

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ACADEMIEI R.P.R.

STUDII TEHNICE ȘI ECONOMICE

01/02  
SERIA B

Chimie

Nr. 27

LUCRĂRI EXECUTATE ÎN SECTIUNEA DE CHIMIE

METODĂ PENTRU DETERMINAREA  
CEREZINEI ÎN CERURI DE PETROL,  
OZOCHERITĂ, SMOALĂ ȘI BITUMURI

DE

E. CASIMIR

În colaborare cu

FLORICA RIZU și ING. A. BRILL



IMPRIMERIA NAȚIONALĂ  
BUCHUREȘTI  
1949



Institutul Geologic al României

PUBLICAȚIILE SECTIUNII DE CHIMIE DIN INSTITUTUL  
GEOLOGIC AL ACADEMIEI R.P.R. APĂRUTE ÎN «STUDII  
TEHNICE ȘI ECONOMICE»

- E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiu tîțeiului 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 tîțeiului din regiunea Gura Ocniței, Vol. XIII, fasc. 3.
- E. CASIMIR. Observații asupra determinării asfaltului în roce bituminoase. Vol. XIII, fasc. 4.
- Analize de tîțeuri și produse petroliifere în decursul anilor 1926—1928, Vol. XII, 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 exploataările Statului și a 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.
- ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Contribuții la studiul bauxitelor din România. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 10.
- C. CREANGĂ. Contribuții la problema obținerii uleiurilor pentru transformatoare din tîțeuri românești. (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 11.
- E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiu tîțeiurilor din regiunile: Ochiuri, Băicoi, Tîntea și Ceptura (inclusiv analizele tîțeiurilor de Gorgota, Glodeni și Doicești). (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 12.
- E. CASIMIR și M. DIMITRIU. Studiu tîțeiurilor din regiunile Boldești și Copăceni. Vol. XIII, fasc. 13.
- C. CREANGĂ. Uleiuri de avion obținute din tîțeuri românești. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 14.
- E. CASIMIR și ing. M. DIMITRIU, în colaborare cu d-ra V. 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 tîțeuri românești și uleiuri similare streine. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 1.
- E. CASIMIR, în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiu tîțeiurilor din regiunea Mislea (Schelele: Runcu, Chiçiura, Teiș, Tonțești, Gropi și Gävane). (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 2.



INSTITUTUL GEOLOGIC AL ACADEMIEI R.P.R.

STUDII TEHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 27

LUCRĂRI EXECUTATE ÎN SECTIUNEA DE CHIMIE

METODĂ PENTRU DETERMINAREA  
CEREZINEI ÎN CERURI DE PETROL,  
OZOCHERITĂ, SMOALĂ ȘI BITUMURI

DE

E. CASIMIR

în colaborare cu

FLORICA RIZU ȘI ING. A. BRILL



IMPRIMERIA NAȚIONALĂ  
BUCHARESTI  
1949



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

60.102

## INTRODUCERE

In anii 1942—1944 s'au exportat cantități importante de smoală parafinoasă. Determinarea conținutului de parafină la un mare număr de probe s'a făcut în Laboratorul de Chimie din Institutul Geologic.

Metoda ce se aplică pentru această determinare a fost propusă de MARCUSSON și este descrisă în cunoscutul tratat al lui HOLDE: *Kohlenwasserstofföle und Fette* (1933), p. 418, precum și în broșura DIN 1995, cu metodele de analiză a lianților bituminoși întrebuințați la construcția șoseelor asfaltate. Această metodă, cunoscută și sub numele de metoda DIN, constă în linii generale din următoarele operații:

Se disolvă 20 g de substanță în 30 cmc de benzen într'un mic balon prevăzut cu refrigerent, pe baia caldă, la temperatură de fierbere a benzenului, până când substanța trece în soluție; după răcire, fără să se țină seama de vreun eventual depozit, se toarnă soluția în 400 cmc de benzină normală și se spală urmele de substanță rămasă în balon cu cca. 40 cmc din aceeași benzină.

Se lasă în repaos, până ce se depun substanțele nedisolvate, se decantează soluția limpede printr'un filtru, se spală balonul și filtrul cu benzină normală și se rafinează soluția de smoală sau bitum în benzină, într'o pâlnie de separație, de trei ori cu câte 30 cmc de acid sulfuric concentrat. După decantarea gudronului și a acidului sulfuric, se spală cu o soluție alcoolică (50%) aprox. normală de hidrat de potasiu, apoi cu apă, până la reacțione neutrală față de fenolftaleina, se distilă benzina, iar uleiul rămas se usucă în etuvă la 110° C, până la greutate constantă.

Uleiul obținut este supus la o distilație obișnuită, în anumite condiții de iuțelă a distilației — minimum 6 și maximum 7 minute — și se determină parafina după HOLDE în uleiul distilat.

Aplicarea acestei metode se lovește de mai multe inconveniente, cauzate atât de multiplele operațiuni de lucru cât și de durata lungă a mersului analizei, necesitând 3—4 zile. Printre aceste inconveniente menționăm:

a) Soluția de bitum sau de smoală în benzina normală trebuie lăsată cel puțin 12 ore până la filtrare.

b) Filtrarea acestei soluții se face anevoieș și durează câteva ore, din cauza asfaltenelor, care îmbâcsesc filtrul.

c) Rafinarea soluției de smoală sau bitum în benzină întâmpină și ea mari dificultăți, atât la scurgerea gudroanelor acide, care adeseori, din cauza viscozității foarte mari, nu se mai pot scurge prin orificiul dopului pâlniei, cât și din cauza emulsiilor, care iau naștere adeseori la spălarea soluției cu potasa alcoolică.

d) Intrebuiențarea unei cantități mari de benzинă normală, un reactiv scump, constituie de asemenea un inconvenient al acestei metode.

Pe lângă toate aceste inconveniente mai trebuie adăugat și acela legat de distilarea uleiului, în vederea determinării parafinei după HOLDE. În timpul acestei distilații, hidrocarburile solide, cu greutăți moleculare foarte mari și structură chimică complexă, suferă mari transformări, rezultând hidrocarburi de altă natură, iar procentele de parafină obținute după această metodă sunt mai mici decât cele adevărate, din cauza pierderilor ce au loc în timpul distilației uleiului parafinos.

In cursul a numeroase determinări de parafină în smoale și bitumuri, executate în Laboratorul de Chimie din Institutul Geologic, am căutat să ajungem la o metodă care să înlăture toate aceste inconveniente. În primele încercări făcute în această direcție am înlocuit în metoda DIN modul de lucru, complicat și de lungă durată a obținerii uleiului parafinos, printr'un procedeu de ordin fizic, păstrând însă, în faza premergătoare se-



parării parafinei, distilarea uleiului. Ulterior am reușit să ajungem la o metodă în care și distilarea uleiului era suprimată, separarea hidrocarburilor solide, constituind cerezina, din ulei făcându-se direct cu ajutorul unui disolvant selectiv, care trebuia să corespundă la următoarele cerință: să permită o separare cantitativă a hidrocarburilor solide de cele vaselinoase, să dissolve ușor la cald hidrocarburile solide, însă la temperatură joasă, de preferință în jurul lui  $0^{\circ}\text{C}$ , solubilitatea hidrocarburilor solide să fie cât mai redusă, pentru ca această separare să fie cantitativă.

Credem să fi găsit în amestecul de 80% dicloretan ( $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) + 20% benzén ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) un disolvant care să îndeplinească toate aceste condițiuni.

In paginile ce urmează vom prezenta rezultatele încercărilor noastre.

## I. METODA DIN MODIFICATĂ

Modificarea pe care am adus-o metodei DIN<sup>1)</sup> se referă la obținerea uleiului parafinos din smoale și bitumuri. Pe când în metoda DIN acest ulei nu se obține decât după operațiuni anevoieioase de separare a uleiului parafinos din rășini și de substanțe asfaltoase, în modificarea adusă de noi acestei metode, uleiul parafinos este obținut direct din smoale și bitumuri prin acțiunea adsorptivă a unui pământ activ sau, cu un efect și mai pronunțat, a unei masse constituită din pământ activ + cărbune activ, urmată de o extracție a amestecului: substanță + masă activă cu benzină normală.

Timpul necesar pentru obținerea uleiului parafinos este jumătate din acela necesar pentru obținerea aceluiaș ulei după metoda DIN.

In linii generale noul procedeu pentru obținerea uleiului parafinos din smoale și bitumuri constă din amestecul intim

<sup>1)</sup> Notă. — DIN = Abreviație pentru «Deutsche Ingenieure Normenausschuss»; în rom.: Comitetul inginerilor din Germania pentru normalizări.

al substanței cu pământ activ, cum ar fi Terrana, Tonsil, Son-dafin, etc. în proporție de 1 p. substanță la 4—6 p. pământ, în aşa cantitate ca amestecul să încapă în patronul de extracție marca Schleicher & Schüll Nr. 603. Amestecul este supus extracției cu benzină normală timp de 24 ore, într'un aparat Graefe, având refrigerentul șlefuit la gâtul balonului. După distilarea benzinei normale se obține uleiul parafinos de co-loare galbenă ca lămâia până la galben roș, după natura smoalei sau bitumului avut în lucru.

Procenteile de ulei parafinos din smoale obținute după acest procedeu sunt în general mai mari decât cele ce rezultă după metoda DIN (Tabelă I).

TABELA I

*Ulei parafinos obținut după metodele: DIN și DIN modificată*

Nr. curent	Metoda DIN Ulei parafinos %	Metoda DIN modificată Ulei parafinos %
1	37,6	46,0
2	37,5	58,6
3	39,7	60,0
4	42,2	55,7
5	43,4	53,0

Pierderile de ulei după această metodă provin dela rafinarea uleiului cu acid sulfuric.

Și într'un caz și în celălalt, determinarea procentului de parafină în uleiul parafinos s'a făcut după HOLDE, după ce în prealabil uleiul parafinos a fost supus distilației.

Procenteile de parafină obținute din aceleași smoale după cele două metode sunt practic de același ordin de mărime. Diferențe în + sau în — între rezultate sunt inerente metodei HOLDE însăși, provocate de pierderile de parafină în timpul distilației uleiului cât și de solubilitatea parafinei în



alcool și eter, ce se manifestă în timpul spălării precipitatului de parafină de pe filtru cu acest amestec.

Rezultatele comparative ce am obținut la o serie de smoale după aceste două procedee sunt arătate în tabela II.

TABELA II

*Determinări de parafină după metodele DIN și DIN modificată*

Nr. curent	Metoda DIN		Metoda DIN modificată	
	Parafină %	Pct. de topire °C	Parafină %	Pct. de topire °C
1	1,3	48	0,9	54
2	1,7	54	1,5	48
3	4,4	57	5,5	54
4	5,9	53	6,4	55
5	6,5	51	5,7	54
6	8,6	50	7,6	55

## II. SEPARAREA HIDROCARBURILOR SOLIDE CONSTITUIND CEREZINA DIN ULEIURI CU DISOLVANȚI SELECTIVI

In aceste încercări am căutat să separăm hidrocarburile solide direct din uleiul parafinos, fără a-l mai supune în prealabil distilației. Inconvenientele acestei distilații sunt în deobște cunoscute, pentru a nu mai fi nevoie de a le semnala aici<sup>1)</sup>. Încercările noastre au fost îndreptate în direcția găsirii unui disolvant care să satisfacă următoarele cerință: să dissolve cu ușurință la cald reziduul constituit din hidrocarburi solide, hidrocarburi vaselinoase și uleioase, ce rezultă dela extracția smoalei sau bitumului cu benzină normală după metoda des-

<sup>1)</sup> M. FILIPESCU, Contribuționi la determinarea parafinei în păcuri și bitumuri. *Inst. Geol. Rom. Studii Tehnice și Economice*, Seria B, Chimie, Nr. 14, p. 12—14.



crisă în capitolul precedent, permitând să se separe la temperaturi scăzute, de preferință nu mult sub  $0^{\circ}\text{C}$ , numai hidrocarburile solide, cele moi și uleioase rămânând în soluție, în aşa condiții ca depozitul de hidrocarburi solide să poată fi filtrat și spălat cu ușurință.

In aceste încercări am întrebuișat următorii disolvanți: acetonă, acetonă cu 40% benzen, butanonă, butanonă cu 10% și 20% benzen, dicloretan cu 10% și 20% benzen, ester acetic-acetic, eter de petrol, eter de petrol plus 20% alcool absolut și eter etilic. Temperatura de răcire a variat între  $-10^{\circ}$  și  $+10^{\circ}\text{C}$ .

Pentru a constata efectul acestor disolvanți asupra hidrocarburilor solide, și în special asupra acelora cu punct de topire ridicat ce intră în compoziția cerezinei, hidrocarburi caracterizate prin solubilitate redusă, am luat în încercările noastre o cerezină bogată în astfel de hidrocarburi. Rezultatele acestor încercări sunt trecute în tabela III.

In această tabelă rezultatele sunt trecute după ordinea crescândă a procentelor de hidrocarburi solide obținute. Din examinarea acestei tabele se pot trage următoarele concluzii:

1. In eterul de petrol cât și în eterul etilic la  $0^{\circ}\text{C}$ , hidrocarburile solide cu punct de topire ridicat au o solubilitate relativ mare, pentru care motiv hidrocarburile solide ce se separă din soluția acestui disolvant la  $0^{\circ}\text{C}$  au punctul de topire cel mai ridicat (Nr. 2 și 3). Filtratele obținute dela filtrarea acestor hidrocarburi, după evaporarea disolventului, sunt congelate la temperatura camerii (cca.  $20^{\circ}\text{C}$ ). Acești disolvanți sunt cei mai potriviti pentru obținerea numai a hidrocarburilor cu punctul de topire cel mai ridicat, dintr'un amestec de hidrocarburi de natura celor ce intră în compoziția cerurilor de petrol, a ozocheritei, etc.

Prin scoborîrea temperaturii dela  $0^{\circ}\text{C}$  la  $-10^{\circ}\text{C}$ , solubilitatea hidrocarburilor solide în eterul de petrol scade (Nr. 4), totuși ea rămâne încă destul de pronunțată.

2. Butanona singură, sau cu un adaus de 10% benzen, nu permite separarea netă a hidrocarburilor solide de cele vase-



**TABELA III**  
*Determinări de cerezind cu diferiți disolvanți*

\* ) Solubilitate foarte redusă.

\*\*\*) Punctele de topire determinate prin metoda galitană (prin rotirea unui termometru).



linoase la temperatura ordinată, pentru care motiv produsele obținute la  $0^{\circ}\text{C}$  sau chiar la  $+10^{\circ}\text{C}$  au aspectul și consistența de vaselină (Nr. 12—14). Numai cu un adaus de 20% benzen și la o temperatură de  $0^{\circ}\text{C}$  se poate obține un produs care are aspectul și consistența unei ceri dure.

3. Dicloretanul singur sau asociat cu benzenul, în proporție de 10—20%, la temperaturi cuprinse între  $0^{\circ}\text{C}$  și  $20^{\circ}\text{C}$ , pare să fie disolvanții cei mai potriviti pentru separarea hidrocarburilor solide din amestecuri cu hidrocarburi vaselinoase, pentru care motiv atenția noastră a fost îndreptată asupra întrebuiențării acestor disolvanți și a găsirii condițiunilor optime de lucru.

In capitolul următor vom arăta rezultatele diferitelor încercări la care am ajuns întrebuiențând dicloretanul singur sau în amestec cu 10—20% benzen la determinarea hidrocarburilor solide din bitumuri și smoale de petrol.

### III. INTREBUIENȚAREA DICLORETANULUI LA DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE HIDROCARBURI SOLIDE IN SMOALE și BITUMURI

In primele încercări cu acest disolvant, separarea hidrocarburilor solide din uleiul parafinos, obținut dela extracția cu benzina normală a amestecului de substanță + mediu adsorbant, compus din 60% pământ activ « Sondafin » și 40% cărbune activ « Kahlbaum », a avut loc în două faze; în prima fază a avut loc o primă separare cu butanonă la  $-15^{\circ}\text{C}$  a acestor hidrocarburi, alături de alte hidrocarburi moi, sub forma unei masse vaselinoase; în a doua fază, hidrocarburile solide au fost separate de cele moi prin disolvarea produsului obținut în prima fază în dicloretan + 10% benzen și răcirea acestei soluții la  $0^{\circ}\text{C}$ .

Dăm în tabela IV rezultatele obținute după această metodă cu trei smoale precum și rezultatele comparative obținute după metoda DIN.



TABELA IV  
*Determinări de hidrocarburi solide în smoale cu butanond (faza I-a) și dicloretan + 10% benzene (faza II-a)*  
*și după metoda DIN*

Nr. crt.	Proveniența smoalei	Durată extracției	Hidrocarburi solide finos parafin. %	Aspectul și consistența produsului constituit din hidrocarburi solide		Hidro- carburi solide după DIN
				In ulei parafin. %	In smoală %	
1						
2	Steaua-Română (A)	12 ore 24 » 65 »	23,9 27,8 30,1	23,2 19,9 19,6	3,6 3,6 3,7	53 53,5 53
3						
4	Steaua Română (B)	24 ore 48 »	33,5 33,6	20,7 20,9	4,6 4,7	53 53
5						
6	Steaua-Română (C)	12 ore 24 » 48 »	37,4 39,4 40,5	35,8 39,5 28,6	13,4 12,0 11,6	77 78 78
7						
8						

TABELA V

*Rezultate comparative între determinările conținutului de hidrocarburi solide în smoale după metodele cu butanonă și dicloretan + 10% benzene în două faze și DIN*

Nr. crt.	Proveniența smoalei	Metoda de lucru	Hidrocarburi solide			Aspectul și consistența produsului constituit din hidrocarburi solide	Hidrocarburi solide după metoda DIN		
			Faza I	Faza II	% parțială	In smoala %	Pct. de topire °C	%	Pct. de topire °C
1	Steaua Română (C)	Butanonă la $-15^{\circ}\text{C}$ + 10% benzene	37,3 (6 ore)	13,0	76	Ceară dură, de culoare albă, cu nuanță galbuie.	—	—	—
2	Steaua Română (C)	Dicloretan la $10^{\circ}\text{C}$ + 10% benzene	Idem (12 ore)	39,1	75	Idem, mai dur ca produsul precedent.	6,0	53	
3	Steaua Română (D)	Butanonă la $10^{\circ}\text{C}$ + 10% benzene	Idem (9 ore)	34,9	76	Ceară, de culoare albă, slab galbuie.	—	—	
4	Steaua Română (D)	Dicloretan la $10^{\circ}\text{C}$ + 10% benzene	Idem (9 ore)	34,9	76	Idem, mai dur ca produsul precedent.	6,0	54,5	



Din rezultatele acestor încercări se vede că din punct de vedere practic o durată a extracției de 12 ore este suficientă pentru extragerea întregii cantități de hidrocarburi solide din smoale. Deși procentul de ulei parafinos crește puțin dacă extracția trece de 12 ore, totuși o durată de extracție peste 12 ore nu influențează rezultatele privind procentul de hidrocarburi solide în smoale.

Un rezultat foarte important al acestor încercări este determinat de procentul mult mai mare, aproape dublu, de hidrocarburi solide ce se obține dacă în locul metodei DIN se întrebuințează un procedeu fizic de separare\* a acestor hidrocarburi, evitându-se pe de o parte rafinarea cu acid sulfuric, pe de altă parte distilația uleiului parafinos. Pe lângă aceste avantajii ale unei astfel de metode se mai adaugă și acela că hidrocarburile solide se obțin în starea lor naturală în care se găsesc în smoale și bitumuri, oferindu-ne astfel posibilitatea de a le studia proprietățile fizice și chimice și a trage concluziuni asupra naturii lor.

Inlocuirea butanonei prin dicloretan în prima fază a separării hidrocarburilor solide din smoale și bitumuri nu s'a părut a prezenta interes, dat fiind rezultatele foarte favorabile ce s-au obținut cu acest disolvant în faza II-a, la separarea acestor hidrocarburi.

Am făcut o serie de încercări comparative între metoda întrebuințării în faza I-a a butanonei la  $-10^{\circ}\text{C}$  sau la  $-15^{\circ}\text{C}$  și metoda în care acest disolvant a fost înlocuit cu dicloretan sau cu dicloretan conținând 10% benzen, întrebuințând în ambele cazuri în faza II-a dicloretan cu 10% benzen. Temperatura la care a avut loc filtrarea hidrocarburilor solide lucrând cu dicloretan a fost în ambele faze  $0^{\circ}\text{C}$ . În tabela V dăm rezultatele comparative între aceste metode și metoda DIN, aplicate la aceleași probe de smoală.

Aceste încercări ne arată că lucrând în prima fază, fie cu butanonă, la  $-10^{\circ}\text{C}$  sau  $-15^{\circ}\text{C}$ , fie cu dicloretan conținând 10% benzen la  $0^{\circ}\text{C}$ , condițiunile de lucru în faza II-a fiind aceleași, se ajunge la aceleași rezultate a conținutului de

*TABELA VI  
Continutul de hidrocarburi solide (ceră) în o serie de smoale și o pătură, determinat după metoda Institutului Geologic  
și după metoda DIN*

Proveniența sau smoalei sau păcurii	Modul de lucru	Temp. de răcire, °C	Hidrocarburi solide		Proprietăți fizice	Hidroc. solide după DIN	
			%	Pct. de topire °C		%	Pct. de topire °C
1 Steaua-Română (D)	Faza I $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ Faza II $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	12,8	76	Aspect și consistență de ceară tare, de col. albă, cu nuanță galbuie. Idem. Ceva mai puțin dură Aspect și consist. de ceară tare, de coloare albă. Idem. De coloare albă cu nuanță slab galbuie. Aspect și consist. de ceară tare, de col. galbenă-brună. Idem. Masă vaselin. de coloare albă cu nuanță galbuie. Aspect și consist. de ceară tare, de coloare albă cu nuanță galbuie. Masă vaselin. de coloare albă cu nuanță galbuie. Aspect și consist. de ceară tare.	6,0	54,5
2 Idem	Direct cu $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	13,3	74		7,3	57
3 Astra-Mina	Faza I $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ Faza II $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	11,6	69		3,6	53
4 Idem	Direct cu $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	12,8	71		1,8	50
5 Meotica-Română (A)	Faza I $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$ Faza II $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	5,8	67		2,3	52
6 Idem	Direct cu $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	5,4	67			
7 Astra-Română	Direct cu $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	-10	2,4	50			
8 Idem	Direct cu $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	1,2	57			
9 Unirea (A)	Direct cu $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$	-10	3,7	50			
10 Idem	Direct cu $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	2,1	56			



11	Unirea (B)	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$	-10	8,0	46	Masă vaselină, de coloare albă cu nuanță galbuie.
12	Idem	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	3,0	55	Aspect și consistență de ceară tare.
13	Unirea (C)	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$	-10	4,3	51	Masă vaselină, de coloare albă, cu nuanță galbuie.
14	Idem	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	2,9	54	Aspect și consistență de ceară tare.
15	Unirea (D)	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	1,7	55	Aspect și consistență de ceară tare, de coloare albă.
16	Petrol București	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	8,3	45	Masă vaselinosă, de coloare albă, cu nuanță galbuie.
17	Idem	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	5,3	50	Aspect și consistență de ceară tare, de coloare albă.
18	Steaua-Română (E)	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	10,2	73	Aspect și consistență de ceară tare, de col slab galbuie.
19	Steaua-Română (F)	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	9,7	74	Idem.
20	Unirea	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	4,3	53	Aspect și consistență de ceară tare, de coloare albă, cu nuanță galbuie.
21	Mectică-Rom. (B)	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	8,4	61	Idem.
22	Păcură semi-parafin.	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	1,8	56	Aspect consistentă de ceară.
23	Idem	Direct cu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 20\% \text{C}_6\text{H}_6$	0	1,2	60	După Idem.



hidrocarburi solide în smoale. Dicloretanul cu 10% benzen prezintă însă avantajul față de butanonă fiindcă permite să se lucreze la 0°C în loc de —10°C sau —15°C și să se obțină produse mai compacte decât în cazul când se întrebunțează butanona.

Separarea hidrocarburilor solide din smoale și bitumuri în două faze de lucru, obținând în prima fază mai întâi un produs brut, mai mult sau mai puțin vaselinos, din care, în faza două se separă hidrocarburile solide de cele vaselinoase, prezintă de sigur un mare desavantaj pentru o metodă de lucru, pentru care motiv încercările următoare au fost îndreptate asupra unui procedeu care să permită separarea hidrocarburilor solide din smoale într-o singură fază de lucru. După o serie de încercări, credem să fi găsit în amestecul de dicloretan cu 20% benzen, disolvantul care să îndeplinească toate condițiunile necesare pentru ca această separare să fie cantitativă și să se poată efectua în condiții avantageoase de lucru, întru cât este suficient temperatura de 0° pentru această separare.

Rezultatele acestor încercări sunt consemnate în tabela VI. Tot acolo s-au trecut și rezultatele determinării conținutului în hidrocarburi solide după metoda DIN la aceleași probe de smoală.

Din examinarea acestei tabele se desprind următoarele concluziuni:

1. Încercările dela Nr. 1—6 ne arată că cele două faze de lucru în tratarea uleiului parafinos cu dicloretan (cu sau fără benzen) la 0°C pot fi reunite într-o singură fază, constând în tratarea uleiului parafinos cu dicloretan conținând 20% benzen la 0°C.

Examinând rezultatele din dreptul Nr. 1—6, observăm că lucrând cu dicloretan se obțin pentru procentul de hidrocarburi solide în smoale, valori de 1,6—2 ori mai mari față de cele obținute după metoda DIN. Se mai observă în acelaș timp că punctele de topire ale produselor solide separate cu dicloretan sunt mult mai ridicate decât cele corespunzătoare produselor solide separate după metoda DIN. Astfel în timp ce după



prima metodă punctul de topire e cuprins între 67°C și 76°C, după ultima metodă el e cuprins între 53°C și 57°C. Este evident că hidrocarburile solide, din care sunt constituite aceste produse, separate după cele două procedee, sunt cu totul diferite între ele. În timp ce hidrocarburile solide separate după procedeul cu dicloretan — fără a fi întrebuințat un mijloc care le ar fi putut altera — trebuie considerate ca fiind separate în starea lor naturală în care se găsesc în bitumuri și smoale, cele separate după metoda DIN trebuie considerate ca hidrocarburi de altă natură, derivând din primele în urma unui proces de transformare care a vut loc în timpul distilației uleiului parafinos.

2. Urmărind rezultatele din dreptul probelor de smoală Nr. 7—15, cu un conținut redus în hidrocarburi solide, se observă că rezultatele obținute după metoda cu dicloretan sunt foarte apropiate de cele obținute după metoda DIN. Această constatare s-ar datori faptului că procentul de hidrocarburi solide în uleiul parafinos fiind mai mic, efectul termic de descompunere a acestor hidrocarburi, în timpul distilației uleiului, este mai redus ca în cazul uleiurilor cu un procent mai mare de hidrocarburi solide. Și în cazul acestor probe se observă că punctul de topire al hidrocarburilor solide separate cu dicloretan + 20% benzen este mai ridicat decât acela al hidrocarburilor separate după metoda DIN.

3. Și în cazul probelor de smoală din dreptul Nr. 17—21 se observă că după metoda cu dicloretan + 20% benzen, la 0°C, se obține un procent mult mai mare de hidrocarburi solide, având și un punct de topire mai ridicat, față de valorile corespunzătoare obținute după metoda DIN.

4. Acest procedeu poate fi aplicat și la păcuri (Nr. crt. 22—23). După conținutul de benzen, 10% sau 20%, ce se adaugă la dicloretan, se poate obține conținutul în hidrocarburi solide cu un punct de topire mai jos sau mai ridicat.

5. Aceste încercări ne-au permis să elaborăm o metodă pentru determinarea conținutului de hidrocarburi solide în smoale și bitumuri, descrisă în amănunțime în anexa nr. I.

#### IV. STABILIREA FORMULELOR MEDII ALE AMESTECURILOR DE HIDROCARBURI CE INTRĂ ÎN COMPOZIȚIA PRODUSELOR SOLIDE SEPARATE DIN SMOALE ȘI BITUMURI DUPĂ METODELE INST. GEOLOGIC ȘI DIN

Pentru a ne da seama de natura hidrocarburilor ce intră în compoziția produselor solide separate din bitumuri și smoale după metoda Inst. Geologic și după metoda DIN, care conduc, după cum s'a văzut, la rezultate cu totul diferite între ele, am supus câteva din produsele obținute după cele două metode analizei elementare și determinării greutății moleculare, în vederea stabilirii formulelor medii și a seriilor (valori medii) din care fac parte hidrocarburile ce intră în compoziția acestor produse. În acest scop am ales cinci produse separate după procedeul cu dicloretan + 20% benzen, având puncte de topire diferite: 52°C, 56,5°C 64°C, 69°C și 75,5°C, și două produse separate după metoda DIN, având punctele de topire 51°C și 56°C.

a) *Analiza elementară.* Determinarea procentelor de carbon (%C) și de hidrogen (%H) a fost făcută pe cale macrochimică în sobă electrică Heraeus, luând la analiză între 0,2 și 0,5 g substanță. În tabela VII sunt trecute rezultatele experimentale cât și cele calculate pentru  $\%C + \%H = 100$  (fără pierderi).

Din această tabelă se vede că valorile medii pentru procente de carbon și hidrogen, calculate din rezultatele analizei elementare la cele cinci produse obținute după metoda Inst. Geologic și la cele două produse separate după metoda DIN, sunt următoarele:

	%C	% H	% Pierderi
<b>Produse separate după metoda Inst.</b>			
Geologic . . . . .	85,55	14,19	0,26
Produse separate după metoda DIN .	84,97	14,70	0,33

TABELA VII

*Analiza elementară (%C și %H) a câtorva produse constituite din hidrocarburi solide separate din smoale după metodele Institutului Geologic și DIN*

Nr. crt.	Punct de topire °C	Rezultate experimentale						Rezultate calculate pentru %C + %H = 100			
		C%	H%	Pierderi %	Valori medii			C%	H%	Valori medii	
					C%	H%	Pierderi %	C%	H%	C%	H%
<i>a) Metoda Institutului Geologic</i>											
1	52	85,44	14,17	0,39				85,78	14,22		
		85,51	14,29	0,20	85,47	14,23	0,30	85,68	14,32	85,73	14,27
		85,21	14,33	0,46				85,61	14,39		
2	56,5	85,26	14,41	0,33	85,23	14,37	0,40	85,54	14,46	85,58	14,42
		85,40	14,11	0,49				85,82	14,18		
3	64	85,76	14,14	0,10	85,58	14,12	0,30	85,84	14,16	85,83	14,17
		85,81	14,15	0,04				85,85	14,15		
4	69	85,74	14,03	0,23	85,77	14,09	0,14	85,94	14,06	85,90	14,10
		85,65	14,30	0,05				85,69	14,31		
5	75,5	85,77	13,99	0,24	85,71	14,14	0,15	85,98	14,02	85,83	14,17
<i>b) Metoda DIN</i>											
1	51	84,91	14,63	0,46				85,30	14,70		
		85,19	14,45	0,36	85,05	14,54	0,41	85,50	14,50	85,40	14,60
2	56	84,97	14,74	0,29	—	—	—	85,22	14,78	—	—

Se constată deci că în produsele separate după metoda DIN în timp ce procentul de carbon e cu 0,5% mai mic acela de hidrogen e cu 0,5% mai mare, față de procentelete de carbon și hidrogen în produsele separate după metoda cu dicloretan + 20% benzen.

*b) Greutatea moleculară.* Determinarea greutății moleculare a produselor solide separate după cele două metode s'a făcut cu ajutorul metodei RAST. În această metodă se determină



TABELA VIII

Determinarea greutăților moleculare după metoda Rast a cătorva produse constituite din hidrocarburi solide separate din smoale de petrol

Nr. de ordine	Amestec de camfor cu substanță		Depresiunea $\Delta t$ dintre:		Greutatea molecul. calcul. pe baza:		Variația greutății molecul. pentru $\Delta t = \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	
	Subst. gr	Camfor gr	punct. de topire $\Delta_1$ °C	punctul de crystal. $\Delta_2$ °C	$k=37,240$	$k=39,880$		
a) Produse obținute după metoda DIN								
1. Punct de topire . . . . . $51^{\circ}\text{C}$								
1	0,0133	0,0995	12,0	13,3	415	402	16—17	
2	0,0203	0,1004	17,8	19,8	423	407	10—11	
3	0,0203	0,1004	18,4	19,7	409	409	10—11	
Valori medii . . .					416	406		
Valoarea medie a greutății moleculare . . . . .					411			
2. Punct de topire . . . . . $56^{\circ}\text{C}$								
1	0,1560	0,1005	14,1	14,5	410	427	15	
2	0,1560	0,1005	13,9	14,2	416	436	15	
3	0,0214	0,1007	19,0	18,8	417	418	10—11	
4	0,0214	0,1007	20,3	19,9	421	426	10—11	
Valori medii . . .					416	427		
Valoarea medie a greutății moleculare . . . . .					422			
b) Produse obținute după metoda Inst. Geologic								
1. Punct de topire . . . . . $52^{\circ}\text{C}$								
1	0,0129	0,1300	4,5	4,8	821	825	90	
2	0,0175	0,1006	7,8	8,7	830	797	50	
3	0,0275	0,1006	12,5	13,5	814	808	31	
4	0,0275	0,1006	12,5	14,0	814	779	31	
5	0,0353	0,1001	16,7	17,5	786	804	23	
6	0,0353	0,1001	17,0	18,0	773	781	23	
Valori medii . . .					806	799		
Valoarea medie a greutății moleculare . . . . .					802			



Tabela VIII (urmare)

Nr. de ordine	Amestec de camfor cu substanță		Depresiunea $\Delta t$ dintre:		Greutatea molecul. calcul. pe baza:		Variația greutății molecul. pentru $\Delta t =$ $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$
	Subst. gr	Camfor gr	punct. de topire $\Delta_1^{\circ}\text{C}$	punctul de cristal. $\Delta_2^{\circ}\text{C}$	$k = 37,240$	$k = 39,880$	
2. Punct de topire . . . . .							
1	0,0144	0,1009	8,6	9,4	618	611	34—37
2	0,0144	0,1009	8,5	8,8	625	647	34—37
3	0,0281	0,1004	15,2	16,4	684	681	21
4	0,0281	0,1004	15,0	16,5	695	677	21
5	0,0373	0,0886	25,8	27,5	608	611	11—13
6	0,0373	0,0886	25,1	27,3	625	615	11—13
Valori medii . . .					644	640	
Valoarea medie a greutății moleculare . . . . .					642		
3. Punct de topire . . . . .							
1	0,0275	0,1019	13,5	14,5	745	742	27
2	0,0364	0,0922	20,5	21,8	717	722	17
3	0,0364	0,0922	20,5	22,0	717	716	17
Valori medii . . .					726	727	
Valoarea medie a greutății moleculare . . . . .					726		
4. Punct de topire . . . . .							
1	0,0194	0,1081	10,0	10,3	668	695	31—33
2	0,0194	0,1081	10,2	10,1	655	709	31—33
3	0,0265	0,1007	15,2	16,1	645	652	21
4	0,0265	0,1007	14,5	15,3	675	686	21
5	0,0356	0,1012	19,0	20,5	672	684	17
6	0,0356	0,1012	19,3	20,3	679	688	17
Valori medii . . .					666	686	
Valoarea medie a greutății moleculare . . . . .					676		
5. Punct de topire . . . . .							
1	0,0201	0,0943	10,5	12,0	756	708	33
2	0,0198	0,0928	10,9	12,2	729	698	33
3	0,0198	0,0928	10,6	12,0	750	709	33
4	0,0314	0,1001	15,2	17,2	769	727	23
5	0,0314	0,1001	15,0	16,8	779	745	23
6	0,0409	0,1213	17,8	19,5	705	690	20
7	0,0409	0,1213	17,1	18,9	734	712	20
Valori medii . . .					746	713	
Valoarea medie a greutății moleculare . . . . .					730		

2\*



depresiunea punctului de topire al camforului, în care s'a disolvat o cantitate de substanță a cărei greutate moleculară vom s'o cunoaștem.

Din formula: Greut. molecul. =  $k \times \frac{\text{gr subst.}}{\text{gr camfor}} \times \frac{I}{\Delta t}$ , în care  $k$  este o constantă, iar  $\Delta t$  depresiunea punctului de topire, sau a punctului de cristalizare, se determină greutatea moleculară.

In anexa Nr. II descriem în amănunțime modul nostru de lucru în aplicarea acestei metode la determinarea greutății moleculare la cele cinci produse separate după noua metodă și la două produse separate după metoda DIN.

La determinarea greutății moleculare ne-am folosit de depresiunea punctului de topire cât și de depresiunea punctului de cristalizare a camforului în care s'a disolvat substanța, luând pentru  $k$  valorile determinate experimental pentru aceste două posibilități de lucru și anume:  $k = 37.240$ , în cazul că s'a considerat depresiunea punctului de topire, și  $k = 39.880$ , în cazul că s'a luat în considerare depresiunea punctului de cristalizare.

Cu fiecare probă s'au făcut mai multe determinări, variind concentrația soluției de substanță în camfor astfel ca depresiunea punctului de topire și a celui de cristalizare să varieze între 5 și 20 °C. Greutatea moleculară s'a calculat înlocuind în formula de mai sus pe  $k$  prin una din cele două valori, după cum s'a considerat depresiunea punctului de topire sau a celui de cristalizare.

In tabela VIII dăm valorile constantelor din formula de mai sus, cu ajutorul căreia am calculat greutățile moleculare ale produselor examineate.

Pentru o comparație mai ușoară a valorilor greutății moleculare la cele cinci produse solide obținute după metoda Inst. Geologic și la cele două produse obținute după metoda DIN am întocmit tabela IX.

Din aceste rezultate se vede că hidrocarburile ce constituiesc produsele solide separate din smoale și bitumuri după

metoda Inst. Geologic au o greutate moleculară mult mai mare decât produsele având aprox. același punct de topire, separate după metoda DIN.

TABELA IX

*Greutățile moleculare ale câtorva produse constituite din hidrocarburi solide separate din smoală după metodele Inst. Geologic și DIN*

Nr. crt	Metoda de separare	Punctul de topire °C	Greutatea moleculară
1	Institutul Geologic . . . . .	52	802
2	" " . . . . .	56,5	642
3	" " . . . . .	64	726
4	" " . . . . .	69	676
5	" " . . . . .	75,5	730
1	DIN . . . . .	51	411
2	" . . . . .	56	422

## V. FORMULELE ȘI SERIILE (VALORI MEDII) ALE HIDROCARBURILOR CE INTRĂ ÎN COMPOZIȚIA PRODUSELOR SOLIDE SEPARATE DIN SMOALE ȘI BITUMURI DUPĂ METODELE INST. GEOLOGIC ȘI DIN

Intru că în produsele solide separate din smoale și bitumuri nu avem de a face cu hidrocarburi izolate, ci cu amestecuri de hidrocarburi, este evident că formulele stabilite pentru compoziția chimică și seriile de hidrocarburi ce intră în compoziția produselor examinate trebuie considerate ca valori medii ale acestor constante.

La stabilirea lor ne-am servit de valorile medii pentru procente de carbon și hidrogen obținute din analiza elementară, și de greutățile moleculare determinate după metoda RAST. Valorile formulelor medii stabilite sunt trecute în tabela X.

Din examinarea formulelor chimice trecute în această tabelă se vede că în compunerea produselor separate din smoale



## TABELA X

*Formulele chimice și seriile de hidrocarburi (val. medii) pentru câteva produse constituite din hidrocarburi solide separate din smoale, după metodele Inst. Geologic și DIN*

Nr. crt.	Metoda de separare	Punct. de topire °C	Formula chimică (Val. medii)	Seria de hidrocarburi (Val. medii)
1	Institutul Geologic . . .	52	C <sub>57,31</sub> H <sub>114,45</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n-0,17</sub>
2	" " . . .	56,5	C <sub>45,80</sub> H <sub>92,60</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>
3	" " . . .	64	C <sub>51,93</sub> H <sub>102,80</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n-1,06</sub>
4	" " . . .	69	C <sub>48,37</sub> H <sub>95,40</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n-1,30</sub>
5	" " . . .	75,5	C <sub>52,20</sub> H <sub>103,40</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub>
1	DIN . . . . .	51	C <sub>29,24</sub> H <sub>59,99</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1,5</sub>
2	"	56	C <sub>29,97</sub> H <sub>62,40</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2,46</sub>

și bitumuri cu dicloretan + 20% benzen intră hidrocarburi cu un număr mare de atomi de carbon, valorile medii fiind cuprinse între 46 și 57 atomi de carbon, pe când în cele separate după metoda DIN numărul atomilor de carbon este mult mai mic, valorile medii fiind de 29 și 30 atomi.

## TABELA XI

*Formule și serii de hidrocarburi (valori medii) pentru cinci cerezine separate după metoda Inst. Geologic*

Nr. crt.	Punctul de topire °C	Formula medie	Seria medie de hidrocarburi
1	52 . . . . .	C <sub>57</sub> H <sub>114</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>
2	56,5 . . . . .	C <sub>46</sub> H <sub>93</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>
3	64 . . . . .	C <sub>52</sub> H <sub>103</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub>
4	69 . . . . .	C <sub>48</sub> H <sub>95</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub>
5	75,5 . . . . .	C <sub>52</sub> H <sub>103</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub>

Se mai observă, în acelaș timp, că hidrocarburile din care sunt constituite primele produse corespund cu multă aproxi-



mație la formulele medii și seriile medii de hidrocarburi indicate în tabela XI.

In acelaș timp hidrocarburile din care sunt constituite produsele separate după metoda DIN corespund la următoarele formule și serii (valori medii). (Tabela XII).

TABELA XII

*Formule și serii de hidrocarburi (val. medii) pentru două produse constituuite din hidrocarburi solide separate din smoale după metoda DIN*

Nr.	Punctul de topire	Formula medie	Seria medie de hidrocarburi
1	51°C . . . . .	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>
2	56°C . . . . .	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>

Reiese din aceste date că produsele solide separate din smoale și bitumuri după metoda Inst. Geologic sunt constituite din hidrocarburi monociclice saturate (naftene) corespunzând la seria C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (produsul Nr. 1) sau din amestecuri din aceste hidrocarburi cu naftene biciclice din seria C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>, rezultând pentru aceste amestecuri formule, cum sunt cele calculate pentru probele Nr. 3—5, ce corespund la seria medie C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>. În cazul produsului Nr. 2, se pare că el este constituit dintr'un amestec de hidrocarburi naftenice C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> și hidrocarburi parafinice, cu greutate moleculară mai mică, din seria C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>.

Greutatea moleculară foarte mare a hidrocarburilor ce intră în compoziția produselor separate după această metodă ne arată că în constituția moleculelor acestor hidrocarburi, pe lângă ciclul naftenic, trebuie să se mai găsească și catene de hidrocarburi parafinice, cu un număr mare de atomi de carbon legate de ciclul naftenic. Hidrocarburile ce intră în compoziția acestor produse sunt așa dar ciclo-parafine superioare.

In compoziția produselor separate după metoda DIN ar intra, după cum se vede, numai hidrocarburi parafinice C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>.



Faptul că din aceleasi smoale se obțin, în cazul primei metode produse constituite din cicloparafine  $C_nH_{2n}$ , sau din amestecuri de cicloparafine din seriile  $C_nH_{2n}$  și  $C_{n+2}H_{2n+2}$ , caracterizate prin greutăți moleculare foarte mari, pe când în cazul metodei DIN rezultă produse constituite din hidrocarburi parafinice  $C_nH_{2n+2}$  având greutăți moleculare mult mai mici, nu poate fi explicat decât dacă admitem că în timpul distilației, la temperatură înaltă și sub presiunea ordinată, are loc o distrugere parțială a moleculelor cicloparafinelor, cu ruperea ciclului naftenic și pierderea în parte a catenelor parafinice, urmată de o regrupare a restului din moleculele hidrocarburilor în hidrocarburi parafinice  $C_nH_{2n+2}$  cu greutate moleculară mai mică.

In acest mod s'ar explica și prezența parafinelor în produsul Nr. 2, cu punctul de topire  $56,5^{\circ}\text{C}$ , care pare să fie constituit dintr'un amestec din cicloparafine din seria  $C_nH_{2n}$  cu hidrocarburi din seria  $C_{n+2}H_{2n+2}$ . Prezența acestor hidrocarburi în produsul Nr. 2 și lipsa lor în celealte produse separate după aceeași metodă s'ar explica prin diferența de calitate a probelor de smoală din care au fost separate aceste produse. E posibil ca o distilație făcută în condiții mai brutale să conducă în unele cazuri, cum ar fi în cazul de față în proba de smoală din care s'a separat produsul Nr. 2, la formarea de parafine, care să fie încorporate în smoală, chiar în timpul fabricației.

Intre punctele de topire și greutatea moleculară a produselor solide separate cu dicloretan nu există nici o legătură, după cum se poate vedea în următoarele date:

Greutatea moleculară . . .	642	676	726	730	802
Punctul de topire ( $^{\circ}\text{C}$ ) . . .	56,5	69	64	75,5	52

Se știe că în compoziția cerii de petrol, pe lângă hidrocarburi normale din seria  $C_nH_{2n+2}$ , cu puncte de topire ridicate, mergând până aproape de  $100^{\circ}\text{C}$ , se mai găsesc și ciclo-parafine, constituite dintr'un ciclu naftenic de care sunt legate catene de hidrocarburi parafinice normale superioare. Astfel



de hidrocarburi ar intra după I. IRIMESCU<sup>1)</sup>, în compoziția cerii de petrol, ca de exemplu în ceară moale de petrol izolată din păcura de Bucșani. În această ceară d-sa a adus dovezi pentru prezența, pe lângă alte hidrocarburi, a două ciclo-parafine, având un ciclu naftenic compus din 5 sau 6 atomi de carbon, de care sunt legate catene de hidrocarburi parafinice normale, într'un caz formate din 28 atomi de carbon, în altul din 45 atomi de carbon.

Dacă în cazul celor cinci produse, având greutatea moleculară între 640 și 730 și punctul de topire între 56°C și 76°C, separate după metoda cu dicloretan, trebuie să admitem prezența de catene de hidrocarburi parafinice normale însumând un număr de atomi de carbon între 40 și 47 în moleculele ciclo-parafinelor ce intră în compoziția acestor produse, în cazul produsului având greutatea moleculară de 800 și punctul de topire numai de 52°C, structura moleculară a hidrocarburilor din care este constituit acest produs trebuie să fie deosebită. Acest punct de topire, atât de scoborît, nu nici putem explica decât admîndînd în constituția acestor ciclo-parafine prezența uneia sau, mai probabil, a mai multor catene de isoparafine, însumând un număr de 51—52 atomi de carbon, întru cât se știe că punctul de topire al isoparafinelor e mult mai scoborît decât cel al parafinelor normale cu același număr de atomi de carbon<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> IRIMESCU I. Contribuționi la cunoașterea compoziției hidrocarburilor solide din petrol. *Teză de doctorat*. (1938).

<sup>2)</sup> Cităm:

Formuila brută	Parafine normale	Punctul de topire	Isoparafine	Punctul de topire
Eicosan . . .	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	36,°C	2.6.11.15. Tetrametilhexadecan . . . .	Lichid
Heneikosan .	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	40,5°C	8. Hexipentadecan . . . .	„
Triakontan .	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	66°	2.6.10.15.19.23. Hexametyltetraekosan . . . .	„
Dotetrakontan	C <sub>42</sub> H <sub>86</sub>	83°C	6. Octadeciltetrakosan	57°C
Tetrakontan	C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	86,4°C	8. Octadecilhexakosan	64°C

Pentru același motiv trebuie să admitem și în produsul având punctul de topire  $64^{\circ}\text{C}$ , și aceeași greutate moleculară de apr. 730 ca a produsului având punctul de topire mult mai ridicat de  $75,5^{\circ}\text{C}$ , prezența unui însemnat procent de ciclo-isoparafine superioare.

Cât privește hidrocarburile ce intervin în compoziția produselor separate după metoda DIN, observăm că ele au puncte de topire mult mai joase decât cele ce ar corespunde parafinelor normale, având aceeași greutate moleculară. Si în cazul acestor produse trebuie să admitem prezența isoparafinelor, în cantități însemnante care ar explica punctele de topire joase găsite pentru aceste produse.

Regretăm că din cauza cantităților reduse de substanță nu am putut aprofunda studiul constituției chimice a hidrocarburilor solide separate din probele de smoală ce ne-au stat la dispoziție. Din rezultatele prezentate în această lucrare, reiese totuși, în mod evident, diferența mare ce există între proprietățile hidrocarburilor solide separate după metoda DIN și metoda propusă de noi, cu ajutorul căreia se poate determina cantitativ și separa aceste hidrocarburi, în starea naturală în care ele se găsesc în smoale și bitumuri.

## VI. CONCLUZIUNI

Cu ajutorul unei masse active compusă din 60% pământ activ și 40% cărbune activ, ca mijloc de reținere a răsinilor și substanțelor asfaltoase din smoale și bitumuri, și a unui disolvant selectiv constituit din dicloretan + 20% benzen, ca mijloc de separare a hidrocarburilor solide din uleiul parafinos, rezultat dela extracția cu benzina normală a amestecului de substanță + masă activă, am reușit să punem la punct o metodă pentru determinarea hidrocarburilor solide în smoale și bitumuri.

Față de metoda DIN întrebunțată până în prezent pentru determinarea parafinei în bitumuri, metoda propusă de noi prezintă următoarele avantaje evidente:



a) Necesită operațiuni de lucru mult mai simple și permite să se obțină rezultatele într'un timp incomparabil mai scurt.

b) La separarea hidrocarburilor solide nu întrebuițează distilația, care are drept consecință o distrugere parțială a acestor hidrocarburi și o transformare, mai mult sau mai puțin înaintată, a restului de hidrocarburi în hidrocarburi de natură diferită de aceea în care ele se găsesc în smoale și bitumuri.

Produsele solide separate cu ajutorul novei metode au aspectul și consistența cerurilor de petrol separate pe cale naturală din țieșii. Întrucât hidrocarburile solide din aceste ceruri constituiesc produsul industrial denumit cerezină, această metodă permite de fapt să se determine conținutul în cerezină din smoale și bitumuri. Ea poate fi aplicată și la analiza ozocheritei precum și la determinarea procentului de hidrocarburi solide constituind parafina în păcuri parafinoase și semiparafinoase.

c) Comparativ cu metoda DIN, se obțin procente mult mai mari de hidrocarburi solide, având puncte de topire mult mai mari și greutăți moleculare de 1,6—2 ori mai mari.

In cazul acestei metode, hidrocarburile separate par a fi constituite în majoritate din ciclo-parafine superioare din seria  $C_nH_{2n}$  sau din amestecuri de cicloparafine superioare din serile  $C_nH_{2n}$  și  $C_nH_{2n-2}$ , având în moleculele lor pe lângă ciclul naftenic și lungi catene de parafine normale. In cazul produselor cu punctul de topire foarte scoborât și greutate moleculară foarte mare, cum e cazul produsului având greutatea moleculară 800 și punctul de topire  $50^{\circ}C$ , trebuie să admitem prezența unor catene de isoparafine superioare, însumând 51—52 atomi de carbon, legate de ciclul naftenic.

In cazul metodei DIN, hidrocarburile solide par a fi constituite în majoritate din isoparafine superioare, însumând în cazul produselor examinate de noi un număr de 29—30 atomi de carbon.





Institutul Geologic al României

## VII. NOUVELLE MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN HYDROCARBURES SOLIDES (CÉRÉSINE) DES BRAIS DE PÉTROLE, RÉSIDUS PARAFFINEUX, CIRES DE PÉTROLE, OZOKÉRITE, ETC.

(RÉSUMÉ)

PAR

E. CASIMIR en collaboration avec M-lle FL. RIZU  
et A. BRILL

Nous avons décrit dans ce travail une nouvelle méthode de déterminer la teneur en hydrocarbures solides des brais de pétrole, résidus paraffineux, cire de pétrole, etc. Le principe de cette méthode consiste dans l'extraction des hydrocarbures solides par des procédés physiques et sans faire usage d'opérations de raffinage à l'acide sulfurique, ou de distillation, comme dans la méthode DIN, utilisée pour déterminer le pourcent de paraffine des bitumes asphaltiques.

La méthode que nous proposons comprend les opérations suivantes:

1. On traite la substance, 3—5 g, dont nous voulons déterminer le pourcent en hydrocarbures solides, dans une capsule avec de 4 à 6 fois cette quantité d'un mélange constitué par 60% de terre à foulon activée et 40% de charbon actif. Aussi bien la terre que le charbon doivent être de meilleure qualité en ce qui regarde leur pouvoir adsorbant.

Afin que le mélange soit aussi homogène que possible, on traite le mélange: substance + masse adsorbante avec 20% d'essence normale; on mélange intimement le tout, puis on le maintient dans une étuve à 100° C pendant 15 min., pour évaporer l'essence. Ensuite, on brasse à l'aide d'une cuillère le



mélange jusqu'à en obtenir une masse homogène. Cette masse est mise dans une cartouche à extraction et on la soumet à l'extraction à essence normale durant 12 heures. On filtre à froid la solution d'huile dans l'essence, on évapore l'essence et on détermine dans le résidu obtenu les hydrocarbures solides, à 0°C, à l'aide d'un mélange de solvants constitué par 80% de dichloréthane + 20% de benzène. Dans ce but, on dissout à chaud le résidu obtenu par l'évaporation de l'essence dans 20 cmc de ce mélange de solvants; puis, on refroidit graduellement depuis la température de la chambre jusqu'à 0°C dans de la glace, en maintenant la solution à cette température pendant une heure. On filtre quantitativement par un entonnoir de porcelaine, dans lequel la température peut se maintenir tout le temps à 0°C. On lave ensuite le ballon et le produit déposé sur le filtre avec environ 5 cmc du même mélange de solvants, refroidi à 0°C. Enfin on dissout à chaud dans le benzène, on évapore et on pèse.

Les résines et les substances asphaltiques retenues par la masse adsorbante dans la cartouche de l'appareil GRAEFE peuvent être facilement extraites à l'aide d'un mélange de 2/3 benzène + 1/3 alcool absolu, à chaud.

Notre méthode présente sur la méthode DIN, utilisée jusqu'à présent pour déterminer la paraffine des brais et des bitumes les avantages évidents que voici:

a) Elle nécessite des opérations de travail bien plus simples, et permet d'obtenir des résultats dans un temps bien plus court.

b) Elle n'utilise pas, dans la séparation des hydrocarbures solides, la distillation qui entraîne comme suite une destruction partielle de ces hydrocarbures et une transformation plus ou moins avancée du reste de ceux-ci en hydrocarbures de nature différente de celle des hydrocarbures qui se trouvent en état naturel dans les brais et les bitumes.

Les produits solides séparés d'après la nouvelle méthode présentent l'aspect et la consistance des cires de pétrole, séparées par voie naturelle de pétroles bruts. Étant donné que les hydrocarbures solides de ces cires constituent ensemble le



produit industriel appelé cérésine, cette méthode permet en d'autres mots de déterminer la teneur en cérésine des brais et des bitumes. Elle peut être appliquée tout aussi bien à l'analyse des cires de pétroles, de l'ozokérite, etc.

c) Comparativement à la méthode DIN, on obtient par la méthode à dichloréthane des pourcents bien plus élevés de cérésine ayant en même temps des points de fusion beaucoup plus hauts et des poids moléculaires de 1,6—2 plus grands (voir tableau I).

Dans notre méthode, les hydrocarbures séparés semblent constitués en majorité par des cyclo-paraffines supérieures de la série  $C_nH_{2n}$ , ou de mélanges de cyclo-paraffines des séries  $C_nH_{2n}$  et  $C_{n+2}H_{2n+2}$  ayant dans leurs molécules, à côté du cycle naphténique, de longues chaînes de paraffines normales. Au cas des produits à points de fusion très bas et à poids moléculaires très grands — comme c'est le cas du produit qui offre un poids moléculaire de 800 et le point de fusion de 50°C — il faut admettre la présence de chaînes d'isoparaffines supérieures, caractérisées par un nombre de 51—52 atomes de carbone, reliées au cycle naphténique.

Dans le cas de la méthode DIN, les hydrocarbures solides semblent formés en majorité par des isoparaffines supérieures présentant, dans les produits que nous avons examinés, un nombre de 29—30 atomes de carbone.

Le tableau VII contient les résultats de l'analyse élémentaire des produits séparés selon les deux méthodes: celle à dichloréthane et la méthode DIN.

Dans les tableaux IX-XI nous donnons les poids moléculaires (tableau IX), les valeurs moyennes pour les formules chimiques et les séries d'hydrocarbures (tableau X) ainsi que ces valeurs corrigées pour des nombres entiers d'atomes de C et H (tableau XI) de ces produits.

*Travail exécuté dans le Laboratoire de Chimie  
de l'Institut Géologique*





Institutul Geologic al României

## *ANEXA I*

### **DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE CEREZINĂ IN SMOALE ȘI BITUMURI DUPĂ METODA INSTITU- TULUI GEOLOGIC**

In această metodă pentru determinarea hidrocarburilor solide — respectiv a cerezinei — din smoale și bitumuri, pe care o aplicăm de mai multă vreme în Laboratorul de Chimie din Institutul Geologic, deosebim două părți: *extragerea uleiului parafinos rafinat și separarea cantitativă a hidrocarburilor solide din acest ulei.*

a) *Extragerea uleiului parafinos rafinat.* Se tratează proba de bitum sau smoală într'o capsulă cu de 3—6 ori cantitatea de mediu adsorbant constituit din 60% pământ decolorant și 40% cărbune activ <sup>1)</sup>). Acest mediu activ are proprietatea de a reține în totalitate substanțele asfaltoase și răsinile din bitum. Forța de reținere este atât de mare, încât ele rămân adsorbite de această massă în tot timpul extracției cu benzina normală, care după 12 ore de extracție se colorează numai slab galben ca lămâia.

Cantitatea de amestec adsorbant depinde atât de natura substanței cât și de proprietățile celor doi compoziți, care intră în alcătuirea mediului adsorbant. Cu « Sondafin » și cărbune activ « Kahlbaum », în cazul smoalelor bogate în cerezină (peste 3%) este suficientă o cantitate de 3 până la 4 părți amestec adsorbant pentru 1 parte smoală, în cazul bitumurilor

<sup>1)</sup> *Notă.* — În încercările noastre am întrebuințat pământul activ « Sondafin » și cărbunele activ « Kahlbaum ».

cu un conținut mai mic în cerezină, dar în schimb mai bogate în substanțe asfaltoase, cantitatea de amestec adsorbant trebuie urcată până la 6 părți pentru 1 parte bitum.

Modul de lucru este următorul: se cântărește într-o capsulă de fier smălțuită, având un diam. de cca. 20 cm, între 3—5 g substanță, cantitatea depinzând de proporția de amestec adsorbant ce trebuie să punem. Cantitatea totală de substanță + amestec adsorbant trebuie să fie de 20 g pentru a încăpea într'un patron de extracție marca Schleicher & Schüll No. 603. Se menține capsula cu conținutul ei timp de 10 minute la 100°C. Se scoate apoi din etuvă și se adaugă puțin câte puțin 20 cmc de benzină normală pentru a se aduce substanța în soluție. Se freacă cu o lingură, amestecând bine, astfel ca amestecul dintre pământ și substanță să fie perfect omogen și cât mai intim posibil. În urmă se introduce capsula în etuvă la 100°C, unde se menține timp de 1/2 oră pentru evaporarea benzinei. Pulberea fină rezultată, de coloare brună, se trece cantitativ în patronul de extracție, se acoperă cu vată și se introduce în suportul din interiorul aparatului de extracție Graefe. Acest suport constă dintr'un inel de sticlă susținut de patru piciorușe, care se reazimă pe fundul balonului aparatului de extracție.

În balon, forma Erlenmeyer, se pun 100 cmc benzină normală și se lasă aparatul în funcțiune, la temperatura de fierbere a benzinei, pe o baie electrică, timp de 12 ore. În cazul că soluția prezintă urme de pământ sau de cărbune se filtrează la cald, prin hârtie de filtru cu bandă albă, într'un mic balon de distilație. Dacă însă soluția e limpede, se pune la balonul Erlenmeyer al aparatului de extracție un tub de racordare prevăzut cu două dopuri, cu ajutorul căruia se face legătura la un refrigerent. Se distilă benzina iar reziduul din balon se trece cantitativ, ajutându-ne cu câțiva cmc de benzen, într'un balon Erlenmeyer de cca. 50 cmc. După ce se ține câțiva timp pe baia de apă, se menține 10 minute în etuvă la 100°C, se cântărește și apoi se trece la separarea hidrocarburilor solide constituind cerezina.



b) *Separarea hidrocarburilor solide din uleiul parafinos.* Se disolvă prin slabă încălzire pe baia de apă reziduul uleios în 20 cmc dintr'un amestec constituit din 80% diclorură de etan ( $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) și 20% benzen. Se răcește treptat, pentru ca hidrocarburile solide care se separă pe măsură ce temperatura scade să nu înglobeze și uleiuri, dela temperatura camerii și până la  $0^\circ\text{C}$ , menținându-se la această temperatură, cu ajutorul unei băi de ghiată, timp de o oră. În același timp se răcește într'o eprubetă menținută în ghiată, un amestec de diclorură de etan și benzen de aceeași compoziție pentru spălarea cerezinei de pe filtru.

Filtrarea se face printr'o pâlnie cilindrică de porțelan constituită dintr'un cilindru având un diam. de 30 mm înconjurat de un manșon (diam. = 12 cm). Fundul cilindrului este găurit și peste el se pune o hârtie de filtru cu dungă albă. Spațiul între cilindru și manșon se umple cu ghiată, asigurând astfel temperatura de  $0^\circ\text{C}$  în timpul filtrării. Filtrarea se ajută cu trompa și la urmă depozitul de pe filtru se spală cu 4—6 cmc din amestecul de dicloretan + 20% benzen răcit la  $0^\circ\text{C}$ . După filtrare se trece cantitativ cerezina de pe filtru într'o capsulă tarată, servindu-ne drept disolvant de benzen cald.

Se evaporă benzenul pe baia de apă la  $50$ — $60^\circ\text{C}$ , apoi se menține în etuvă la  $105^\circ\text{C}$  timp de 10 minute. După răcire se cântărește și se raportează rezultatul obținut la 100 g de substanță.

Cerezinei obținute i se determină punctul de topire prin rotirea unui termometru cu rezervorul de mercur sferic sau cilindric de dimensiuni cât mai mici (diam. = 5 mm, lung 10 mm) cu ajutorul căruia să ia puțină substanță din capsulă, atât ca în stare topită picătura de cerezină să nu cadă de pe rezervorul termometrului. Se încălzește termometrul, ținând rezervorul de mercur deasupra unei mici flăcări, rotindu-l încet, până ce temperatura a trecut cu cca.  $20^\circ$  deasupra punctului de topire. Se lasă apoi să se răcească încet, rotindu-l continuu și se citește temperatura la care cerezina s'a prins în stare congelată de peretele rezervorului termometrului.

Pentru ca scăderea temperaturii să nu aibă loc prea brusc, se introduce rezervorul termometrului în mijlocul unui balon Erlenmeyer ținut cu mâna stângă sau prins de cleștele dela un stativ, în timp ce cu mâna dreaptă se rotește continuu și în același sens termometrul.

Rezultatul unei determinări de cerezină în smoale și bituduri după această metodă poate fi obținută după 30 ore. În cazul că extractia poate fi făcută peste noapte, rezultatul poate fi obținut a doua zi la ora 13, presupunând că lucrul a început la ora 8 dimineață. După metoda DIN rezultatul nu poate fi obținut decât cel mai de vreme, a treia zi.

Această metodă poate fi aplicată cu rezultate tot atât de bune și la analiza cerurilor de petrol precum și a ozokeritei.



## ANEXA II

### DETERMINAREA GREUTĂȚII MOLECULARE A UNEI SUBSTANȚE ORGANICE DUPĂ METODA RAST<sup>1)</sup>

Principiul acestei metode constă în măsurarea depresiunii punctului de topire sau a celui de cristalizare a camforului în care s'a disolvat o cantitate cunoscută dintr'o substanță a cărei greutate moleculară trebuie determinată.

Formula de care ne servim este aceeași ca și în cazul determinării greutății moleculare prin metoda crioscopică:

$$(Formulă 1). \text{Greut. molecul.} = k \times \frac{\text{gr substanță}}{\text{gr camfor} \times \Delta t}$$

în care  $k$  este o constantă, iar  $\Delta t$  este depresiunea punctului de topire sau a punctului de cristalizare. Din determinările noastre (vezi anexa III), valoarea constantei  $k$  în primul caz este = 37.240, iar în cazul determinării punctului de cristalizare  $k = 39.880$ . În literatură (L. GATTERMANN: *Die Praxis des organischen Chemikers* (XXI), pag. 76; HOLDE: *Kohlenwasserstofföle* (VII, pag. 99), se dă pentru  $k$ , în cazul determinării punctului de topire, valoarea 40.000).

Avantajul metodei RAST față de metoda crioscopică după BECKMANN constă în următoarele: 1) marea putere de solubilizare a camforului, mărită și prin faptul că determinarea punctului de topire sau a celui de cristalizare a amestecului: camfor + substanță are loc la o temperatură ridicată, între 150°C și 170°C (punctul de topire al camforului pur determinat de noi

<sup>1)</sup> K. RAST, *Berichte d. d. chem. Ges.* (1922), p. 1051 și 3727.

H. I. WATERMANN, I. PERQUIN and H. A. von WESTEN, *Journ. of Petr. Technol.* (1928), p. 318.



fiind  $178,5^{\circ}\text{C}$ , iar cel de cristalizare  $177,5^{\circ}\text{C}$ ; 2) se poate lucra cu cantități foarte mici: 0,1 g camfor și 0,01—0,04 substanță; 3) din cauza depresiunii foarte mari a punctului de topire sau a celui de cristalizare se poate lucra cu un termometru obișnuit gradat numai în  $1/2^{\circ}$ , pentru determinări mai exacte fiind nevoie de un termometru gradat în  $1/4^{\circ}$ ; 4) instalație foarte simplă necesitând numai o eprubetă Thiele întrebucințată la determinarea punctului de topire la substanțe organice, un termometru și un regulator de precizie pentru obținerea unei flăcări de mărime voită și constantă la becul de gaz.

#### MODUL DE LUCRU

a) *Prepararea amestecului camfor + substanță*. Se cântărește la balanță de precizie într-o eprubetă din sticlă de Iena, având următoarele dimensiuni: lungime 8 cm, diam. interior 7—8 mm și grosimea peretelui 1 mm, substanță, apoi peste substanță camforul. În cazul că substanța este sub formă de pulbere ea se introduce în eprubetă printre o mică pâlnie al cărei tub se termină aproape de fundul eprubetei, iar dacă substanța are consistența unei ceri, ea se introduce în porțiuni mici cu ajutorul unei sârme de aluminiu, până în fundul eprubetei, fără să se atingă peretele interior al eprubetei în partea sa superioară. După ce s'a cântărit substanța, se trece la cântărirea camforului, introducând în eprubetă cu ajutorul unei pinsete bucățele de camfor până la obținerea greutății dorite.

Cantitățile de substanță și de camfor ce se cântăresc depend bine înțeles de greutatea moleculară a substanței și de mărimea depresiunii punctului de topire al camforului. Este bine să se facă trei amestecuri deosebite aşa că această depresiune să fie cuprinsă între  $10^{\circ}$  și  $25^{\circ}$ , de ex.  $10^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$  și  $20^{\circ}$ . La cântărirea camforului se va observa să nu rămână pe peretele interior al eprubetei, în porțiunea sa superioară, cristale de camfor.

În timpul operației de cântărire, eprubeta se așează pe planul balanței pe un mic suport de sârmă.



După ce s'a cântărit amestecul de camfor și de substanță se închide la suflător capătul eprubetei, menținând cât mai departe flacăra de porțiunea unde se găsește amestecul de camfor + substanță. Cu aceeași eprubetă se pot face 3—4 amestecuri. Eprubeta se va curăța în prealabil cu benzen, apoi cu acid sulfuric și bicromat de potasiu, la urmă cu apă și apoi se va usca.

Pentru a se obține un amestec omogen între camfor și substanță se va topi acest amestec în etuvă la  $170^{\circ}$ — $180^{\circ}\text{C}$ . În acest scop, se încălzește în prealabil etuva la această temperatură și în urmă se introduce eprubeta, izolată pe porțiune deasupra părții dela fund, unde se găsește amestecul de camfor + substanță, printr'un manșon format din dopuri găurite, aşa cum este arătat în fig. 1.

După ce amestecul de camfor + substanță s'a topit complet și peretele eprubetei s'a încălzit la  $170^{\circ}$ — $180^{\circ}\text{C}$ , ceea ce se obține după cca. 15 minute, se apucă dopul dela mijloc cu un clește de creuzete și menținând eprubeta în interiorul etuvei se înclină într'o parte și alta de mai multe ori, cu scopul de a se obține un amestec omogen între cele două substanțe în stare topită. În urmă se întrarupe curentul la etuvă și se lasă eprubeta să se răcească în interiorul etuvei. Acoperirea eprubetei prin dopuri are drept efect că în timpul răciri toată massa lichidă se depune aproape în întregime pe fundul eprubetei, evitându-se astfel o variație în compoziția procentuală a amestecului, ce ar putea surveni prin sublimarea unei părți de camfor, foarte volatil, la răcire, pe peretele eprubetei.

La scoaterea eprubetei din manșonul de dopuri, în cazul că se mai constată urme de substanță depusă pe peretele eprubetei d'asupra păturii de jos solidificată, se pot deplasa spre fundul eprubetei acele urme de substanță cu ajutorul unei sârme de fier înroșită și rotunjită după diam. eprubetei. Pe

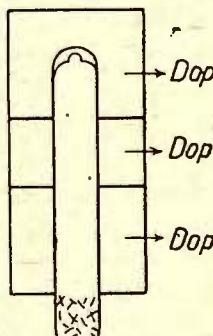


Fig. 1

măsură ce se deplasează inelul de substanță se va deplasa ochiul sărmei încălzite până ce reușim a aduce acel inel în dreptul massei topite din fundul eprubetei. Această operație se mai poate face și cu ajutorul unei mici flăcări încălzind eprubeta în porțiunea unde se găsesc urmele de substanță care trebuie deplasate spre fund, ținând în acest timp fundul eprubetei învelită într'un manșon de hârtie de filtru, care din timp în timp se udă cu apă rece.

Pentru scoaterea substanței din interiorul eprubetei se va proceda astfel: se crestează un inel la capătul eprubetei, care se desprinde de restul eprubetei cu ajutorul unei sărme de fier înroșite. Cu ajutorul unei spatule confecționată din sărmă de aramă de cca. 3 mm diam, având capătul largit și rotund, potrivit după fundul eprubetei, se scoate afară toată substanța din interiorul eprubetei și se culege într'un mojar de agat. Aci se amestecă bine substanța, fie cu pistilul de șgat, fie cu spatula din sărma de aramă, pentru a se obține o masă de compoziție omogenă. În cazul că nu se procedează imediat la determinarea punctelor de fuziune și de cristalizare, substanța se păstrează într'o mică fiolă cu dop șlefuit.

b) *Umplerea tubulelui cu substanță.* La determinarea punctelor de fuziune și de cristalizare se va întrebuiuța mici tubulete făcute din sticlă foarte subțire având lungimea de 3 cm; diam. interior 1,5 până la max. 2 mm, de preferat cât mai aproape de 1,5 mm, având grosimea peretelui de 0,3—0,4 mm. Aceste tubulete vor avea unul din capete închise în formă perfect semisferică având grosimea peretelui dela fund cât mai apropiată de aceea a peretelui tubului.

Aceste tubulete vor fi în prealabil curățate cu acid sulfuric și bicromat de potasiu, apoi cu apă și uscate. Introducerea acidului cât și a apei de spălare se face cu ajutorul unei pipete subțiri ce se poate obține dintr'un tub de sticlă de 4—6 mm Ø diam. interior, lung de 15—20 cm și având unul din capete alungit în tub subțire aşa ca să poată fi introdus până la fundul tubulelui. În cazul că scurgerea acidului sau a apei în tubuleț

se face foarte încet, din cauza diam. foarte îngust al tubulețui, ne putem ajuta făcând această operație sub presiune cu ajutorul unui compresor electric.

Introducerea substanței în tubuleț se face cu ajutorul unei pinsete sau cu ajutorul unei spatule. Micile porțiuni de substanță, în caz că nu cad dela sine la fundul tubulețului prin lovirea fundului tubulețului de masă, pot fi împins până la fund cu ajutorul unei mici baghete de sticlă având diam. tubulețului. În operația introducerii substanței în tubuleț trebuie avut grijă ca pe peretele interior dela capătul deschis să nu rămână urme de substanță, ceea ce ar putea provoca o variație în compoziția amestecului de substanțe la operația de închidere a tubulețului. Cu ajutorul baghetei se presează substanță pe fundul tubulețului; înălțimea păturii de substanță presată nu trebuie să fie mai mare, în niciun caz, de 1,5 mm, de preferabil ea va fi de cca. 1 mm.



La urmă, capătul deschis al tubulețului se topește Fig. 2 la suflător (flacăra nu prea fierbinte) sau la flacără unui bec Teclu până ce se închide complet și în urmă se încălzește la flacără mai slabă pe o porțiune de câțiva mm partea de lângă capătul tubulețului pentru a se obține, prin dilatarea aerului din interior, o mică bulă, așa cum este arătat în fig. 2. Datorit acestei bule tubulețul se va putea fixa mai ușor de termometru.

c) *Determinarea punctelor de fuziune și de cristalizare.* Se va întrebuița un termometru gradat în  $1/4^{\circ}$ , sau în lipsa unui astfel de termometru unul gradat în  $1/2^{\circ}$ , gradația termometrului începând dela  $100^{\circ}$ . În cazul determinărilor efectuate de noi, am întrebuițat un termometru având diam. = 5,8 mm, lungimea = 270 mm și gradat în  $1/2^{\circ}$  dela  $100^{\circ}\text{C}$  la  $260^{\circ}\text{C}$ .

Cu ajutorul unui ochiu din fir de platină de 0,2 mm, răscut de 2—3 ori, se prinde tubulețul de termometru așa că fundul tubulețului să se găsească la jumătatea rezervorului de mercur al termometrului. Partea rotunjită a tubulețului ne ajută

pentru ca acesta să stea bine fixat de termometru. Lucrând cu îngrijire se pot face cu acelaș ochiu din firul de platină nenumărate determinări, fără ca firul de platină să se rupă. În cazul că ochiul s'a largit, sau în cazul că se întrebunează un tubuleț de diam. mai mic, ne putem ajuta introducând între tubuleț și termometru, în ochiul de platină, o mică pană constituită dintr'un fir de sticlă foarte subțire la un cap și având diam. progresiv mărit spre celălalt cap.

După cum s'a spus la început, drept recipient pentru determinarea punctelor de topire și de cristalizare se întrebunează eprubeta lui THIELE.

Poziția termometrului în eprubetă va fi astfel regulată ca rezervorul cu mercur să se găsească la  $\frac{1}{2}$  distanță între cele două tuburi ale termosifonului, după cum al se arată în fig. 3.

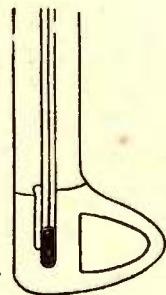


Fig. 3

In interiorul recipientului se pune acid sulfuric până în dreptul tubului superior al sifonului. În cazul că acidul sulfuric se îngălbenește cu timpul, se adaugă câteva cristale de nitrat de sodiu sau de potasiu. Modul de încălzire al acidului este partea cea mai delicată și de cea mai mare importanță pentru obținerea rezultatelor concordante și cât mai juste. Pentru aceasta se va da toată atenția cuvenită. Se întrebunează un bec obișnuit

Bunsen sau Teclu prevăzut cu un con de protecție. Poziția becului trebuie așa potrivită ca orificiul becului să se găsească la o distanță de 5—6 cm sub tubul inferior al sifonului și la mijlocul acestui tub. Pentru regularea flacării ne servim de un regulator de precizie cu arc întrebunțiat la microanaliza elementară. (F. PREGEL: *Die quant. organische Mikroanalyse* (1923), pag. 24). Cu ajutorul acestui regulator se poate obține o flacără cât de mică dorim și absolut constantă.

Stativul cu eprubeta se aşează într'o tavă de tablă, pentru a preveni orice accident de pe urma acidului sulfuric. El este înconjurat de jur împrejur de un carton de protecție în formă

de cutie dreptunghiulară având o înălțime de cca. 30 cm și prevăzută jos cu o gaură pentru tubul de cauciuc al becului. În colțul stâng se va prevedea un loc liber spre a se putea examina cu lupa termometrul în dreptul rezervorului de mercur. Pe o porțiune de pe fundul peretelui, în dreptul rezervorului de mercur al termometrului, se va aplica o foaie de hârtie neagră lucioasă, spre a se putea observa mai bine schimbările ce survin în tubulețul agățat la rezervorul de mercur. (Fig. 4). În același scop, la spatele aparatului și la o înălțime potrivită, se aşează un bec electric mat, prevăzut cu hârtie albă, drept «abat-jour», cu ajutorul căruia se va putea observa interiorul tubulețului, fără a fi stingheriți la ochi de lumina becului electric.

Amestecul de camfor + substanță începe să se topă la o temperatură mult inferioară temperaturii la care tot amestecul e fluid și transparent. La început massa se înmoiează, ia aspectul și consistența unei vase-line, apoi prin ridicarea temperaturii ea începe să se topească. Temperatura care trebuie să o notăm este aceea la care se topește ultimul rest de cristale din amestec. Partea delicată și cea mai importantă în această operație este de a se găsi *temperatura minimă* la care se poate topi complet întreaga massă din amestecul supus determinării. Pentru acest motiv urcarea temperaturii începând cu apr.  $10^{\circ}$  sub temperatura finală trebuie să fie făcută cu multă atenție, astfel încât creșterea temperaturii pe minut să fie cât mai mică posibilă, iar la urmă, când nu au mai rămas decât câteva cristale netopite, ea trebuie să fie constantă, pentru a se vedea dacă la această temperatură nu se obține topirea completă.

Punctul de topire determinat prima oară este întotdeauna mai ridicat, de aceea această determinare, care alternează cu determinarea punctului de cristalizare, trebuie repetată, până când se obține valoarea cea mai mică și constantă a punctului de topire.

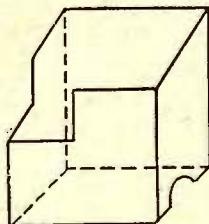


Fig. 4

Pentru a se obține punctul de cristalizare, de îndată ce substanța din tubuleț este complet topită și masa e transparentă, se micșorează cu ajutorul regulatorului de precizie flacăra, pentru a se obține o scoborîre a temperaturii. Această micșorare trebuie la rândul ei să fie făcută în aşa fel ca scădereea de temperatură să se facă într'un tempo extrem de încet, pentru a se putea obține *temperatura maximă* la care apare primul germene de cristal, după care urmează o transformare rapidă a lichidului din tubuleț într'o massă cristalină. Determinarea punctului de cristalizare, care alternează cu aceea a punctului de fuziune, se repetă de mai multe ori, căutându-se de fiecare dată să se obțină o scădere de temperatură cât mai lentă, până ce se obține valoarea maximă și constantă a punctului de cristalizare.

d) Din același amestec se vor lua cel puțin două probe diferite cărora li se vor determina punctele de fuziune și de cristalizare. Diferențele între temperaturile obținute și  $178,5^{\circ}$ , pentru punctul de fuziune, și  $177,5^{\circ}$ , pentru punctul de cristalizare, ne dă depresiunile corespunzătoare ( $\Delta t$ ); care se vor înlocui în formula 1. Se face media între greutatea moleculară ( $G_1$ ) determinată pe baza punctului de fuziune și greutatea moleculară  $G_2$  determinată pe baza punctului de cristalizare. Valoarea  $G(a_1) = \frac{G_1 + G_2}{2}$  reprezintă greutatea moleculară a substanței pentru amestecul cu camfor, în care substanța intră cu un anumit procent  $a_1$ .

După cum s'a spus mai sus, pentru fiecare substanță se fac trei amestecuri, aşa ca depresiunea punctelor de fuziune și a celui de cristalizare să fie de aprox.  $10^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$  și  $20^{\circ}$ . Media între greutățile moleculare  $G(a_1)$ ,  $G(a_2)$  și  $G(a_3)$  determinate pentru aceste amestecuri, ne dă greutatea moleculară a substanței cercetate.



### ANEXA III

#### A) CALCULUL CONSTANȚEI $k$

$$\text{Formula: Greut. mol.} = k \times \frac{\text{Gr. substanță}}{\text{Gr. camfor}} \times \frac{1}{\Delta t}$$

$\Delta t$  = Diferența dintre temperaturile de topire sau cristalizare a camforului pur și a amestecului de camfor cu substanță căreia i se determină greutatea moleculară.

##### a) Amestecuri de camfor cu naftalină

Nr. crt.	Amestecuri de camfor cu naftalină		$\Delta t$ Difer. dintre:		Greut. mol. calculată pe baza $k=40.000$ și a valorilor pentru:	Constanta $k$ calculată pentru gr. mol. teoretică	
	Camfor g.	Naftalină g.	Pct. de topire °C	Pct. de cristal. °C		1	2
1	0,1503	0,0089	16,7	18,1	141,8	130,8	36.130 39.160
2	0,1566	0,0090	15,5	16,0	148,3	143,7	34.550 35.660
3	0,1566	0,0090	14,5	15,0	158,5	153,2	32.320 33.430
4	0,0728	0,0098	36,5	38,0	147,6	141,7	34.730 36.160
5	0,1214	0,0069	15,0	15,5	151,6	146,7	33.810 34.930
6	0,0826	0,0112	36,5	38,5	148,6	140,9	34.480 6.370
7	0,0826	0,0112	36,0	37,0	150,7	146,6	34.010 34.950
Valori medii . . . . .					149,6	143,4	34.290 35.810
Valoarea teoret. pentru naftalină .					128,1	128,1	



## b) Amestecuri de camfor cu acid salicilic

Nr. crt.	Amestecuri de camfor cu acid salicilic		$\Delta t$ Difer. dintre:		Greut. mol. calculată pe baza $k=40.000$ și a valorilor pentru :	Constanta $k$ calculată pentru gr. moleculară teoretică		
	Camfor g.	Acid salicilic g.	Pct. de topire 1 °C	Pct. de cristal. 2 °C		1	2	
1	0,1938	0,0109	16,0	17,5	140,6	128,6	39.290	42.970
2	0,1436	0,0059	10,5	11,0	156,5	149,4	35.290	36.970
3	0,1436	0,0059	11,5	12,5	143,0	131,5	38.650	42.010
4	0,0739	0,0064	23,0	24,5	150,6	141,4	36.670	39.070
5	0,0739	0,0064	25,0	27,0	138,6	128,3	39.860	43.050
Valori medii . . . . .					146,0	135,8	37.950	40.810
Valoarea teoretică pt. acid salicilic					138,1	138,1		

## c) Amestecuri de camfor cu acid tartric

Nr. crt.	Amestecuri de camfor cu acid tartric		$\Delta t$ Difer. dintre:		Greut. mol. calculată pe baza $k=40.000$ și a valorilor pentru:	Constanta $k$ calculată pentru gr. moleculară teoretică		
	Camfor g.	Acid tartric g.	Pct. de topire 1 °C	Pct. de cristal. 2 °C		1	2	
1	0,1055	0,0056	15,0	15,5	141,6	137,0	42.420	43.830
2	0,1055	0,0056	12,8	13,2	166,0	161,0	36.190	37.330
3	0,0917	0,0068	18,5	19,0	160,0	156,0	37.450	38.460
Valori medii . . . . .					156,0	151,3	38.690	39.870
Valoarea medie pt. acid tartric					150,1	150,1		



## d) Amestecuri de camfor cu antracen

Nr. crt.	Amestecuri de camfor cu antracen		$\Delta t$ Difer. dintr'e:		Greut. mol. calculată pe baza $k=40.000$ și a valorilor pentru:		Constanta $k$ calculată pentru gr. moleculară teoretică	
	Camfor g.	Antracen g.	Pct. de topire I °C	Pct. de cristal 2 °C	I	2	I	2
1	0,1092	0,0070	14,0	15,5	183,2	165,4	38.890	43.060
2	0,1092	0,0070	14,0	15,0	183,2	170,9	38.900	41.680
3	0,0509	0,0074	33,9	35,4	171,5	164,3	41.530	43.370
Valori medii . . . . .				179,3	167,0	39.770	42.700	
Valoarea teoretică pt. antracen .				178,1	178,1			

## e) Amestecuri de camfor cu fenolftaleină

Nr. crt.	Amestecuri de camfor cu fenolftaleină		$\Delta t$ Difer. dintre:		Greut. mol. calculată pe baza $k=40.000$ și a valorilor pentru:		Constanta $k$ calculată pentru gr. moleculară teoretică	
	Camfor g.	Fenol- ftaleină g.	Pct. de topire I °C	Pct. de cristal 2 °C	I	2	I	2
1	0,1028	0,0115	11,5	13,5	389,0	331,5	32.700	38.390
2	0,1009	0,0098	12,0	13,5	324,0	288,0	39.300	44.210
3	0,1009	0,0098	10,5	11,5	371,0	338,6	34.390	37.660
4	0,1000	0,0188	21,0	23,95	358,0	312,0	35.530	40.520
Valori medii . . . . .				360,5	317,5	35.480	40.200	
Valoarea teoretică pt. fenolftal. .				318,1	318,1			



## f) Valoarea medie a constantei k

Nr. crt.		Determină prin:	
		Punctul de topire	Punctul de cristalizare
1	Cu naftalină . . . . .	34.290	35.810
2	Cu acid salicilic . . . . .	37.950	40.810
3	Cu acid tartric . . . . .	38.690	39.870
4	Cu antracen . . . . .	39.770	42.700
5	Cu felnolftaleină . . . . .	35.480	40.200
	Valoarea medie . . . . .	37.236	39.880

B) Greutăți moleculare determinate experimental și calculate pe baza celor două constante: 37.240 (în cazul când  $\Delta t$  se determină din diferența dintre punctele de topire) și 39.880 (în cazul când  $\Delta t$  se determină din diferența dintre punctele de cristalizare).

## a) Amestecuri de camfor cu naftalină

Nr. crt.	Greutatea moleculară calculată pentru:		Eroarea în % față de greutatea moleculară teoretică pentru:	
	k 37.240	k 39.880	k 37.240	k 39.880
1	132,0	130,5	+ 3,0	+ 1,8
2	138,1	143,3	+ 7,8	+ 11,9
3	147,6	152,8	+ 15,2	+ 19,3
4	137,4	141,3	+ 7,3	+ 10,3
5	141,1	146,2	+ 10,2	+ 14,1
6	138,3	140,5	+ 8,0	+ 9,7
7	140,3	146,2	+ 9,5	+ 14,1
Valori medii	139,2	143,0	+ 8,7	+ 11,6
Geutat. mol. teor. naftalină	128,1			



## b) Amestecuri de camfor cu acid salicilic

Nr. crt.	Greutatea moleculară calculată pentru:		Eroarea în % față de greutatea moleculară teoretică pentru:	
	k 37.240	k 39.880	k 37.240	k 39.880
1	131,0	128,2	-5,1	-7,2
2	145,7	149,0	+5,5	+7,9
3	133,0	131,1	-3,7	-5,1
4	140,2	141,0	+1,5	+2,1
5	129,0	128,0	-6,6	-7,3
Valori medii	135,8	135,4	-1,7	-2,0
Gr. mol. teor. acid. salicilic	138,1			

## c) Amestecuri de camfor cu acid tartric

Nr. crt.	Greutatea moleculară calculată pentru:		Eroarea în % față de greutatea moleculară teoretică pentru:	
	k 37.240	k 39.880	k 37.240	k 39.880
1	131,8	136,6	-12,2	-9,0
2	154,4	160,4	+2,9	+6,9
3	149,3	155,7	-0,5	+3,7
Valori medii	145,1	150,9	-3,3	0,5
Gr. mol. teor. acid tartric	150,1			

## d) Amestecuri de camfor cu antracen

Nr. crt.	Greutatea moleculară calculată pentru:		Eroarea în % față de greutatea moleculară teoretică pentru:	
	<i>k</i> 37.240	<i>k</i> 39.880	<i>k</i> 37.240	<i>k</i> 39.880
1	170,5	164,9	- 4,3	- 7,4
2	170,5	170,4	- 4,3	- 4,3
3	159,7	163,8	- 10,3	- 8,0
Valori medii	167,0	166,4	- 6,3	- 6,6
Gr. mol. teor. antracen	178,1			

## e) Amestecuri de camfor cu fenolftaleind

Nr. crt.	Greutatea moleculară calculată pentru:		Eroarea în % față de greutatea moleculară teoretică pentru:	
	<i>k</i> 37.240	<i>k</i> 39.880	<i>k</i> 37.240	<i>k</i> 39.880
1	362,3	330,5	+13,9	+3,9
2	301,4	286,9	- 5,3	- 9,8
3	344,5	336,8	+ 8,3	+ 5,9
4	333,4	313,0	+ 4,8	- 1,6
Val. medii	335,4	316,8	+ 5,4	- 0,4
Gr. mol. teor. fenolftaleină	318,1			



*Recapitulare.* Erorile date în procente cu care se calculează valorile medii ale greutăților moleculare la cele cinci substanțe pentru valorile constanțelor  $k = 37.240$  (depresiunea punctului de topire) și  $k = 39.880$  (depresiunea punctului de cristalizare).

	$k = 37.240$	$k = 39.880$
Naftalină . . . . .	+8,7	+11,6
Acid salicilic . . . . .	—1,7	— 2,0
Acid tartric . . . . .	—3,3	+ 0,5
Antracen . . . . .	—6,3	— 6,6
Fenolftaleină . . . . .	+5,4	— 0,4

*Primit manuscrisul la 16. X. 1945.*



Institutul Geologic al României

## C U P R I N S U L

	<u>Pag.</u>
<b>Introducere . . . . .</b>	3
I. Metoda DIN modificată . . . . .	5
II. Separarea hidrocarburilor solide constituind cerezina din uleiuri cu disolvanți selectivi . . . . .	7
III. Intrebucintarea dicloretanului la determinarea conținutului de hidrocarburi solide în smoale și bitumuri . . . . .	9
IV. Stabilirea formulelor medii ale amestecurilor de hidrocarburi ce intră în compoziția produselor solide separate din smoale și bitumuri după metodele Inst. Geologic și DIN . . . . .	16
V. Formulele și serile (valori medii) ale hidrocarburilor ce intră în compoziția produselor solide separate din smoale și bitumuri după metodele Inst. Geologic și DIN . . . . .	21
VI. Concluziuni . . . . .	26
VII. Nouvelle méthode pour la détermination de la teneur en hydrocarbures solides (cérésine) des brais de pétrole, résidus paraffineux, cires de pétrole, ozokérite, etc. (Résumé) . . . . .	29
<i>Anexa I.</i> Determinarea conținutului de cerezină în smoale și bitumuri după metoda Institutului Geologic . . . . .	33
<i>Anexa II.</i> Determinarea greutății moleculare a unei substanțe organice după metoda RAST . . . . .	37
<i>Anexa III.</i> Calculul constantei $k$ în formula:	
Greut. mol. = $k \times \frac{\text{Gr. substanță}}{\text{Gr. camfor}} \times \frac{1}{\Delta t}$	45



60-102



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

**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 sgură (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 5.

Analize de roce, minereuri, metale și aliaje (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 6.

Analize de țieciuri alcătuind 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.** Contribuționi la cunoașterea proprietăților cerurilor separate pe cale naturală din țieciuri. 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.

**ELISA 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 a adesivității lor la rocele de pavaje. Seria B. Chimie. Nr. 13.

**M. FILIPESCU.** Contribuționi la determinarea parafinei în păcuri și bitumuri. Seria B. Chimie. Nr. 14.

**V. CRASU** și **V. MANOLE** în colaborare cu Dr. E. M. COCIASU. Apele minerale din România. Ținutul Bucegi. Seria B. Chimie. Nr. 15.

**SANDA BĂLĂNESCU.** I. Asupra analizei raționale a caolinurilor. II. Conținutul în grafit al sîsturilor grafitice din Munții Oltețului (jud. Gorj). Seria B. Chimie. Nr. 16.

**P. PETRESCU** și **SANDA BĂLĂNESCU.** Analize de ape (1938—1940). Seria B. Chimie Nr. 17.

**C. CREANGĂ.** I. Contribuționi la cunoașterea compoziției chimice a uleiurilor minerale românești.

II. Asupra rafinării uleiurilor minerale cu amestecuri de nitrobenzen-furfurol. Seria B. Chimie. Nr. 18.

**E. CASIMIR.** Propriétés des pétroles de Roumanie. Seria B. Chimie. Nr. 19.

**ELISA ZAMFIRESCU** și **SANDA BĂLĂNESCU.** Analize de minereuri și roce (1932—1940). Seria B. Chimie. Nr. 20.

**M. FILIPESCU.** Proprietățile combustibililor românești pentru motoare Diesel mobile. (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 21.

**ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU.** Studiu asupra pământurilor decolorante din România. (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 22.



- V. CRASU, V. MANOLE și Dr. E. M. COCIASU. Apele Minerale din România. Partea II-a (Jud. Dolj, Gorj, Mehedinți, Olt, Romanați și Vâlcea). Seria B. Chimie. Nr. 23.
- C. CREANGĂ. Huiles pour cylindres extraites des brais de pétrole. Seria B. Chimie. Nr. 24.
- MIHAEL DIMITRIU. Bazele teoretice și practice ale problemei adezivității lianților bituminoși față de aggregatele minerale. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 25.
- V. CRASU, V. MANOLE și Dr. E. M. COCIASU. Apele minerale din România. Partea III-a. Seria B. Chimie. Nr. 26.

C. 12,633.



Institutul Geologic al României