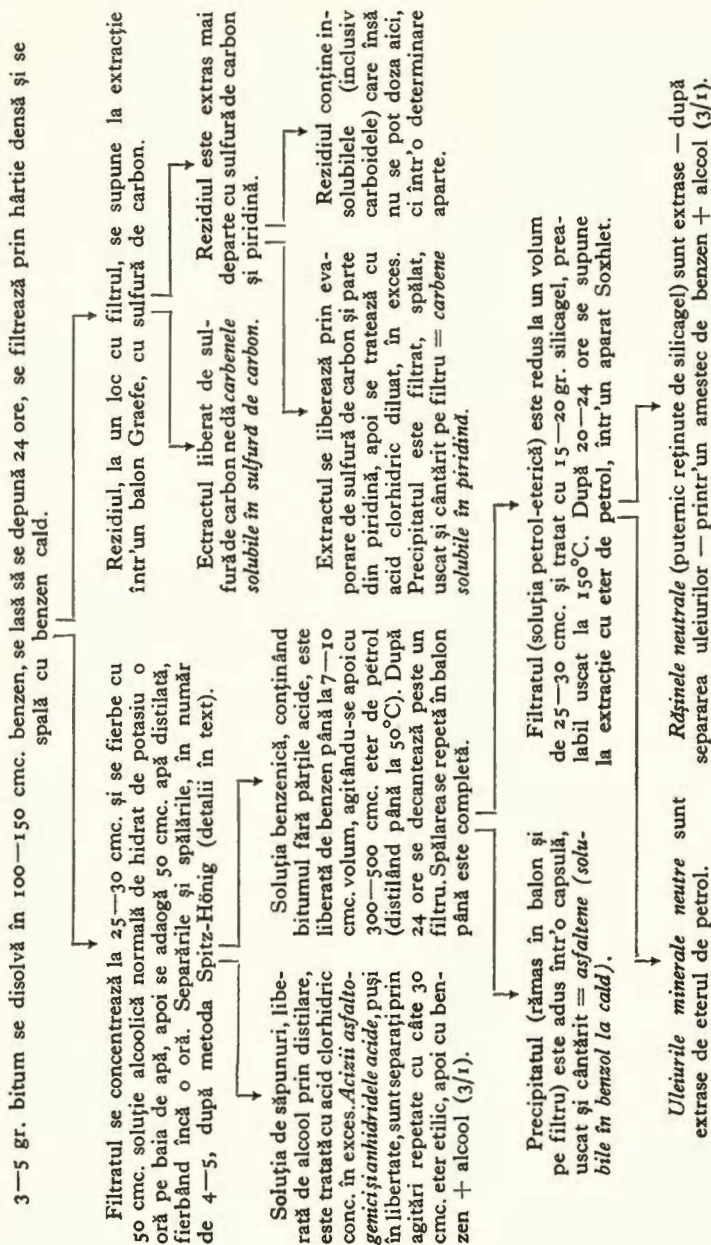
Intr'o probă separată se determină materiile insolubile în benzen cald, din cari scăzând suma carbenelor, determinate cum s'a arătat în schemă, diferența reprezintă materiile insolubile în piridină la cald.

Dacă în principiu analiza chimică a unui bitum, așa cum s'a arătat mai sus, pare relativ simplă, execuția celor mai multe dintre operațiunile necesare întâmpină foarte mari dificultăți, pe cari le vom arăta mai jos.

1. *Separarea părților insolubile* în benzen cald este obligatorie în cazul bitumurilor și asfalturilor naturale, cari conțin întotdeauna cantități importante de materii insolubile. Aceste părți insolubile sunt constituite de regulă dintr'o argilă extrem de fină, care astupă după puțin timp porii filtrului, împiedicând filtrarea. În plus, din cauza mării ei finețe, se ridică cu lichidul, prin capilaritate, trecând peste marginea filtrului. De aceea soluția de bitum trebuie lăsată să se depună 24—48 ore, înainte de decantare peste filtru. Spălarea se va face numai în balon, de numeroase ori, de fiecare dată lăsându-se să se depună un timp suficient. Fiecare filtrare, odată începută, se va continua fără întreruperi până la terminare, spălându-se bine filtrul.



SCHEMA MERSULUI OPERAȚIUNILOR ÎN ANALIZA CHIMICĂ A BITURILOR



2. *Separarea acizilor asfaltogeni și anhidridelor acide* este o operație dificilă din cauza emulsiilor foarte stabile, cari se formează mai ales la operațiile de spălare. Aceste operații se vor face cu amestec de apă-alcool 1/1, alcalinizat cu hidrat de potasiu, și numai în balon, la fierbere pe baia de apă, unde se lasă să se facă și separarea, turnându-se apoi cu precauție lichidul fierbinte în pâlnia de decantare, prealabil încălzită în apă clocotindă. În aceste condiții separarea emulsiei se face aproape complet în 24—48 ore. Sunt necesare 4—5 spălări, numai ultima putându-se face cu amestec de apă-alcool nealcalinizat.

Soluția de săpunuri, ca și toate lichidele de spălare, sunt la rândul lor spălate cu benzen, pentru a extrage bitumul antrenat; spălăturile rezultate fiind din nou spălate cu amestec de apă-alcool 1/1, pentru a extrage săpunul antrenat sau dizolvat. În fine se reunesc săpunurile cu toate lichidele de spălare respective și se distilă cât mai complet alcoolul din ele, după care, prin adaos de acid mineral, se pun în libertate acizii asfaltogenici și anhidridele acide.

Acești compuși nu sunt total solubili în eter etilic; partea rămasă insolubilă se dizolvă cu greutate într'un amestec de benzen-alcool 3/1, o foarte mică parte rămâne însă insolubilă.

Formarea emulsiilor atât de stabile, în timpul spălărilor, ar putea deci să fie o consecință a hidrolizei săpunurilor acestor acizi insolubili în benzen. S'ar explica astfel de ce alcalinizarea soluției de spălare micșorează stabilitatea emulsiilor.

3. *La separarea asfaltenelor precipitate* cu eter de petrol, este foarte dificilă spălarea precipitatului, din cauza marelui său volum și a formei lui coloidale. Spălarea nu poate fi făcută decât în balon, prin agitare cu volume mari de eter de petrol, lăsând să se depună peste noapte. După fiecare filtrare se va spăla complet filtrul. Sunt necesare foarte numeroase spălări.

4. *Separarea rășinilor neutrale și uleiurilor minerale neutre*, prin adsorbție cu silicogel sau cu pământuri decolorante, nu ar prezenta nici o dificultate ca tehnică de lucru, totuși rezultatele acestor determinări sunt cele mai puțin sigure din toată analiza



chimică a bitumurilor, din cauza defectuoșității metodei de separare și a nestabilității produselor.

În adevăr, tratând amestecul de rășini-uleiuri, disolvit în eter de petrol proaspăt, cu o cantitate potrivită de silicogel sau pământ decolorant, acesta reține rășinile neutrale (cari formează partea colorată din amestec), iar uleiurile minerale neutre pot fi extrase cu eter de petrol. Aceste uleiuri au o culoare galbenă, ca a uleiurilor minerale bine rafinate. Rășinile, cari sunt extrase în urmă cu un amestec de benzen-alcool 3/1, au o culoare aproape neagră. Dacă se tratează însă uleiul obținut cu o nouă porțiune de silicagel sau de pământ decolorant, se obține iarăși o cantitate destul de importantă de rășini, în dauna uleiurilor. Aceste rășini, de culoare ceva mai deschisă decât primele, sunt însă mult mai închise la culoare decât uleiul din care au fost extrase; cu toate acestea, variația de culoare a uleiului, prin acest al doilea tratament, este cu totul neînsemnată. Repetând iarăși tratamentul, se obține din nou același lucru.

Acest fapt se produce cu toate măsurile de precauție ce s'ar lua pentru a evita cât mai mult oxidarea uleiurilor în timpul tratamentului, precum: scoaterea aerului din porii silicogelului înainte de tratare, timp de contact foarte redus, extracție la rece, etc.

Dar aceasta înseamnă că o parte importantă din uleiuri se transformă în rășini prin simpla acțiune de contact cu corpurile adsorbante. Uleiurile din bitumuri conținând deci părți susceptibile de a se oxida în asemenea condițiuni — formând rășini, este foarte probabil că o parte din rășinile obținute chiar la primul tratament nu au preexistat. Cifra obținută prin această metodă pentru rășinile neutrale este prea mare, în dauna uleiurilor minerale neutre.

Câteva încercări speciale de control ce am făcut ne-au arătat, în afară de cele expuse mai sus, și faptul că la tratarea cu un corp adsorbant a unui amestec de rășini și uleiuri, sau numai de uleiuri, suma produselor obținute este întotdeauna mai mare decât amestecul tratat. Creșterea în greutate totală s'ar datora deci oxigenului fixat de uleiurile trecute în rășini,



prin acțiunea de contact cu corpurile adsorbante. Redăm mai jos încercările cari ne-au dus la aceste concluziuni; în toate cazurile rezultatele sunt calculate la 100 gr. bitum inițial.

1. **Bitum de Derna - Tătăruș.** După prima tratare cu «sondafin» a amestecului de rășini-uleiuri se obține: 17% rășini și 43% uleiuri.

Tratând cele 43% uleiuri a doua oară cu «sondafin» se obține 5,1% rășini și 38,8% uleiuri. Suma lor = 43,9 prezintă deci un spor de 0,9 față de uleiurile din cari au provenit.

2. **Bitum de petrol.** După prima tratare cu «sondafin» a amestecului de rășini-uleiuri se obține: 18,6% rășini și 48,3% uleiuri.

Uleiul e tratat a doua oară cu «sondafin» obținându-se 5,4% rășini și 43,8% uleiuri. Suma lor = 49,2 prezintă un spor de 0,9 față de uleiurile din care au provenit.

Uleiul obținut după al doilea tratament (43,8%) este împărțit în două părți egale, cari sunt tratate a treia oară, una cu «sondafin», cealaltă cu silicogel. Din partea tratată cu «sondafin» se obține: 2,46% rășini și 20,0% uleiuri (suma lor = 22,46).

Din partea tratată cu silicogel se obține: 1,94% rășini și 20,2% uleiuri (suma lor = 22,14).

La un loc avem: 4,4% rășini și 40,2% uleiuri. Suma lor = 44,6 prezintă deci un spor de 0,8 față de uleiurile din cari au provenit, obținute după două tratamente cu «sondafin».

3. **Alt bitum de Derna - Tătăruș.** La prima tratare cu «sondafin» a amestecului de rășini-uleiuri se obține: 15,0% rășini și 44,3% uleiuri.

Uleiul e împărțit în două părți egale, tratându-se amândouă cu silicogel, durata de contact o oră. Apoi una din părți este extrasă prin 14 agitări și decantări, cu câte 70 cmc. eter de petrol de fiecare dată, iar cealaltă este extrasă în aparatul Soxhlet.

Din partea extrasă prin decantare se obține: 4,4% rășini și 18,4% uleiuri (suma lor = 22,8).

Din partea extrasă în aparatul Soxhlet se obține: 3,4% rășini și 19,4% uleiuri (suma lor = 22,8).



În total: 7,8% rășini și 37,8% uleiuri. Suma lor = 45,6 prezintă un spor de 1,3 față de uleiurile din cari au provenit.

Rezultă neîndoios din aceste experiențe că în timpul tratamentului cu corpurile adsorbante uleiurile minerale din bitumuri suferă oxidări importante, cari fac să crească procentul de rășini în dauna uleiurilor. În plus, sporul în greutate datorit oxidărilor face ca suma procentelor tuturor compușilor separați în analiza chimică a unui bitum să întrecă întotdeauna 100 cu câteva unități.

În lipsă de altă metodă de dozare a rășinilor neutrale, pentru a reduce pe cât posibil efectul acestor oxidări, se vor respecta regulile următoare:

a) Adsorbția rășinilor din amestecul lor cu uleiurile minerale neutre se va face de preferință cu silicogel, prealabil încălzit la 150° timp de 3 ore.

b) Se va căuta să se facă adsorbția rășinilor cu un singur tratament, în care scop se va lua dela început o cantitate suficientă de silicogel. După introducerea silicogelului în vasul în care se va face tratamentul, se va fixa etanș în gâtul acestuia o pâlnie cu robinet și se va scoate aerul din vas și din porii silicogelului (vid).

c) Amestecul de rășini-uleiuri, liberat de disolventul în care se găsea, se va dizolvi în eter de petrol proaspăt (distilând până la 50° C) și se va introduce cu ajutorul pâlniei peste silicogel; volumul de eter de petrol va fi astfel stabilit încât să cuprindă întreaga masă de silicogel, fără să fie în exces.

d) După 20—24 ore se vor extrage uleiurile minerale neutre, rămase neadsorbite, într'un aparat Soxhlet cu eter de petrol. Extracția durând 10—12 zile, se va îmbospăta eterul de petrol la fiecare 2 zile. După extragerea completă a uleiurilor, se înlocuește eterul de petrol printr'un amestec de benzen-alcool 3/1, care extrage complet rășinile neutrale.

Întru cât, cu toate măsurile luate, fenomenele de oxidare nu pot fi complet îndepărtate iar suma procentelor tuturor compușilor determinați întrece 100 cu câteva unități, se vor calcula rășinile neutrale prin diferență până la 100.



III. REZULTATELE ANALIZELOR CHIMICE ALE BITUMURILOR STUDIAȚE

S'a studiat patru mostre de bitumuri românești, având următoarea proveniență:

a) Un bitum de petrol, fabricat din țiței neparafinos de Ochiuri (Merișor), procurat de firma Inginer HARTSTEIN.

b) Un bitum de petrol, fabricat din țiței de Băicoi, de rafinăria Soc. Româno-Americană.

c) Un bitum de Derna-Tătăruș, procurat de societatea cu același nume și

d) Un bitum extras în laborator dintr'o probă de asfalt de Matița, procurată de Societatea « Bitumul Matitza ».

În tabloul I sunt arătate proprietățile fizice principale ale bitumurilor analizate. Nu am dat importanță faptului că probele

TABLOUL I

Proprietăți fizice principale		Bitumuri de petrol		Bitumuri naturale	
		din țiței de Merișor	din țiței de Băicoi	dela Derna-Tătăruș	extras din asfalt de Matița
Înainte de încălzire timp de 5 ore la 163°C	Punctul de înmuiere (inel și bilă)	67°,5C	67°C	66°,5C	55°C
	Punctul de picurare (Ubbelohde)	78°,5C	76°C	73°,5C	65°C
	Penetrabilitatea la 25°C	25°	29°	20°	56°
	Ductilitatea la 25°C .	5,7 cm.	6,7 cm.	23,2 cm.	95 cm.
	Punctul de rupere (Fraass)	-21°C	-23°C	-9°C	-20°C
	Pierderi prin încălzire timp de 5 ore la 163°C	0,23%	0,04%	0,24%	1,9%
După încălzire timp de 5 ore la 163°C	Punctul de înmuiere .	73°C	69°C	68°C	64°C
	Punctul de picurare . .	80°C	77°C	74°,5C	71,5C
	Penetrabilitatea la 25°C	23 1/2°	28 1/2°	20°	27°
	Ductilitatea la 25°C . .	5,0 cm.	6,3 cm.	21 cm.	26 cm.
	Punctul de rupere . . .	-16°C	-26°C	-8°C	-16°C



procurate au o ductilitate atât de mică la 25° C, întru cât ceea ce urmăream era să vedem numai dacă între bitumurile de petrol și bitumurile naturale din țară, având acelaș punct de înmuiere și aproximativ aceeași penetrabilitate, există vreo deosebire importantă în ceea ce privește compoziția lor chimică.

Din tabloul I se vede că bitumurile de petrol românești au punctul de rupere foarte scoborît, chiar dacă ductilitatea la temperatura ordinară este atât de mică. Bitumul de Matița are de asemenea un bun punct de rupere, dar bitumul de Derna-Tătăruș ar fi mai puțin bun din acest punct de vedere ¹⁾.

În tabloul II este dată compoziția chimică a celor patru bitumuri, analizate după metoda arătată mai sus. Pentru a putea

TABLOUL II

Compoziția chimică	Bitumuri de petrol		Bitumuri naturale			
	din țiteiu de Merișor	din țiteiu de Băicoi	dela Derna-Tătăruș		din asfaltul de Matița	
			în proba originală	calculat la 100% bit. pur	în proba de asfalt	calculat la 100% bit. pur
Insolubile în piridină % . .	0,3	urme	12,8	—	72,36	—
Acizi asfalto- genici și an- hidride acide	2,5	2,9	3,9	4,5	2,14	8,5
solubili în eter etilic %						
solubili în benzen + alcool % . .	—	0,1	0,1	0,1	0,09	0,3
Asfaltene (solubile în benzen cald) %	35,0	32,8	27,7	31,8	5,18	20,6
Carbene (solubile în piridină) %	—	—	2,4	2,7	1,26	5,0
Rășini neutre %	19,2	14,8	12,3	14,1	6,81	27,1
Uleiuri minerale neutre %	43,0	49,4	40,8	46,8	9,68	38,5
Umiditate (volatile la 105°C) %	—	—	—	—	2,48	—
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,0

¹⁾ Alte trei probe de bitum de Derna-Tătăruș, analizate la Institutul Geologic în anii 1933—1934, având punctul de înmuiere 56,8—59°, penetrabilitatea 32—33 și ductilitatea 43—50 cm., aveau punctul lui Fraass variind dela—13° la—17°C.



face o comparație justă, s'a calculat pentru bitumul de Derna și cel de Matița compoziția corespunzătoare la 100% bitum pur. Din datele acestui tablou rezultă că, în ce privește conținutul de rășini cât și cel de uleiuri, nu se poate face o diferențiere între bitumurile de petrol și cele naturale. În adevăr, în această privință bitumul de Merișor se așează între bitumul de Derna-Tătăruș și cel de Matița. Iar dacă se compară suma procentelor de rășini și uleiuri, ceea ce este și mai logic dat fiind că separarea unora din celelalte nu este atât de sigură, se vede că atât bitumul de Merișor cât și cel de Băicoi se așează între bitumul de Derna-Tătăruș și cel de Matița. De altfel, această sumă a procentelor de rășini + uleiuri este destul de apropiată pentru toate cele patru bitumuri analizate.

O deosebire importantă între bitumurile de petrol și cele naturale există însă în ceea ce privește conținutul lor în părți acide (acizi asfaltogenici + anhidride acide), ultimele fiind mai bogate decât primele, în asemenea compuși. Astfel bitumul extras din asfaltul de Matița conține 8,8% părți acide, față de 3,0% în bitumul de Băicoi și 2,5% în cel de Merișor. Bitumul de Derna-Tătăruș — care deși clasat în general între bitumurile naturale, este de fapt intermediar între acestea și cele de petrol — are un conținut în părți acide de 4,6%, deci aproape dublu față de al bitumului de Merișor, dar mult mai mic față de al bitumului de Matița.

Cât privește conținutul în asfaltene și carbene, tabloul II ne arată că procentul de asfaltene este mai mare în bitumurile de petrol decât în cele naturale; bitumul de Matița, adevărat tip de bitum natural, având procentul cel mai redus de asfaltene. În schimb carbenele, cari nu se găsesc în bitumurile de petrol, se găsesc în proporție importantă în bitumurile naturale (în special în cel de Matița). Scăderea procentului de asfaltene în bitumurile naturale este deci explicată, cel puțin în parte, prin formarea de carbene.

În concluzie, din punct de vedere al compoziției chimice, bitumurile naturale românești se diferențiază de cele de petrol printr'un conținut mai important în acizi asfaltogenici și anhi-



dride acide. Acești compuși, conținând în molecula lor grupări de atomi active, vor influența favorabil adeziunea dintre bitumuri și agregatele minerale, de aceea este de așteptat ca betoanele și cimenturile asfaltice, făcute cu bitumuri naturale, să fie mai stabile la acțiunea apei, decât cele făcute cu bitumuri de petrol.

IV. ADESIVITATEA BITUMURILOR LA ROCILE ÎNTREBUINȚATE LA CONSTRUCȚIA PAVAJELOR BITUMINOASE

Pentru a vedea influența compoziției chimice a bitumurilor asupra stabilității amestecurilor lor cu agregatele minerale s'a determinat adesivitatea celor patru bitumuri, față de o serie de șase roci : *granit, gneis, gresie silicioasă, bazalt, calcar I, calcar II*.

Determinările au fost făcute după metoda lui RIEDEL și WEBER, indicată în DIN 1995 (Martie 1934), pag. 43, cu precizările date de RIEDEL în *Asphalt und Teer, Strassenbau-technik* 1936, pag. 979. Principiul acestei metode constă în a determina care este concentrația unei soluții de carbonat de sodiu, care poate separa, la fierbere în anumite condițiuni, agregatul mineral dintr'un amestec cu bitumul; făcut în condițiuni determinate. Se întrebuintează zece concentrații de soluții de carbonat de sodiu la cari corespund zece grade de adesivitate, anume :

Concentrația soluției de carbonat de sodiu la litru	Gradul de adesivitate
0 (apă distilată)	0
$m/256$	1
$m/128$	2
.	
$m/2$	8
m	9
nicio separare	10

unde m reprezintă o moleculă-gram de carbonat de sodiu.

Rocile sunt mai întâiu reduse în granule de dimensiunea



0,2 până la 0,6 mm. cu ajutorul a două site având ochiurile de aceste dimensiuni. Amestecul se face în proporție de 71% vol. rocă (granule) și 29% vol. bitum, într'o capsulă încălzită pe baie de aer la aprox. 150° C, după ce roca a fost în prealabil ținută cu capsula, timp de o oră la temperatura de 150° C. Amestecul este lăsat de o parte timp de 24 ore, după care o cantitate de 0,5 gr. este încălzită cu 6 cmc. apă distilată, la fierbere timp de un minut, într'o eprubetă având diametrul de cca. 15 mm. Apoi se umple eprubeta cu apă, se decantează apa cu grijă, se umple din nou pe jumătate cu apă, agitând puternic timp de zece secunde. După puțin timp se observă dacă granulele minerale s'au separat din amestecul bituminos, adunându-se la fundul eprubetei. În caz contrar, determinarea se repetă cu soluție de carbonat de sodiu de concentrația $m/256$ și eventual cu soluții din ce în ce mai concentrate: $m/128$, $m/64$, $m/32$, etc...

Dacă fierberea cu apă distilată a produs separarea în cea mai mare parte a granulelor din amestec, depunându-se la fund, atunci adesivitatea (între bitumul și roca din amestec) este egală cu zero. Dacă separarea nu e decât parțială, dar numărul de granule separate la fund este mai mare de zece, adesivitatea este cuprinsă între 0 și 1. Dacă numărul de granule separate este mai mic de zece, atunci adesivitatea este egală cu 1, sau mai mare, după rezultatele tratamentelor cu soluțiile $m/256$, $m/128$, etc. Când nici chiar soluția de concentrația m nu produce o separare a granulelor din amestec, sau separă cel mult până la 10 granule, atunci adesivitatea este de gradul 10.

O separare a mici pelicule de bitum, cari se ridică la suprafața soluției sau pe pereții eprubetei, nu se ia în considerație.

Rezultatele determinărilor de adesivitate a biturilor studiate de noi sunt cuprinse în tabloul III.

Din acest tablou, și mai clar din graficul Nr. 1, (vezi planșa), se vede că în timp ce biturile de petrol au față de roci o adesivitate foarte variabilă, depinzând de natura rocii, biturile de Matîța și de Derna-Tătăruș au o mare adesivitate față de toate rocile încercate. Acest fapt nu-l putem ex-



plica decât prin conținutul mult mai important în compuși acizi al bitumurilor naturale, față de cele de petrol. La fel se explică de ce între cele două bitumuri de țiței analizate, cel de Băicoi având un conținut de acizi mai mare decât cel de Merișor, are și o mai mare adesivitate față de roci.

TABLOUL III

Adesivitatea bitumurilor de petrol și naturale la rocile întrebuițate la construcția pavajelor bituminoase

R o c a	Bitumuri din țiței		Bitumuri naturale	
	de Merișor	de Băicoi	de Derna-Tătărăuș	de Matiața
Granit	0—1	2—3	10	10
Gneiss	0—1	2—3	10	10
Gresie silicioasă	2—3	6—7	10	10
Bazalt	8	8—9	10	10
Calcar II	9	9—10	10	10
Calcar I	10	10	10	10

W. RIEDEL ¹⁾, într'o interesantă lucrare publicată în anul 1934, a arătat că moleculele polare (cari conțin grupări de atomi chimic active) ale uleiurilor minerale și lianților bituminoși — și în special acizii lor naftenici, respectiv asfaltogenici — reacționează cu suprafața corpurilor tari cu cari sunt puși în amestec intim, formând adevărate combinații chimice — săpunuri — cari sunt puternic adsorbite. Când aceste săpunuri nu sunt alcaline (ceea ce depinde de compoziția chimică a corpului tare), ele nu sunt solubile în apă și uleiul — respectiv liantul bituminos — nu poate fi îndepărtat de apă, dela suprafața corpului tare cu care e amestecat. Se înțelege deci că cu cât asemenea combinații vor fi mai numeroase, ceea ce depinde de procentul de compuși acizi al uleiului sau liantului bituminos,

¹⁾ W. RIEDEL: Über die Ursachen der Haftfestigkeit. *Asphalt und Teer, Strassenbautechnik*, 1934, Nr. 46 — 49, p. 924 — 926, 941 — 943, 961 — 963 și 979 — 980.



cu atât legătura acestora față de corpurile cu cari sunt amestecați, va fi mai rezistentă, chiar față de apa alcalină.

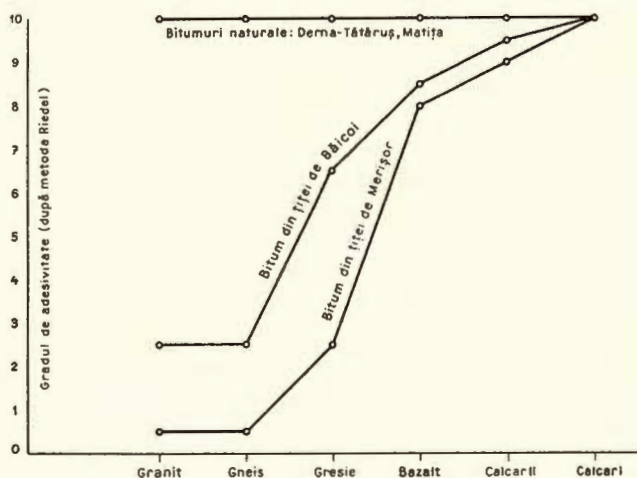
Un alt aspect al rezultatelor acestor determinări este comportarea diferită a rocilor față de un același bitum, pusă mai bine în evidență de graficul Nr. 2 (vezi planșa). Astfel față de bitumul fabricat din țiței de Merișor, care are adesivitatea cea mai slabă dintre bitumurile studiate, calcarele încercate au totuși adesivitatea 9—10 și chiar bazaltul are adesivitate mare, pe când granitul și gneisul au o adesivitate aproape nulă. Acest fapt trebuie pus în legătură cu compoziția chimică a rocilor. În adevăr, pentru ca moleculele acide ale bitumurilor să poată reacționa cu granulele rocilor cu cari sunt amestecate, trebuie ca acestea, sau mai exact suprafața lor, să conțină părți capabile de a reacționa cu acizii asfaltogenici.

În aceeași interesantă lucrare pe care am citat-o, RIEDEL a arătat dependența care există între compoziția chimică a mineralelor sau rocilor și adesivitatea lor. Condiția generală pentru ca un agregat mineral să poată avea o bună adesivitate cu lianții bituminoși, este ca în compoziția lui chimică să existe un exces de bazicitate; adică totalitatea părților bazice, calculate în procente de molecule, să întrecă totalitatea părților acide. În plus, produsele de reacție rezultate trebuie să fie insolubile în apă. În caz de egalitate a procentelor de molecule bazice cu cele acide, trebuie ca acizii moleculelor agregatului mineral să fie mai slabi decât acizii lianților bituminoși.

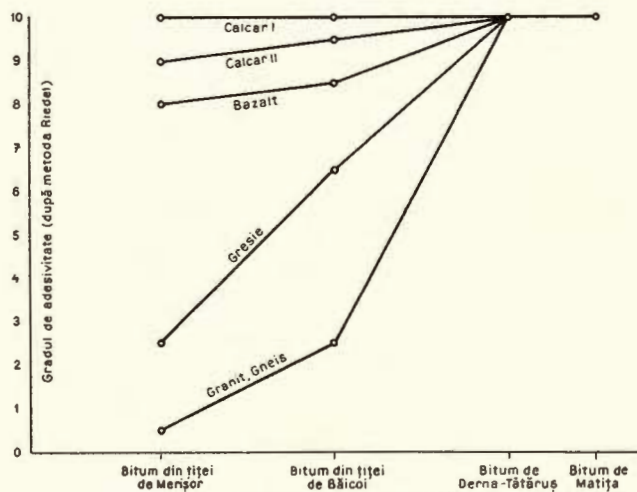
Sunt cazuri când unele roci sau minerale, deși cu compoziție acidă, fiind reduse în granule de o anumită mărime, să aibă totuși o adesivitate bună cu lianții bituminoși. Aceasta se întâmplă atunci când — la reducerea în granule a rocii sau mineralului — se formează, din unele impurități sau părți de alterație, o pulbere foarte fină, bazică, care deși în proporție neînsemnată, aderă puternic la suprafața granulelor, dând astfel acestor suprafețe un caracter bazic, propriu unei bune aderențe cu bitumurile acide. Acesta poate fi cazul de exemplu pentru



GRAFIC N° 1
VARIAȚIA ADESIVITĂȚII BITUMURILOR
FAȚĂ DE ROCI



GRAFIC N° 2
VARIAȚIA ADESIVITĂȚII ROCILOR
FAȚĂ DE BITUMURI



unele nisipuri conținând cantități neînsemnate de hidroxizi de fer cari, la starea de mărime normală a granulelor de nisip, se găsesc aderente la suprafața lor, ca o pulbere fină, bazică.

Interesant este faptul că adesivitatea, măsurată prin stabilitatea amestecurilor la fierbere cu soluții alcaline, nu este dependentă de porozitatea agregatelor minerale, mai exact de însușirile lor de adsorbție. Câteva determinări făcute de noi cu silicogel — preparat industrial cu mare putere de adsorbție — ne-au arătat o adesivitate nulă față de bitumul de Merișor și foarte redusă chiar față de bitumul de Derna-Tătăruș. Aceste rezultate sunt însă ușor explicabile dacă ținem seama de compoziția acidă, aproape pură, a silicogelului.

V. CONCLUZIUNI

Constatările expuse mai sus arată că adesivitatea dintre bitumuri și agregatele minerale, în construcția pavajelor bituminoase, și ca urmare stabilitatea acestor pavaje față de acțiunea apei ca element de desagregare, este funcțiune mai puțin de însușirile fizice ale componenților, decât de compoziția lor chimică; combinațiile chimice dintre moleculele polare ale lianților bituminoși — în special acizii lor asfaltogenici — și suprafața agregatelor minerale joacă un rol hotărâtor din acest punct de vedere.

Bitumurile naturale fiind superioare din punct de vedere al adesivității, celor de petrol, din cauza unui conținut superior în părți acide, credem că ar fi nimerit să se urmărească îmbunătățirea adesivității bitumurilor de petrol prin adăugare de produse acide, de natură organică, cari să se dizolve perfect în masa bitumului, măbind astfel capacitatea sa de reacție cu agregatele minerale întrebuințate la construcția pavajelor bituminoase.





Institutul Geologic al României



STUDIUM ÜBER DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG EINIGER RUMÄNISCHEN BITUMINA UND IHRE HAFTFESTIGKEIT BEI GESTEINEN

(ZUSAMMENFASSUNG)

In vorliegender Arbeit wurde festzustellen versucht, ob irgend ein bedeutender Unterschied zwischen den einheimischen Natur-Bitumina und den Petrol-Bitumina in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und ihre Haftfestigkeit bei Gesteinen besteht.

Unter den rumänischen Bitumina kann nur das Bitumen von Matia als ein wirkliches Naturbitumen angesehen werden. Das Bitumen von Derna-Tatäruş entspricht einer Zwischenphase zwischen einem Rohölrückstand und einem Naturbitumen.

Als Petrol-Bitumen wurde ein Bitumen aus dem nichtparaffinhaltigen Rohöl von Merişor und ein anderes aus dem Rohöl von Băicoi studiert. Es wurden bestimmt: die Asphaltogensäuren und die Anhydride, die Asphaltene, die Neutralharze und die Mineralöle. Der Arbeitsgang wird im Prinzip in beigegebenem Schema dargestellt.

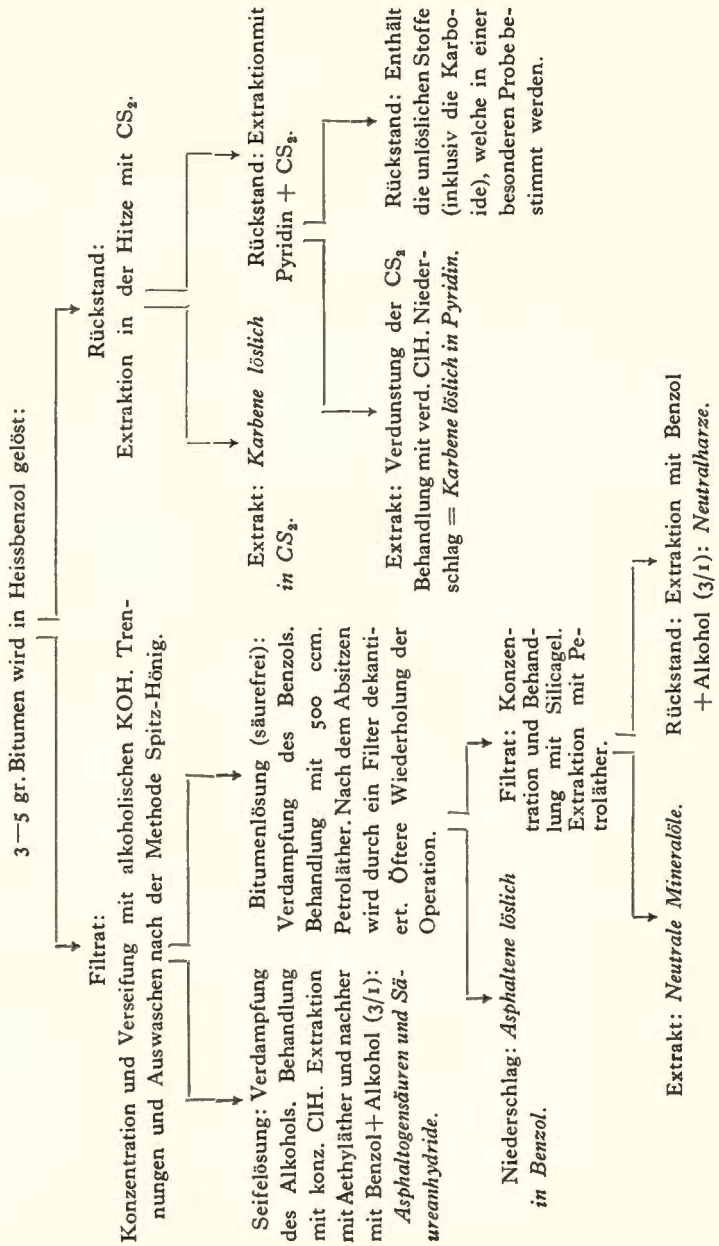
Um die in heissem Pyridin unlöslichen Stoffe zu bestimmen, wurde in einer besonderen Probe die in warmen Benzol unlöslichen Stoffe bestimmt, von denen die Summe der nach dem Schema bestimmten Karbene abgezogen wird.

Die Ausführung der meisten Operationen ist sehr schwierig und zeitraubend und verlangt einen erfahrenen Analytiker.

In Tafel I sind die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften der studierten Bitumina angeführt. Die meisten rumänischen Petrol-Bitumina haben einen sehr niederen Brechpunkt, selbst dann, wenn ihre Konsistenz hoch ist, wie im Falle der untersuchten Bitumina.



SCHEMA ÜBER DIE CHEMISCHE ANALYSE DER BITUMINA



TAFEL I

Physikalische Eigenschaften der Bitumina

Einzelne Bestimmung	Erdöl-Bitumina		Natur-Bitumina		
	Merișor	Băicoi	Derna-Tătăruș	Matița	
Erweichungspunkt (Ring und Kugel)	67,5°C	67°C	66,5°C	55°C	
Tropfpunkt (Ubbelohde)	78,5°C	76°C	73,5°C	65°C	
Eindringungstiefe bei 15°C	25	29	20	56	
Duktilität bei 25°C	5,7 cm.	6,7 cm.	23,2 cm.	95 cm.	
Brechpunkt nach Fraass	-21°C	-23°C	-9°C	-20°C	
Verdampfungsverlust (5 St. bei 163°C)	0,23%	0,04%	0,24%	1,9%	
Nach fünfstündiger Erhitzen bei 163°C	Erweichungspunkt	73°C	69°C	68°C	64°C
	Tropfpunkt	80°C	77°C	74,5°C	71,5°C
	Eindringungstiefe bei 25°C	23 1/2	28 1/2	20	27
	Duktilität bei 25°C	5,0 cm.	6,3 cm.	21 cm.	26 cm.
	Brechpunkt	-16°C	-26°C	-8°C	-16°C

TAFEL II

Chemische Zusammensetzung der Bitumina

Bestandteile	Erdöl-Bitumina		Natur-Bitumina				
	Merișor	Băicoi	Derna-Tătăruș		Matița		
			In Originalprobe	Bei 100% Reinbitumen	In Originalprobe	Bei 100% Reinbitumen	
Unlöslich in Pyridin	0,3	Spuren	12,8	—	72,36	—	
Asphaltogen-säuren und Anhydride	2,5	2,9	löslich in Aethyläther	3,9	4,5	2,14	8,5
			löslich in Benzol + Aethylalkohol 3/1	—	0,1	0,1	0,09
Asphaltene (löslich in Benzol)	35,0	32,8	27,7	31,8	5,18	20,6	
Karbene (löslich in Pyridin)	—	—	2,4	2,7	1,26	5,0	
Neutralharze	19,2	14,8	12,3	14,1	6,81	27,1	
Mineralöle	43,0	49,4	40,8	46,8	9,68	38,5	
Feuchtigkeit (bei 105°C)	—	—	—	—	2,48	—	
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,0	



Aus Tafel II geht hervor:

1. Auf Grund der Größe der Neutralisierungs- wie auch an neutralen Schmelzen kann kein Unterschied zwischen den zwei Stufen und der Natur-Bildung festgestellt werden. Die Summe $MnO_2 + Fe_2O_3$, deren Wert allgemein ist die der Werte der beiden Oxidkomponenten, ist für alle untersuchten Stufen ziemlich gleich.

2. Der Prozentsatz der im warmen Metall gelösten Eisen-erze ist in der Anzahlfällen zu sehen, als in der natürlichen Maria. Hingegen findet sich ein Karbonat, welche in den Feinschmelzen weder in dem warmen Metall sondern in jenem von Maria, in einem hohen Prozentsatz. Das geringe Gehalt an Kupfer wie in Maria. Schwefel hat sich zum Teil durch die Bildung von Sulfiden erklärt werden.

3. Der durchschnittlichen Gehalt an zweifach Eisen- und Mangan-Eisensäure gegen den Gehalt an Kupfererz und Zinkerz, wobei die Natur-Stufen stehen an dieser Stelle sind 50 enthält die Summe von $MnO_2 + Fe_2O_3$ ungefähr zwischen 200 bis 300 im Gewicht von MnO_2 und 100 bis 150 von Fe_2O_3 . Der Gehalt von Gestein-Eisen-erze, obwohl die im warmen Metall, welche eine Durchschnittswert zwischen 200 bis 300 im Gewicht von MnO_2 enthält, enthält fast doppelt soviel Kupfererz wie die Stufen von Maria, jedoch viel weniger als dasjenige von Maria.

Die Ergebnisse zu sehen als ein Unterschied zwischen der Qualität ihrer Schmelzen mit Naturerz gegen welche, wobei die Möglichkeit der von untersuchten Stufen ist eine Reihe von sechs Eisen-erze, nach der in EN 1933 Seite 217 von Ruzick und Wenz angegeben Methode bestimmt.

Die Resultate der Bestimmungen werden in folgender Tabelle mitgeteilt.

Aus dieser Tabelle kann noch folgende Bemerkung Nr. 1) gut sehen, dass die Natur-Stufen von großer Feinsichtigkeit bei allen untersuchten Gesteinen bilden, während die Feinsichtigkeit für Metall-Eisenerze je nach der Natur des



TAFEL III

Die Haftfestigkeit der Petrol- und Natur-Bitumina in Bezug auf Gesteinen

Gestein	Petrol-Bitumina		Natur-Bitumina	
	Merişor	Băicoi	Derna-Tătăruş	Matiţa
Granit	0—1	2—3	10	10
Gneiss	0—1	2—3	10	10
Quarzitischer Sandstein	2—3	6—7	10	10
Basalt	8	8—9	10	10
Kalk I	9	9—10	10	10
Kalk II	10	10	10	10

Gesteines verschieden ist. Diese Tatsache können wir nur durch den grösseren Gehalt an Asphaltogensäuren der Natur-Bitumina erklären. Aus dem gleichen Grund erklärt sich auch die grössere Haftfestigkeit des Bitumens von Băicoi gegenüber demjenigen von Merişor.

Interessant sind die Resultate dieser Haftfestigkeit-Bestimmungen in Bezug auf das verschiedene Verhalten der einzelnen Gesteine gegenüber ein und demselben Bitumen. So ist z. B. der Haftfestigkeitsgrad des Bitumens von Merişor bei den untersuchten Kalken 9—10, bei Basalt 8, bei quarzitischem Sandstein 2—3, während bei Granit und Gneiss fast 0 ist. Diese Tatsache muss in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung der betreffenden Gesteine gebracht werden.

Es ist zu bemerken, dass die Haftfestigkeit bestimmt durch die Stabilität des Bitumengemisches beim Kochen in alkalischer Lösung, nicht von der Porosität der Mineralaggregate, bzw. ihren Adsorbtienseigenschaften abhängt. Einige von uns mit Silicagel angestellten Versuche zeigten, dass in diesem Falle die Haftfestigkeit des Bitumens von Merişor gleich Null, und auch jene des Bitumens von Derna-Tătăruş sehr gering ist.

Schlussfolgerungen. Die oben dargelegten Ergebnisse zeigen dass die Haftfestigkeit zwischen Bitumina und Mineralaggregaten, und infolgedessen die Stabilität der bituminösen Be-



läge gegenüber der Einwirkung des Wassers als zersetzendes Element, nicht so sehr von den physikalischen Eigenschaften der Komponenten als von der chemischen Zusammensetzung derselben abhängt. Von diesem Gesichtspunkt aus spielen die chemischen Kombinationen zwischen den polaren Molekülen der bituminösen Bindemittel — besonders ihre Asphaltogensäuren — und die Oberfläche der Mineralaggregate eine entscheidende Rolle.

Da die Natur-Bitumina, was die Haftfestigkeit anbelangt, infolge des höheren Gehaltes an Säuren, den Petrol-Bitumina überlegen sind, so wäre es interessant zu versuchen die Haftfestigkeit der Petrol-Bitumina durch Eingabe von organischen Säureverbindungen, ähnlich den Asphaltogensäuren zu verbessern, um auf diese Weise ihre Reaktionsfähigkeit mit den zu bituminösen Belägen verwendeten Gesteinen zu erhöhen.



CUPRINSUL

	<u>Pag.</u>
I. Considerații generale	3
II. Observații asupra metodei întrebuițată în analiza chimică a biturilor	6
III. Rezultatele analizelor chimice ale biturilor studiate	12
IV. Adesivitatea biturilor la rocile întrebuițate la construcția pavajelor bituminoase	15
V. Concluziuni	19
Studium über die chemische Zusammensetzung einiger rumänischen Bitumina und ihre Haftfestigkeit bei Gesteinen	21





Institutul Geologic al României

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

- E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiului din regiunea Moreni. Vol. XIII, fasc. 1.
- E. CASIMIR et M-elle A. POPESCU. Contributions à la détermination de l'eau dans les charbons. Vol. XIII, fasc. 2.
- E. CASIMIR. Studiul țițeiului din regiunea Gura Ocnitei, Vol. XIII, fasc. 3.
- 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.
- N. METTA. Studiu asupra conținutului metalifer al minereurilor provenite din exploațările 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 din țițeiuri românești. (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 11.
- E. 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.
- E. E. CASIMIR și M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunile Boldești și Copăceni. Vol. XIII, fasc. 13.
- C. CREANGĂ. Uleiuri de avion obținute din țițeiuri românești. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 14.



- E. E. CASIMIR și ing. M. DIMITRIU, în colaborare cu ing. chim. V. PAȘCA. Studiul 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.
- E. E. CASIMIR, în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunea Mislea (Schelele: Runcu, Chi-ciura, 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 adsorbante. (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 sulfură (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 1936—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.
- Analize de roce, minereuri, metale și aliaje. Seria B. Chimie. Nr. 10.
- E. CASIMIR. Studiul chimic al cărbunelui dela Schitul Golești. Analize de cărbuni și cocs executate în anii 1934—1937. Seria B. Chimie. Nr. 11.
- ELIZA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Studiul chimic al cromitelor din munții Orșovei (Banat). (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 12.
- M. DIMITRIU. Studiu asupra compoziției chimice a câtorva bitumuri românești și adesivității lor la rocile de pavaje. Seria B. Chimie. No. 13.
-

