

ACADEMIA ROMANA

CERCETĂRI

ASUPRA

COMPOZIȚIUNII CHIMICE

A

PETROLEURILOR ROMÂNE

DE

PETRU PONI

MEMBRU AL ACADEMIEI ROMÂNE.

CU 1 STAMPĂ ȘI 4 FIGURI IN TEXT.

ESTRAS DIN  
ANALELE ACADEMIEI ROMÂNE  
Seria II.—Tom. XXIII.  
MEMORIILE SECȚIUNII ȘTIINȚIFICE.



BUCURESCI  
INSTITUTUL DE ARTE GRAFICE CAROL GÖBL  
FURNISOR AL CURȚII REGALE  
16, STRADA DÓMNEI, 16  
1900

Prețul 50 bani

## ANALELE ACADEMIEI ROMÂNE

### Analele Societății Academice Române. — Seria I:

L. B.

*Tom. I—XI.* — Sesiunile anilor 1867—1878: procesele-verbale ale ședințelor, comunicări, notițe și memorii.

### Analele Academiei Române. — Seria II:

<i>Tom. I.</i> — Sesiunea extraordinară din anul 1879. . . . .	3,50
<i>Tom. II. Secț. I.</i> —Desbaterile Academiei în 1879—80. . . . .	5.—
<i>Tom. II. Secț. II.</i> — <i>Discursuri, memorii și notițe</i> . . . . .	(Sfârșit.)
<i>Tom. III. Secț. I.</i> —Desbaterile Academiei în 1880—81. . . . .	5.—
<i>Tom. III. Secț. II.</i> — <i>Memorii și notițe</i> . . . . .	2.—
<i>Tom. IV. Secț. I.</i> —Desbaterile Academiei în 1881—82 . . . . .	3.—
<i>Tom. IV. Secț. II.</i> — <i>Memorii și notițe</i> . . . . .	(Sfârșit.)
<i>Tom. V. Secț. I.</i> —Desbaterile Academiei în 1882—83 . . . . .	3.—
<i>Tom. V. Secț. II.</i> — <i>Memorii și notițe</i> . . . . .	(Sfârșit.)
<i>Tom. VI. Secț. I.</i> —Desbaterile Academiei în 1883—84. . . . .	2.—
<i>Tom. VI. Secț. II.</i> — <i>Memorii și notițe</i> . . . . .	(Sfârșit.)
<i>Tom. VII. Secț. I.</i> —Desbaterile Academiei în 1884—85 . . . . .	3.—
<i>Tom. VII. Secț. II.</i> — <i>Memorii și notițe</i> . . . . .	4.—
<i>Tom. VIII. Secț. I.</i> —Desbaterile Academiei în 1885—86. . . . .	3.—
<i>Tom. VIII. Secț. II.</i> — <i>Memorii și notițe</i> . . . . .	6.—
<i>Tom. IX.</i> — Desbaterile Academiei în 1886—87 . . . . .	5.—
<i>Tom. IX.</i> — <i>Memoriile Secțiunii istorice</i> . . . . .	4.—
<i>Tom. IX.</i> — <i>Memoriile Secțiunii științifice</i> . . . . .	1,50
<i>Tom. X.</i> —Desbaterile Academiei în 1887—88 . . . . .	4.—
<i>Tom. X.</i> — <i>Memoriile Secțiunii istorice</i> . . . . .	6.—
<b>Indice alfabetic al cuprinsului volumelor XI din Seria I și I—X din Seria II</b>	
<i>din Analele Academiei Române pentru 1878—1888.</i> . . . .	
<i>Tom. XI.</i> —Desbaterile Academiei în 1888—89. . . . .	2.—
<i>Tom. XI.</i> — <i>Memoriile Secțiunii istorice</i> . . . . .	3.—
<i>Tom. XI.</i> — <i>Memoriile Secțiunii științifice</i> . . . . .	2.—
<i>Tom. XII.</i> —Desbaterile Academiei în 1889—90 . . . . .	5.—
<i>Tom. XII.</i> — <i>Memoriile Secțiunii literare</i> . . . . .	3.—
<i>Tom. XII.</i> — <i>Memoriile Secțiunii istorice</i> . . . . .	2,50
<i>Tom. XII.</i> — <i>Memoriile Secțiunii științifice</i> . . . . .	12.—
<i>Tom. XIII.</i> —Desbaterile Academiei în 1890—91. . . . .	—40
<i>Tom. XIV.</i> —Desbaterile Academiei în 1891—92. . . . .	4.—
<i>Tom. XIV.</i> — <i>Memoriile Secțiunii literare</i> . . . . .	2,50
<i>Tom. XIV.</i> — <i>Memoriile Secțiunii științifice</i> . . . . .	4.—
<i>Tom. XV.</i> —Desbaterile Academiei în 1892—93. . . . .	3,50
<i>Tom. XV.</i> — <i>Memoriile Secțiunii literare</i> . . . . .	4,50
<i>Tom. XV.</i> — <i>Memoriile Secțiunii istorice</i> . . . . .	1,50
<i>Tom. XVI.</i> — Desbaterile Academiei în 1893—94 . . . . .	8.—
<i>Tom. XVI.</i> — <i>Memoriile Secțiunii istorice</i> . . . . .	4,50
<i>Tom. XVI.</i> — <i>Memoriile Secțiunii științifice</i> . . . . .	3,50
<i>Tom. XVI.</i> — <i>Memoriile Secțiunii științifice</i> . . . . .	1.—
Materiale pentru climatologia României. I. Clima Sulinei, de <i>St. C. Hepites</i> . . . . .	
—30	
Materiale pentru climatologia României. II. Gerul Bobotezei, de <i>St. C. Hepites</i> . . . . .	
—10	
Studii asupra mineralelor de manganese de la Brosceni, de <i>E. Benquet</i> . . . . .	
—20	
Rumanita saŭ Succinul din România, de <i>Dr. C. Istrati</i> . . . . .	
—25	

ACADEMIA ROMANA

---

CERCETĂRI

ASUPRA

COMPOZIȚIUNII CHIMICE

A

PETROLEURILOR ROMÂNE

DE

PETRU PONI

MEMBRU AL ACADEMIEI ROMÂNE.

---

CU 1 STAMPĂ ȘI 4 FIGURI IN TEXT.

---

ESTRAS DIN

ANALELE ACADEMIEI ROMÂNE

Seria II.—Tom. XXIII.

MEMORIILE SECȚIUNII ȘTIINȚIFICE.



BUCURESCI

INSTITUTUL DE ARTE GRAFICE CAROL GÖBL

FURNISOR AL CURȚII REGALE

16, STRADA DÓMNEI, 16

1900

CERCETARI  
ASUPRA  
COMPOZIȚIUNII CHIMICE A PETROLEURILOR ROMÂNE

DE

PETRU PONI

Membru al Academiei Române.

---

*Ședința de la 21 Martie 1900.*

---

Introducere.

Petroleurile române nu au fost studiate din punctul de vedere al compoziției lor chimice. Singurele lucrări, care ne dau oare-cari indicațiuni asupra unor corpuri care fac parte din ele, sunt acele ale lui Hell și Medinger și acele, mai recente, ale d-lui Saligny.

În 1874, Hell și Medinger au izolat din ele un acid a cărui natură nu este încă bine stabilită (B. D. Ch. G. VII, 1216).

Pentru acesta ei tratau oleurile brute ( $D=0,820$  până la  $0,830$ ) cu o soluțiune de hydroxyd de natriu, și precipitatul gelatinos obținut îl descompunea cu acid sulfuric. Acidul, pus astfel în libertate, era apoi transformat în ester ethylic și acesta era rectificat prin distilațiunii fracționate. Se izolă în modul acesta un product care ferbe între  $236^{\circ}$ — $240^{\circ}$  și posedază o densitate de  $0,939$  la  $0^{\circ}$  și de  $0,919$  la  $27^{\circ}$ . Soluțiunea alcoolică de hydroxyd de kaliu saponifică cu ușurință acest ester; acidul regenerat ferbe fără descompunere la  $258^{\circ}$ — $261^{\circ}$  și posedază o

densitate de 0,982 la 0° și 0,969 la 23°. El este un lichid oleaginos, incolor, foarte refringent și nu se solidifică nici chiar la — 80°; mirosul său aduce aminte pe acel al petrolului.

Analisele acidului liber, a esterului ethylic și a sărei de argint, se acordă mai bine cu formula  $C^{11} H^{20} O^2$ ; formulele  $C^{11} H^{21} O^2$  și  $C^{11} H^{18} O^2$  nu pot fi însă excluse definitiv.

Săriile sale au aparența saponurilor sau emplatrelor.

Cu bromul nu se combină direct la rece; încălzit, produce acid bromhidric.

Hell și Medinger au studiat mai târziu acțiunea oxydanților asupra acestui acid (B. D. Ch. G. X. 451). Acidul chromic și acidul azotic îl transformă în un acid *nonylic*  $C^9 H^{18} O^2$ , producând în același timp acid acetic și urme de anhidridă carbonică.

Care este constituțiunea acidului *nonylic*, obținut în această reacțiune? Caracterile sale îl îndepărtă de acizii grași; Hell și Medinger presupun că într'însul există grupa  $C^8 H^{17}$  sau grupa  $C^8 H^{15}$ . Datele analizelor nu le permit să se pronunțe dacă el cuprinde în plus sau în minus doi atomi de hydrogen.

S'ar pute întâmpla dară ca acidul *nonylic* al lui Hell și Medinger să nu fie alt-ceva decât acidul *octonaphten-carbonic*,  $C^8 H^{15} CO^2 H$  descoperit de O. Aschan în petroleurile de la Bacu (B. D. Ch. G. XXIII, 867).

În acest caz, acidul  $C^{11} H^{20} O^2$ , extras din petroleurile române, ar fi unul din terminii superiori ai acizilor lui Aschan, sau acidul decanaphtencarbonic,  $C^{10} H^{19} CO^2 H$ .

Pentru a rezolvă cestiunea constituțiunii acestui acid, am încercat să-l prepar, însă fără rezultat. Țițeiurile pe cari le-am tratat în acest scop cu hydroxydul de natriu, și anume acele de la Câmpina, de la Cașin și de la Moinesci, nu au dat precipitatul gelatinos obținut de Hell și Medinger.

În cât se atinge de lucrarea d-lui Saligny, iată în ce constă:

D-sa a fracționat mai multe petroleuri brute din 25° în 25°, și pentru fie-care fracțiune a determinat densitatea la 15° și indicele de refracțiune tot la 15°.

Pentru petrolul de la Govora (județul Rîmnicul-Vâlcea), d-sa a găsit că fracțiunea 25°—50° are o densitate de 0,7176 și un indice de refracțiune de 1,408. Plecând de la aceste date, iată concluziunea ce trage dintr'însele:

«Dacă calculăm, dice d-sa, compozițiunea pentru o sută de părți a lichidului care formă fracțiunea de la 25°—50°, plecând de la densitatea sa (0,7176) și de la indicele de refracțiune corespondent (1,408)

și admitând 0,4220 și 1,303 pentru puterile refringente specifice ale cărbunelui și ale hydrogenului, găsim următoarele valori interesante:

83,42% pentru cărbune.

16,57% pentru hydrogen.

«Acastă compozițiune se apropie mult de  $C^6 H^{12}$  și  $C^6 H^{14}$  cari cuprind, cea d'întâiu 83,33% de cărbune și 16,67% de hydrogen, și a doua 83,72% de cărbune și 16,28 de hydrogen. Afară de acésta, densitatea fracțiunii în cestiuine fiind 0,7176, suntem în drept de a admite că acésta fracțiune se compune în mare parte din hexan. Hexanul elhylisobulylic ferbe la  $62^\circ$  și are o densitate de 0,701 la  $0^\circ$  și hexanul diisopropylic ferbe la  $58^\circ$  și are o densitate de 0,670 la  $17^\circ$ ».

Densitatea fracțiunei  $25^\circ$ — $50^\circ$ , studiată de d-l Saligny, este în adevăr mare; ea întrece chiar pe aceea a porțiunilor din petroleurile rusesci, cari distiléză în aceste limite de temperatură. Acest fapt însă, credem noi, ar puté mai de grabă să ne facă să presupunem că se află acolo carbure cyclice, iară nu methanice și în special hexani.

\* \* \*

Eu însumi de mai mult timp am întreprins o serie de studii în scop de a resolvî problema compozițiunii chimice a petroleurilor nôstre. Deosebite împregiurări însă m'au împedecat să înaintez acésta lucrare așa de repede precum doriám. În cursul anului trecut (1899), am reluat cercetările mele și acuma ele sunt îndestul de înaintate pentru ca să pot presentă Academiei o parte din rezultatele ce am obținut.

Petroleurile pe cari le-am studiat în special sunt acele:

- 1) De la Colibași, județul Dîmbovița;
- 2) De la Cîmpina, județul Prahova și
- 3) De la Cașin, județul Bacău.

În memoriul acesta mă voiú mărgini să espun: a) metodele de studii ce am întrebuițat în cercetările mele și b) rezultatele ce am obținut cu părțile volatile ale petroleului de la Colibași.

### Metóde de studii.

Pentru a separà diversele carbure, cuprinse în petroleuri și a determinà natura lor, m'am servit pe de o parte de metoda distilațiunilor fracționate, iară pe de alta de metodele de purificare prin acțiunea reactivilor chimici.

Distilațiunea părților volatile a fost făcută sub presiunea normală a atmosferei.

Pentru porțiunile cari ferb la temperaturi mai înalte, s'a operat în tot-deauna sub presiuni reduse pentru a înlătură descompunerea lor.

Productele ferbând sub  $100^{\circ}$  au fost fracționate din 5 în 5 grade în aparatul lui Claudon și Morin și această operațiune a fost repetată de două ori.

Fracționările ulterioare au fost făcute din 2 în 2 grade, cu un deflegmator special care, dându-mi rezultate bune, cred util să-l descriu aici.

El se compune (fig. 1) din o serie de bule suprapuse însă separate

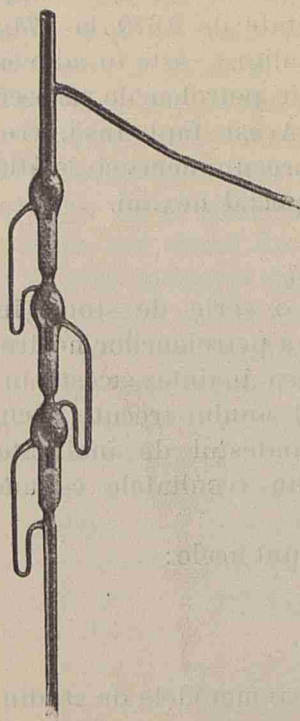


Fig. 1

unele de altele prin tuburi cari au aproape 6 cm. de înălțime. Partea inferioară a fie-cărui tub este puțin strîmtată și închisă cu o pînză de platină întorsă în formă de paneraș. Peste pînză se pun în tub mărgelile până la o înălțime de aproape 4 cm. Intorcerea ligidelor condensate se face prin sifóne esteriore ca în colóna lui Lebel și Henninger. Pentru ca aparatul să funcționeze bine, trebuie ca partea inferioară întorsă în U a tuburilor de reflux să aibă o lungime ceva mai mare decât colóna de mărgelile. In asemenea condițiuni vaporii trec prin ligidul condensat în tuburile cu mărgelile, în timp ce, prin sifónele amorsate, ligidul format se scurge din noú în balon.

Când operăm cu licide votatile, e bine să se înveléscă aparatul cu o pînză muiată. Dacă luăm precauțiunea să punem un carton de asbest între balon și deflegmator, putem chiar în timpul unei operațiuni să continuăm a muiá pînza învélitóre cu ajutorul unei pisete. Udând pînza cu apă răcită cu gheață, am isbutit să separ, îndestul de bine și fără mari

perderi, fracțiunile din petrol ferbând între  $0^{\circ}$  și  $20^{\circ}$ , lucru ce nu mi-ar fi fost cu puțință să realizez cu nici unul din aparatele de distilațiune cunoscute.

Pentru a-mi da sémă de puterea de separațiune a acestui deflegmator, am făcut în același timp numeroase distilațiuni ale aceluiași ligid, atât cu acest aparat cât și cu colónele Lebel și Henninger.

Voiú citá câte-va esperiențe:

In fie-care aparat se puneà câte 600 c.c. de un amestec de alcool și de apă cuprinzând 17% vol. alcool, și se culegeà productul care distilă până la 79°.

In colóna Lebel cu 5 bule, am obținut . . . . .	69 c.c. alcool
In deflegmatorul meu cu 1 singurã bulã, am obținut . . . . .	68 » »
In colóna Lebel cu 10 bule, am obținut . . . . .	80 » »
In deflegmatorul meu cu 3 bule, am obținut . . . . .	82 » »

Densitãțile productelor distilate, determinate la 20°, au variat in aceste patru distilãri de la 0,8226 la 0,8228.

Din aceste cifre, vedem cã cu deflegmatorul meu cu trei bule, obțin o rectificare mai bunã decãt cu o colónã Lebel cu 10 bule. Pe când lungimea acestei din urmã este de 1 m., 10, cel dintãiu nu are decãt 60 c.m.

Pentru a culege fracțiunile cari trec la distilațiune și a le separa cu ușurință unele de altele, am făcut să se construiescã un recipient special care de asemenea mi-a dat rezultate escelente.

Acest recipient (fig. 2) se compune din un balon de sticlã cu trei tubulurã. Tubulura de la dreapta, mai largã, este destinatã a primi într'insa tubul refrigerentului. Tubulura inferiãrã, provãduțã cu un robinet, ne permite sã scõtem, in momentul voit, licidul condensat. A treia tubulurã, așezatã la partea superiãrã, este și ea provãduțã cu un robinet. Recipientul este așezat într'un clopot de sticlã, care servece ca refrigerent. Pentru ca robinetul tubulurei inferiãre sã põtã trece prin gãtul clopotului refrigerent, el are dimensiuni mici. Dupã necesitãțile esperiențelor, putem umplã refrigerentul cu apă, sau cu gheațã, sau in fine cu un amestec frigorific.

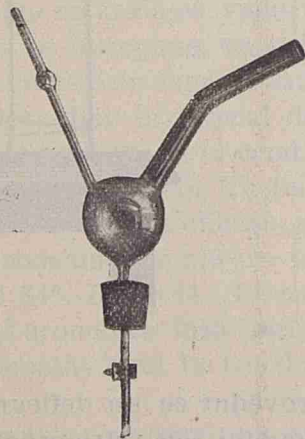


Fig. 2.

Când avem sã culegem licide fõrte volatile, sau când operãm sub presiune redusã, reunim între dinsele doi sau mai mulți recipienti pe cari rãcindu-i in mod convenabil putem fi siguri sã condensãm aprõpe totalitatea vaporilor ce trec printr'insã. Este bine înțeles cã, in cazul când lucrãm cu petroleuri, legãtura recipientilor între ei trebuie sã o facem prin tuburi de sticlã, și cu hãrtie de asbest; pentru a completã inchiderea, se põte aplicã pe de-asupra un tub de cauciuc.

In momentul când termometrul din deflegmator a ajuns temperatura



la care voim să facem fracționarea, scoborîm puțin flacăra lampeî; distilațiunea încetază, și, deschidînd robinetul de la tubulura inferioară a recipientului, culegem lichidul condensat. In cazul când operăm în vid, e suficient să închidem robinetul tubulureî din stînga pentru ca tensiunea vaporilor din aparat să espulseze lichidul din recipient.

In figura alăturată (fig. 3) se vede un aparat distilator complet

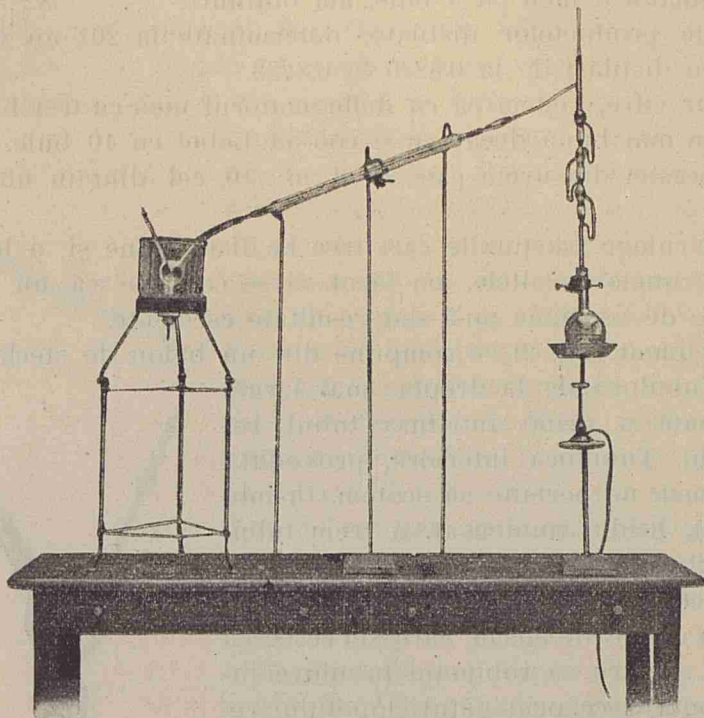


Fig. 3.

provădut cu un deflegmator cu 3 bule și cu un recipient așezat în clopotul său refrigerent.

\* \* \*

Orî cât de perfecționate vor fi aparatele distilătore și orî câtă îngrijire vom pune în facerea fracționărilor, ne este cu neputință să separăm în stare de perfectă puritate, prin metoda distilațiunii fracționate, diverșii compuși din petroleu. Unii chimiști au redistilat de 40 de orî aceeași porțiune din petroleu fără ca să isbutescă să obțină un product curat.

Maî multe cause se opun la facerea separațiunilor prin fracționare.

Un mare număr din carburele cuprinse în petroleu au puncte de ferbere foarte apropiate. Așa :

Benzenul	ferbe	la 80°,	Hexamethylenul	la 80°,8	
Hexanul normal	»	» 68,8,	Methylpentamethylenul	la 71°	
»	tertiar	»	» 48,5,	Pentamethylenul	la 50°.

Este evident, că ori cât de multe ori vom repeta fracționarea, vaporii unor asemenea amestecuri vor trece împreună prin deflegmator și separațiunea va fi imposibilă.

O altă împrejurare, a cărei cauză nu ne este bine cunoscută, îngreuează încă și mai mult facerea separațiilor. Se întâmplă adese că, având un amestec de două carbure cu puncte de ferbere în destul de îndepărtate, vaporii uneia, în general ai celei mai volatile, se bucură de proprietatea să tragă împreună cu dînșii în întregime vaporii altei carburii mai puțin volatile. Așa se întâmplă, spre exemplu, cu un amestec de hexani și de benzen. Temperatura de ferbere a hexanilor secundari și a celui normal este cuprinsă între 58° și 68°,8; cea a benzenului este de 80°. De și avem o diferență de 10°—20° între punctele de ferbere a lichidelor amestecate, experiența ne arată că vaporii hexanilor trag la distilațiune împreună cu ei, în întregime, vaporii benzenului. Faptul a fost observat de un mare număr de chimiști cari s'au ocupat cu studiul petroleurilor. El a fost studiat în special de Young care a constatat că, pentru petroleurile americane și în condițiunile în cari operă, aproape totalitatea benzenului trece în fracțiunea 65°—66°. În lucrările mele asupra petroleului de la Colibași, și operând în modul descris mai sus, am găsit benzenul prin nitrare în fracțiunile cuprinse între 64° și 76°. Frațiunile 64°—66° și 74—76° cuprindău numai urme; aproape totalitatea carburei aromatice însă trece împreună cu hexanul normal și cu methylpentamethylenul în fracțiunile intermediare.

Un fenomen analog am observat și cu toluenul, care, de și are un punct de ferbere de 110°, trece cu toate aceste la distilațiune împreună cu heptanii, în fracțiunile cuprinse între 90° și 100°.

O altă cauză, în fine, care ne împiedică de a separa corpurile în stare de puritate prin distilațiuni repetate, este variațiunea presiunii atmosferice. Presiunile schimbându-se, dese-ori de cantități însemnate, de la o operațiune la alta și câte odată în cursul aceleiași operațiuni, este evident că fracțiunile, pe cari le separăm între aceleași limite de temperatură, nu vor avea aceeași compozițiune.

Neputând separa și purifica, numai prin distilațiunea fracționată,

corpurile cuprinse în petroleuri, suntem nevoiți să avem recurs la acțiunea reactivilor chimici. Procedem în același mod ca și în analiza minerală. Când cunoșcem natura corpurilor cuprinse într'o fracțiune, o tratăm cu un reactiv apropiat capabil de a transforma unul din compuşii cuprinşi în amestec într'o combinațiune care să pótă fi cu ușurință separată.

Agenții chimici cari au fost întrebuințați în acest scop sunt:

1. *Acidul sulfuric concentrat.* Acest corp se întrebuințează și în industrie pentru purificarea petroleurilor. După Markownikoff (Liebig's An. t. 301 p. 157) acțiunea sa constă în a transforma în polimere carburele cyclice nesaturate (naphtylenele și terpenele) și a le elimina sub formă de gudron; el dă nascere de asemenea la produse de oxidațiune precum și la acizi sulfonați.

În lucrările mele, fie-care fracțiune din 2<sup>o</sup> în 2<sup>o</sup> au fost scuturată cu aprópe 10% de acid sulfuric într'un agitator mecanic timp de o óră.

2. *Acidul sulfuric de Nordhausen* a fost întrebuințat de mai mulți chimiști pentru a separa carburele aromatice de carburele cyclice și saturate sub formă de acizi sulfonați. În modul acesta au operat, spre exemplu: Beilstein și Kurbatoff, Schützenberger și Ionine (C. R. Acad. sc. t. XCI, p. 823) și Markownikoff și Oglobine (Ann. Chim. Ph. (6) t. 2 p. 420). Esperiența a arătat că separațiunea nu este completă. Faptul a fost constatat de Markownikoff însuși în o lucrare ulterióră (Liebig's An. t. 301 p. 164).

3. *Amestecul nitrant.* Singura metodă sigură de a elimina carburele aromatice constă în a le trata cu amestecul nitrant. În tóte operațiunile mele am făcut tratarea cu 2 p. acid sulfuric  $D = 1,84$  și 1 p. acid azotic  $D = 1,52$ . Iată modul de operațiune întrebuințat: Se pune carbura într'un balon cu gât lung în care intră un tub lung, prin care vaporii nitroși pot să iasă afară, și o leică închisă cu robinet. Aparatul fiind așezat pe un agitator mecanic, se tórnă puțin amestec nitrant și se scutură 10 minute, și așa mai departe. Dacă reacțiunea este pre vie, se răcoresce puțin balonul. Scuturarea se face timp de 4—5 ore. După aceea balonul este încălđit pe o baie mariană pentru a termina reacțiunea. Operând în modul acesta, aprópe tot benzenul trece în stare de derivat dinitric, solid, și prin urmare ușor de separat. Trebuie însă să observăm că nu se póte evita formarea unei mici porțiuni de derivați mononitrați cari se separă cu óre-care greutate de carbura în care sunt disolviți. În multe casuri separarea nu se póte face numai prin spălarea cu apă. După un mare număr de spălări, apa ajunge să iasă încoloră, pe când carbura este

încă colorată în galben. Pentru a completa purificarea carburei, trebuie atunci să o agităm cu acid sulfuric și apoi cu o soluțiune de carbonat de natriu și aceste operațiuni să le repetăm de mai multe ori.

4. *Acidul azotic* a devenit în timpurile din urmă un reactiv foarte prețios pentru a efectua atât separarea și purificarea carburelor din petroleu precum și caracterizarea unora dintr'însele.

Mai înainte se admitea ca dogmă în știință că hidrocarburele saturate nu sunt nici nitate, nici oxydate de către acest acid. Deja Beilstein și Kurbatoff (Bl. S. Ch. XXXVI p. 145) au constatat că hidrocarburele saturate din petroleurile americane sunt oxydate încet prin acțiunea acidului azotic. În cât se atinge de carburele cyclice, nici ele nu sunt indiferente la acțiunea acestui acid. Acidul de densitate 1,52 le atacă chiar la temperatura ordinară.

Konowaloff a găsit că hexanul normal se nitrizează când este încălzit cu acid azotic de densitate 1,075 în tuburi închise la o temperatură superioară de 130°.

În fine, acțiunea acidului azotic asupra carburelor saturate și cyclice a fost studiată în timpurile din urmă de Young și de Markownikoff.

Sydney Young și Fr. Francis (Proceedings Chem. Soc. 1898/9, Nr. 198) au stabilit că hidrocarburele saturate secundare sunt atacate, când sunt încălzite cu acid azotic fumant, transformându-se în nitroderivate. Astfel cu isohexanul au obținut un trinitroderivat cristalin. Din contra, carburele saturate normale nu sunt atacate decât foarte încet.

După Markownikoff (Referat în Chem. Centr. Bl. 1899, II, p. 473) carburele saturate secundare sunt atacate de către acidul azotic fumant la temperatura ordinară. Cu acidul azotic de densitate 1,535 este posibil de a determina calitativ grupa la care aparține carbura saturată. Când prin amestecare de volume egale de carbură și de acid azotic se produce căldură, acesta probază că hidrocarbura conține hydrogen terțiar. Dacă nu se produce încălzire, atunci avem o carbură saturată normală sau terțiară, R<sup>3</sup>C, cu R normal, sau în fine o carbură cyclică nesubstituită.

Polymetylenele substituite, cari cuprind de asemenea un hydrogen terțiar, sunt atacate, ca și parafinele secundare, la temperatura ordinară.

Carburele saturate normale, precum și cele terțiare și carburele cyclice nesubstituite sunt atacate de acidul azotic prin încălzire.

În lucrările mele am utilizat, după cum vom vedea mai în urmă, acțiunea acidului azotic asupra diverselor fracțiuni, pentru a purifica

unele carbure saŭ pentru a caracteriza pe altele prin produsele cari rezultă din această acțiune.

5. *Natriu*. Carburele din petrolu reŭin cu multă tenacitate o mică cantitate de apă care nu pŭte fi eliminată numai prin distilare. Pentru a le usca complet trebuie să lăsam fie-care fracțiune în contact cu natriu metalic, tăiat în bucățele mici și să agităm din timp în timp; după aceea trebuie să facem distilațiunea tot peste natriu.

### Studiul special al densităților.

Înainte de a trata o fracțiune pe cale curat chimică, trebuie să cunoșcem, cel puțin în mod aproximativ, care este natura carburelor cuprinse într'însa. Numai în modul acesta vom pŭte decide cari anume reactivi trebuie să întrebuițăm și în ce condițiuni trebuie să operăm. După cum am văduț mai sus, puncturile de ferbere nu ne dau în privința acăsta indicațiuni sigure, atât din cauză că ele sunt foarte apropiate pentru un mare număr de carbure diferite, cât și din cauză că ele variază în limite îndestul de îndepărtate în amestecuri.

De la începutul studiilor asupra petroleurilor, chimiștii au observat că este o altă constantă fizică, și anume densitatea, care variază în proporțiuni mai mari și în mod mai regulat cu natura hidrocarburilor. În regulă generală, putem dice că în cele trei mari serii de carbure, methanice, cyclice și aromatice, densitatea merge crescând de la cele dintăi la cele din urmă.

Să luăm câte-va exemple:

În carburele cari ferb în vecinătatea temperaturei de 70°, avem pentru hexanul normal  $D_{\frac{1}{4}} = 0,6681$ , iar pentru methylpentamethylen  $D_{\frac{0}{0}} = 0,764$ . Este evident că dacă fracțiunile, cari trec la distilațiune sub 70°, vor avé o densitate mai mare decât cea a hexanului normal, acăsta va fi o dovadă că ele cuprind methylpentamethylen și pŭte chiar și benzen. Ele vor trebui să fie prin urmare tratate cu reactivii capabili de a elimina carburele aromatice și cyclice fără a atinge hexanul normal.

În carburele cari ferb între 90°—100°, putem avé trei heptani și anume: 1) ethylisoamylul (P. E. 90°,5) cu  $D_{\frac{1}{4}} = 0,6969$ ; 2) triethylmethanul (P. E. 95°—98) cu  $D_{\frac{2}{4}} = 0,689$  și 3) heptanul normal (P. E. 98°,3) cu  $D_{\frac{0}{0}} = 0,70048$ . Între 100°—110° putem avé: 1) methylhexamethylenul (P. E. 102°) cu  $D_{\frac{0}{0}} = 0,7778$  și 2) Toluenul (P. E. 110°,3) cu  $D_{\frac{0}{0}} = 0,8824$ . Dacă fracțiunile, cari distiléză între 90° și 100°, au densități mai mari decât acele ale heptanilor, vom conchide că ele sunt amestecate cu

carbura ciclică sau și cu cea aromatică, cari ferb între 100° și 110° și va trebui să le tratăm pe cale chimică pentru a le separa de aceste.

Din exemplele aceste, se vede cât de important este studiul densităților când voim să ne dăm seamă de natura combinațiilor cuprinse în amestecuri atât de complexe, precum sunt petroleurile.

Deși densitățile au fost determinate în cea mai mare parte din lucrările chimiștilor cari s'au ocupat cu studii de acest gen, din nenorocire, determinările nu au fost făcute, nici pentru carburele pure, nici pentru diferitele fracțiuni ale petroleurilor la aceeași temperatură. Datele ce găsim în literatură asupra acestui subiect nu sunt prin urmare comparabile, și nici nu ne este cu putință să le reducem prin calcul la valoarea care ar trebui să o aibă la o anumită temperatură necunoscând coeficienții de dilatațiune ai diverselor hidrocarbure.

În toate lucrările mele, densitățile fracțiunilor au fost determinate la 0°, atât pentru apă cât și pentru carbure. Am ales această temperatură din cauză că, în modul acesta, cea mai mare parte din chimiști, au făcut în timpurile din urmă determinările de densitate pentru substanțele în stare de puritate. Pe de altă parte, operațiunea poate fi executată foarte ușor și cu o mare precisiune. Substanța este prealabil răcită cu câte-va grade sub 0, punând-o într'un amestec de gheață și de sare. După aceea este turnată în probeta balanței Westphal, sau în picnometru, răciți în gheață; în câte-va minute, ea atinge temperatura de 0°, la care se menține în tot timpul cât facem operațiunile ulterioare.

Operând în modul acesta, suntem siguri să obținem, cu o bună balanță Westphal, valori cari concordază până la a patra zecimală cu acele date de un picnometru. Controlând acest fapt prin mai multe experiențe comparative, am făcut determinările de densitate pentru fracțiunile de cari dispuneam de cantități mari cu ajutorul unei balanțe Westphal și nu m'am servit de picnometru decât pentru fracțiunile pe cari le aveam în cantități mici.

Pentru a vedea cu ușurință modul cum variază densitățile în diversele fracțiuni, rezultatele experiențelor au fost reprezentate prin curbe. Pentru a nu complica desenul, în tabela de la finele acestui memoriu s'au construit numai trei curbe ale densităților pentru fracțiunile provenind din trei operațiuni deosebite. Curba reprezentată prin o linie fină arată densitățile fracțiunilor obținute din 5° în 5° în a doua distilare; curba punctuată arată densitățile fracțiunilor din 2° în 2° din a cincea distilare; în fine curba grosă densitățile fracțiunilor tot din 2° în 2° din a opta distilare.

În aceeași tabelă s'au reprezentat prin ordonate cantitățile măsurate în volume ale fracțiunilor obținute în a doua distilare.

### Resultatele distilațiunilor.

Iată rezultatele obținute prin destilarea a 110 litri a părților volatile ale petroleului de la Colibași.

În prima distilare s'au cules fracțiunile din 5° în 5°, și în tabloul următor s'au trecut cantitățile culese, măsurate în volume, raportate la o sută părți, precum și densitățile fie-cărei fracțiuni.

*Cantitățile % în volume trecute la prima distilațiune cu densitățile lor*

Temperatura	Cantități distilate în litri	D <sub>0</sub>	Temperatura	Cantități distilate în litri	D <sub>0</sub>
Sub 25	26,635	0,6237	70—75	8,345	0,7213
25—30	3,300	0,6380	75—80	3,200	0,7454
30—35	14,205	0,6420	80—85	2,340	0,7532
35—40	5,915	0,6490	85—90	2,265	0,7514
40—45	1,610	0,6570	90—95	2,835	0,7483
45—50	1,445	0,6670	95—100	2,630	0,7492
50—55	1,370	0,6780	Peste 100	4,410	
55—60	1,400	0,6860	Perderi	5,990	
60—65	5,295	0,6900	Total	100,000	
65—70	6,760	0,6950			

Esaminând acest tablou, vedem că, chiar după prima distilare, densitatea presintă un maximum în fracțiunea 80°—85°; ea descrește apoi până la fracțiunea 90°—95°, unde presintă un minimum.

Fie-care fracțiune a fost din nou distilată. În această a doua operațiune, experiențele erau dispuse astfel ca să se pōtă culege și separa produsele cele mai volatile. Pentru acesta se lucră în cursul ernei, într'o cameră a cărei temperatură era mai jōsă decât 0°. Refrigerentul aparatului Claudon eră umplut cu ghiață. Produsele distilațiunii treceau prin trei recipienti reuniți întro dînșii și așezați în clopote refrigerente pline cu un amestec de ghiață și de sare. Produsele erau fracționate tot din 5° în 5°.

*Cantități trecute la a doua distilațiune cu densitățile lor.*

Tempera- tura	Cantități distilate în litri	D <sub>0</sub> <sup>o</sup>	Tempera- tura	Cantități distilate în litri	D <sub>0</sub> <sup>o</sup>
0—12	17,728	0,6094	55—60	1,175	0,6860
12—17	850	0,6194	60—65	6,720	0,6881
17—20	2,507	0,6230	65—70	4,805	0,7015
20—25	2,442	0,6300	70—75	4,765	0,7253
25—30	1,745	0,6387	75—80	1,970	0,7472
30—35	16,200	0,6434	80—85	1,820	0,7562
35—40	9,910	0,6491	85—90	1,850	0,7494
40—45	670	0,6615	90—95	3,400	0,7480
45—50	330	0,6704	95—100	2,820	0,7492
50—55	590	0,6802	Peste 100	355	

În urma distilațiunii a doua, un accident m'a făcut să perd cea mai mare parte din produsele volatile care trecuse între 0° și 25° și mai cu seamă pe cele dintre 0° și 12°. Porțiunile ce mi-au rămas precum și fracțiunile de peste 25° au fost distilate în aceleași condițiuni ca și în a doua operațiune. Fraționarea însă s'a făcut din 2° în 2°.

În această a treia distilare fracțiunile dintre 18° și 22° au dispărut aproape complet, trecând sau sub 18° sau peste 22°. Iată modul cum au fost împărțite:

Fracțiuni supuse la distilațiune	Cantități culese la temperaturile											
	0-5	5-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28
0—12	2130	307	71	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12—17	—	364	264	50	—	—	6	—	—	21	29	—
17—20	—	—	886	186	86	114	43	—	—	14	71	10
20—25	—	—	43	207	171	29	128	—	—	36	100	50

Credem inutil de a da cifrele tuturor distilațiunilor. Ne vom opri numai asupra acelor care prezintă un interes mai mare și din care vom pute trage concluziuni de oare-care importanță.

După distilațiunea a patra, fracțiunile au fost scuturate cu 10% acid sulfuric, apoi spălate cu o soluțiune de carbonat de natriu și cu apă; ele au fost în fine uscate și redistilate pe natriu.



*Densitățile fracțiunilor după a cincea distilare.*

Tempera- tura	D $\frac{\circ}{\circ}$	Tempera- tura	D $\frac{\circ}{\circ}$	Tempera- tura	D $\frac{\circ}{\circ}$
0—5	0,6060	42—44	0,6716	72—74	0,7316
5—8	0,6106	44—46	0,6756	74—76	0,7408
8—10	0,6122	46—48	0,6824	76—78	0,7500
10—12	0,6180	48—50	0,6873	78—80	0,7548
12—14	0,6167	50—52	0,6876	80—82	0,7557
14—16	0,6198	52—54	0,6883	82—84	0,7550
16—18	0,6220	54—56	0,6890	84—86	0,7533
26—28	0,6396	56—58	0,6854	86—88	0,7490
28—30	0,6414	58—60	0,6851	88—90	0,7445
30—32	0,6430	60—62	0,6843	90—92	0,7415
32—34	0,6450	62—64	0,6871	92—94	0,7435
34—36	0,6472	64—66	0,6924	94—96	0,7430
36—38	0,6524	66—68	0,7000	96—98	0,7486
38—40	0,6596	68—70	0,7098	98—100	0,7551
40—42	0,6644	70—72	0,7210		

Dacă esaminăm valorile densităților acestor fracțiuni, vedem că în-  
doitura curbei lor dintre 80° și 90°, observată în distilațiunile precedente,  
s'a accentuat mai tare. Maximul s'a stabilit la 80—82, cu o valoare ceva  
mai mică (0,7557 în loc de 0,7562), iar minimul la 90°—92°; valoarea sa  
s'a scoborît de o cantitate mult mai însemnată (0,7415 în loc de 0,748).

În același timp o a doua îndoitură s'a format în curba densităților  
între 50° și 60°. Acastă îndoitură începuse să apară chiar în urma  
distilațiunii a treia, curba luând forma unei linii orizontale. Acuma  
maximul,  $D_{\frac{\circ}{\circ}}^{\circ} = 0,6890$ , s'a stabilit la 54—56 și minimul,  $D_{\frac{\circ}{\circ}}^{\circ} = 0,6843$ ,  
la 60—62.

După a cincea distilare, toate fracțiunile cuprinse între 60° și 100  
au fost tratate cu amestecul nitrant.

Iată densitățile după a opta distilare:

*Densități după a opta distilare.*

Tempera- tura	D $\frac{0}{0}$	Tempera- tura	D $\frac{0}{0}$	Tempera- tura	D $\frac{0}{0}$
36—38	0,6531	58—60	0,6849	80— 82	0,7657
38—40	0,6601	60—62	0,6819	82— 84	0,7593
40—42	0,6684	62—64	0,6840	84— 86	0,7512
42—44	0,6776	64—66	0,6901	86— 88	0,7435
44—46	0,6836	66—68	0,6978	88— 90	0,7375
46—48	0,6914	68—70	0,7090	90— 92	0,7345
48—50	0,6950	70—72	0,7237	92— 94	0,7357
50—52	0,6963	72—74	0,7380	94— 96	0,7385
52—54	0,6954	74—76	0,7506	96— 98	0,7445
54—56	0,6920	76—78	0,7609	98—100	0,7515
56—58	0,6884	78—80	0,7664		

Esaminând valorile densităților din acest tablou și comparându-le cu acele ale fracțiunilor provenind din distilațiunile precedente, vedem că:

1. Îndoitura curbei dintre  $80^{\circ}$  și  $90^{\circ}$  a devenit acum îndestul de considerabilă. Maximul a crescut de la 0,7557 la 0,7657, adică cu o unitate de la a doua zecimală, și s'a stabilit în fracțiunea  $78^{\circ}$ — $80^{\circ}$ . Minimum a rămas tot la  $90^{\circ}$ — $92^{\circ}$ , însă s'a scoborit de la 0,7415 la 0,7345. Diferența între maximum și minimum este de 0,0312.

Acastă îndoitură a curbei densităților a fost observată și pentru petroleurile rusești; ea a fost studiată într'un mod foarte minuțios de către Markownikoff (Liebig's An. t. 301). Maximul găsit de dînsul este: de  $D_{\frac{1}{15}}^{\frac{1}{5}}=0,764$  în fracțiunea  $80^{\circ}$ — $82^{\circ}$  și minimum  $D_{\frac{1}{15}}^{\frac{1}{5}}=0,729$  în fracțiunea  $90^{\circ}$ — $92^{\circ}$ . Diferența între ambele valori este de 0,035, adică cu 0,0038 mai mare decât cea obținută de mine cu petrolul de la Colibași.

2. A doua îndoitură dintre  $50^{\circ}$  și  $60^{\circ}$  a devenit și ea cu mult mai pronunțată. Maximul s'a stabilit la  $50$ — $52$  cu o valoare de  $D_{\frac{0}{0}}^{\frac{0}{0}}=0,6963$ , cu 0,0073 mai mare decât după distilațiunea a cincea. Minimum a rămas tot la  $60$ — $62$ , cu o valoare de  $D_{\frac{0}{0}}^{\frac{0}{0}}=0,6819$ , cu 0,0024 mai mică. Diferența între maximum și minimum este de 0,0144.

Îndoitura curbei dintre aceste limite de temperaturi, observată de Markownikoff pentru petroleurile rusești, tot după opt fracționări, este cu mult mai pronunțată.

3. Dacă comparăm densitățile fracțiunilor din vecinătatea temperaturii de  $40^{\circ}$ , vedem ca valorile lor merg crescând în mod regulat de

la o distilațiune la alta. Acesta ar fi un indiciu că se acumulează aici o carbură cu o densitate mai mare, p $\acute{o}$ te methyltetramethylenul care ar exist $\acute{a}$  în mic $\acute{e}$  proporțiuni.

### Carbure cuprinse în părțile volatile ale petroleului de la Colibași.

Carbure acetylenice și ethylenice. — De la începutul lucrărilor mele am căutat să simplific problema ce-m $\acute{a}$  propusesem să resolvesc, cercetând dac $\acute{a}$  petroleurile ce studiam cuprind sau nu carbure acetylenice și ethylenice.

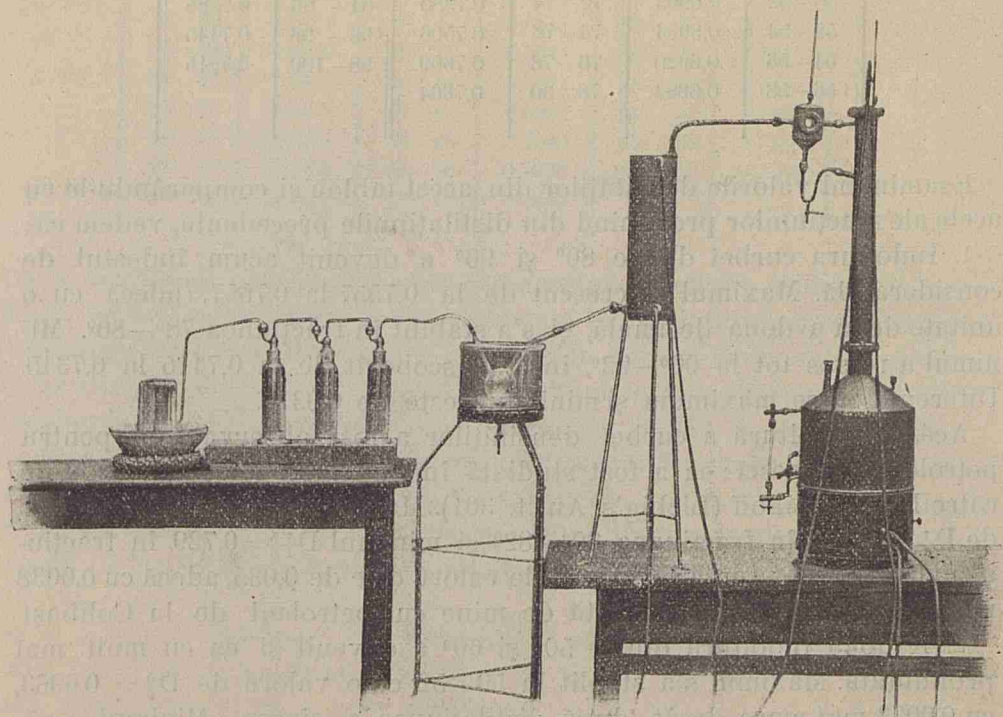


Fig. 4

Prezența acestor două clase de combinațiuni în petroleuri de diverse proveniențe fusese semnalată de mai mulți chimiști. Aș $\acute{a}$ , Engler și Iesioranski studiând petroleurile din Galiția, de la Sumatra, de la Bacu, de la Pechelbron și din Pensylvania, au găsit că ele cuprind, alături de carburele saturate, o cantitate notabilă de carbure ethylenice și

chiar acetylenice, a cĂror proporȚiune merge crescĂnd cu temperatura de ebuliȚiune (Ber. D. Ch. G. t. 28, p. 2501).

P. Sadler a gĂsiti cĂ gazurile cari se desvoltĂ din puȚurile din Pennsylvania cuprind de la 4,39 la 18,12% ethylen. (Ann. Ch. Ph. (5) t. 8, p. 570).

Marcownikoff ĂnsuŐi a constatat cĂ unele petroleuri de la BacĂ cuprind carbure din grupele acetylenicĂ ŝi dipropargylicĂ.

În experienȚele mele am cĂutat ĂntĂiĂ carburele acetylenice ŝi ethylenice Ăn gazurile disolvite Ăn petrolĂ. Pentru acĂsta, petrolul erĂ supus la distilare Ăn un aparat Claudon ŝi Morin. Refrigerentul erĂ rĂcit cu gheaȚĂ. În urma lui veniaĂ trei recipiente rĂcite de asemenea cu gheaȚĂ. Gazurile cari nu se condensaĂ Ăn recipiente erau trecute prin o serie de flacĂne spĂlĂtĂre, cuprĂndĂnd reactivii proprii de a pune Ăn evidenȚĂ aceste douĂ clase de carbure. Pentru acetylenele proprii ԁise, am ĂntrebuinȚat o soluȚiune alcoolicĂ de azotat de argint ŝi pentru acetylenele substituate o soluȚiune de chlorurĂ mercuricĂ. În nici una din experienȚele mele nu am obȚinut nici o urmĂ de derivat argentic sau mercuric al acetylenelor (fig. 4).

Carburele ethylenice erau cĂutate fĂcĂnd sĂ trecĂ gazurile prin un ultim flacon spĂlĂtor plin cu apĂ bromatĂ, fĂrĂ sĂ pot obȚine vre-o urmĂ de derivat bromat.

Carburele din aceste douĂ clase aĂ fost Ăn urmĂ cĂutate Ăn porȚiunile licide. S'aĂ esaminat pentru acĂsta fracȚiunile provenind din a treia distilare. Nu am putut ĂnsĂ ĂntrebuinȚĂ Ăn cazul acesta soluȚiunea alcoolicĂ de azotat de argint din cauzĂ cĂ alcoolul se disolvesce Ăn carburĂ, iar sarea de argint se depune.

Acest reactiv a fost Ănlocuit cu o soluȚiune amoniacalĂ de azotat de argint. Pe lĂngĂ acĂsta am fĂcut us, dupĂ cum recomandĂ Markownikoff, ŝi de o soluȚiune de permanganat de kaliĂ Ăn prezenȚa carbonatului de natriĂ. IatĂ rezultatele cĂpĂtate :

1. SoluȚiunea amoniacalĂ de azotat de argint, scuturatĂ cu 10<sup>cc.</sup> de carburĂ, nu a produs nici o reacȚiune cu nici una din fracȚiuni;

2. Apa de brom a ĂngĂlbenit Ăn mod sensibil carbura dupĂ primele douĂ picĂturi; numai Ăn fracȚiunile 26 — 28 ŝi 40 — 42 am fost nevoit sĂ torn 3 picĂturi pentru a obȚine nuanȚa galbenĂ bine pronunȚatĂ;

3. Permanganatul de kaliĂ a colorat Ăn roz carburele dupĂ prima picĂturĂ. Numai Ăn fracȚiunea 40—42 coloraȚiunea nu a persistat decĂt dupĂ a 3-a picĂturĂ.

Din aceste experienȚe putem conchide cĂ *porȚiunile volatile ale*

*petroleului de la Colibași nu cuprind nici carbure acetylenice, nici ethylenice.*

**Gazuri.** Fouqué a studiat gazurile cari se desvoltă din puțurile de petroleu din America de Nord. El a găsit că ele sunt compuse aprópe în întregime din propan, ethan și methan cu mici cantități de anhidridă carbonică și fóрте puțin azot. Ele nu cuprind nici hidrogen liber, nici oxyd de cărbune, nici acetylen, nici carbure ethylenice. (C. R. LXVII. 1045).

Din analizele lui Sadler (*loc. cit.*) rezultă că aceleași gazuri sunt compuse din ethan (75,44 la 89,65 %) și ethylen.

Hebel, analisând gazurile din vulcanii de glod din peninsula Toman, a găsit că sunt compuse din methan și ethan cu puțin oxid de cărbune. (Citat în memoriul lui Markownikoff și Oglobine Ann. Ch. Ph. (6), t. 2, p. 373).

Ronalds a studiat gazurile ținute în soluțiune în petroleurile din America și a găsit că sunt formate în mare parte din propan și din ethan amestecate cu mici cantități de aer și de anhidridă carbonică (Journ. Ch. Soc. 2 Ser. III. 92).

Lefevre a constatat, pe lângă ethan și propan, în aceste gazuri și prezența butanului (Zeitschr. f. Chem. 1869, p. 185).

Butanul a fost găsit și de Pelouze și Cahours, disolvit în fracțiunile cari distiléză între 4° și 10° (Ann. Ch. Ph. (4) t. 1, p. 1).

Pentru a culege gazurile ținute în soluțiune în petroleurile nóstre, am operat în două moduri deosebite.

Mai întâiú am cules de-a dreptul gazurile cari treceaú prin flacónele de spălare, după cum am văđut în esperiențele descrise mai sus (fig. 4).

După ce m'am asigurat că în aceste gazuri nu sunt nici carbure acetylenice, nici carbure ethylenice, am înlocuit reactivii din flacónele de spălare prin alcool la 96°. Gazurile cari nu se disolveau în acest lícid erau culese de adreptul.

Gazurile din soluțiunea alcoolică erau regenerate prin încăldire, și, atât aceste cât și cele culese direct erau analizate prin metoda eudio-metrică.

Din aceste analize rezultă că gazurile conținute în soluțiunea alcoolică sunt compuse din pentan amestecat cu o cantitate relativ mică de butan. Gazurile culese direct sunt compuse din propan și din ethan.

Eată datele analizelor.

#### I. *Gazuri regenerate din soluțiunea alcoolică.*

Volum de gaz întrebuintat la 0° și la 1m. de presiune = 2,75 c. c.  
 Contrațiune produsă prin trecerea scânteii = 10,cc.81

Anhidridă carbonică formată = 13,cc. 38.

Calculând contractiunea și anhidrida carbonică pentru 2 volume de gaz, găsim:

$$\text{Contractiunea} = 7,86.$$

$$\text{Anhidrida carbonică } 9,73.$$

Calculând volumele de pentan și butan din amestec, după ecuațiunile:

$$2 = x + y$$

$$7,86 = \frac{1}{3}x + 4y$$

avem:

$$\text{Pentan } 1,72 \text{ sau } 86\%$$

$$\text{Butan } 0,28 \text{ sau } 14\%$$

Făcând același calcul pe baza anhidridei carbonice produse, după ecuațiunile:

$$2 = x + y$$

$$9,73 = 4x + 5y$$

găsim:

$$\text{Pentan } 1,73 \text{ sau } 86,5\%$$

$$\text{Butan } 0,27 \text{ sau } 13,5\%$$

Patru alte probe de gaze, luate din timpuri diferite ale producerii lor, au fost de asemenea analizate.

Pentru 2 vol. de gaz la 0° și 1 m. presiune am obținut:

	I	II	III	IV
Anhidridă carbonică . . . . .	9,7	9,71	9,8	9,98
Pentan . . . . .	1,7	1,71	1,8	1,98
Butan . . . . .	0,3	0,29	0,2	0,02
Pentan % . . . . .	85,0	85,5	90,0	99,00
Butan % . . . . .	15,0	14,5	10,0	1,00

II. *Gazuri culese direct.* S'au analizat două probe. Ele conțineau, pe lângă carburele combustibile, și o cantitate de aer provenind probabil din modul întrebuițat de a le culege. S'a determinat cantitatea de azot care a fost considerată ca făcând parte din aer. Substrăgând acest aer din volumul de gaz întrebuițat, s'au făcut calculele relative la contractiune și la anhidrida carbonică produsă numai pentru carburele curate. Iată rezultatele obținute raportate la 2 volume de gaz:

	I	II
Contractiune . . . . .	5,6	5,72
Anhidridă carbonică . . . . .	5,4	5,48
C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> calculat după contractiune . . . . .	1,2	1,44
» » » anhidrida carbonică . . . . .	1,4	1,48
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> » » contractiune . . . . .	0,8	0,56
» » » anhidrida carbonică . . . . .	0,6	0,52

În resumat, gazurile conținute în petroleurile de la Colibași sunt compuse din ethan, propan, butan și pentan.

**Tetramethylmethan.** Pentanul, analizat sub formă gazoasă în experiențele descrise mai sus, nu poate fi alt-ceva decât tetramethylmethanul său pentanul terțiar, obținut în mod sintetic de către Lwow (Ztschr. f. Chem. 1870 p. 520 și 1872 p. 257).

Pentanul terțiar descris de Lwow este lici și are ca punct de ebuliție + 9°,5. Pentru a mă convinge că gazul extras din petroleu este identic cu acest corp, am condensat gazurile regenerate din soluțiunea alcoolică, făcându-le să treacă prin un amestec refrigerent de sare și de gheață. Am obținut astfel un lici foarte mobil care la 0° desvoltă la început puțin gaz, însă după aceea să menține foarte bine în stare lici fără a mai da cel mai mic semn de ebuliție. Densitatea sa este  $D_0^0 = 0,6086$ . Este probabil că acest lici cuprinde încă o mică cantitate de butan în soluțiune, căci, încălzit deasupra lui 0°, el începe a ferbe de la 5°.

Fracțiunile pe care le-am separat în distilațiunile fracționate între 0° și 12° trebuie să fie și ele compuse în cea mai mare parte din pentan terțiar. Densitățile lor sunt:

Pentru fracțiunea	0°— 5°	$D_0^0 = 0,6060$
» »	5°— 8°	» 0,6106
» »	8°—10°	» 0,6122

Tetramethylmethanul a fost găsit de curînd și în petroleurile rusești de către Kossatkin, care a constatat că ferbe la 9° și că nu este atacat de către acidul azotic concentrat (Ber. D. Ch. G. t. 32 p. 1449).

Sper să pot face în curînd studiul acestui corp ale cărui proprietăți sunt puțin cunoscute și a cărui derivați nu au fost încă preparați.

**Isopentan.** Fracțiunile care trec la distilațiune între 28° și 38° și care cuprind isopentanul și pentanul normal sunt în proporțiuni îndestul de mari; ele formeză aproape a patra parte din porțiunea volatilă (0°—100°) a petroleului de la Colibași.

Isopentanul se poate estrage prin distilări repetate într'o stare îndestul de mare de puritate. După 11 distilațiuni am căpătat un product

ferbând la  $29^{\circ}$ — $29,5^{\circ}$  sub presiunea 755 m.m., cu  $D_0^0 = 0,641$ . Constantele fizice ale isopentanului pur sunt, după Young: P. E. =  $27^{\circ},95$  la  $H = 760$ ; —  $D_0^0 = 0,63925$ .

Fracțiunile  $26^{\circ}$ — $34^{\circ}$ , cuprinzând isopentan, sunt atacate la temperatura ordinară de către acidul azotic fumant  $D = 1,52$ . Operând în vase închise și agitând amestecul, masa se încălzește și reacțiunea este vie. La presiunea ordinară reacțiunea este lentă, însă se urmărește în mod regulat.

Pentru a studia această acțiune am operat în baloane prevăzute cu un refrigerent ascendent răcit cu gheață. Legătura între balon și refrigerent era făcută cu dopuri de asbest. Se puneă în balon un volum de acid pentru două volume de carbură. La contactul ambelor lichide se producea o dezvoltare continuă de vapori nitroși. Făcând să treacă din timp în timp gazurile care es pe la partea superioară a refrigerentului, prin o soluțiune de hidrat de calciu, am putut constata producerea unei mici cantități de anhidridă carbonică. Reacțiunea durează mai multe săptămâni; când ea devine mai lentă se înlocuiește acidul cu altul proaspăt.

Acidul separat de carbură, amestecat cu 7—8 ori volumul său de apă, este supus la distilațiune. Vaporii de apă trag împreună cu ei un corp solid, care rămâne în suspensiune în lichidul de coloră galbenă care se condensază. Distilațiunea este continuată până când acidul din retortă este îndeștul de concentrat pentru a produce vapori rutilanți. Atunci el este scos din retortă și evaporat în mod lent în o baie de nisip la  $40^{\circ}$ — $50^{\circ}$ . În cursul evaporării se produce mirosul de acid acetic. În fine el lasă o rămășiță solidă.

Corpul solid tras de vapoarea de apă în timpul distilațiunii este alb, pulverulent, insolubil în apă, solubil în eter și alcool; din soluțiunile aceste cristalizază prin evaporare; el este un derivat nitrat.

Licórea galbenă care trece la distilațiune, cedeză eterului o substanță care posedă mirosul caracteristic de ananas al butyratului de methyl.

În fine corpul solid care rămâne după avaporarea acidului este foarte solubil în apă, și soluțiunea sa are o reacțiune acidă. El se sublimază cu ușurință în cristale aciculare fine.

Voiu continuă studiul acestor trei corpuri îndată ce le voiu obține în cantități ceva mai mari.

**Pentan normal.** Cunoscând acțiunea acidului azotic asupra isopentanului, separarea și purificarea pentanului normal devine facilă. Nu avem pentru acesta decât să tratăm fracțiunea 36—38 cu acid azotic



fumant într'un balon provădut cu refrigerent ascendent și să rectificăm carburea neatacată. Pentru a activă reacțiunea este util să încălțim la bae mariană până la ebulițiunea carburei.

Operând în modul acesta am obținut o carbură ferbând la 36.5 sub presiunea 0,752, și având ca densitate  $D_0^0 = 0,649$ .

**Methyltetramethylen.** Carburele cyclice cunoscute până acuma se deosebesc între ele prin o diferență de 30° în punctul lor de ferbere.

Ast-fel, hexamethylenul	ferbe la	80°,85
pentamethylenul	»	» 50°,
trimethylenul	»	» -12°,

După această regulă, punctul de ebulițiune al tetramethylenului ar trebui să fie către 20°. In primele distilațiuni ale petroleului de la Colibași, obținusem fracțiuni îndestul de mari în apropierea acestei temperaturi. Așă, în distilațiunea a doua rămăsese între 17° și 25° aprópe 5 litri. Șperam să găsească într'insele tetramethylenul. După cum am vădut însă la distilațiunile ulterioare, aceste fracțiuni au dispărut, o parte din carburele lor trecând la temperaturi mai jóse, iar alta la temperaturi mai înalte. Așă, după a cincea distilațiune, nu am mai avut de loc carbure între 18° și 26°. Conclusiunea ce trebue să tragem din acest fapt este că în petroleurile de la Colibași nu există tetramethylen.

Dacă se substitue o moleculă de methyl în locul unui atom de hydrogen din o carbură cyclică, punctul de ebulițiune al acesteia crește cu aprópe 21°. Așă avem:

Temp. ebul.	hexamethylenului	80°,85
»	» methylhexamethylenului	102,
»	» pentamethylenului	50,
»	» methylpentamethylenului	71.

Dacă temperatura de ebulițiune a tetramethylenului ar fi de 20°, este probabil că derivatul său monomethylat ar trebui să fərbă către 40°. Am urmărit cu multă atențiune fracțiunile cari treceau în vecinătatea acestei temperaturi. Faptul ce am constatat, după cum am observat dejă, este că densitățile lor merg crescând de la o distilațiune la alta. In tabloul următor dăm valorile densităților pentru trei fracțiuni cuprinse între 38°—44°, în patru distilațiuni deosebite. In colóna din urmă s'au inseris cantitățile în c.c. obținute după a 8-a distilațiune.

Frațiunea	D E N S I T Ă Ț I L A 0°				Can ități în ce. după a 8-a dist.
	3-a dist.	5-a dist.	6-a dist.	8-a dist.	
38—40	0,6551	0,6596	0,6595	0,6601	137
40—42	0,6615	0,6644	0,6674	0,6684	63
42—44	0,6680	0,6716	0,6720	0,6776	70

Din aceste cifre rezultă că se acumulează aici o carbură cu o densitate mai mare; ea ar pute fi methyltetramethylenul.

O altă împrejurare contribuie la rîndul ei să facă probabilă această ipotesă. Tratând cu acid azotic fumant fracțiunea 36--38 în scop de a purifica pentanul normal, am obținut prin evaporarea acidului o mică cantitate de un corp solid care posedă toate caracterele acidului succinic. Punctul său de fuziune este 180° — 181°; e solubil în apă, mai puțin solubil în alcool și foarte puțin solubil în eter. Soluțiunea apoasă, cu reacțiune acidă, neutralisată cu amoniac, precipităză chlorura de bariū și sările ferice la ebulițiune. Acidul succinic a trebuit să iea naștere din methyltetramethylen, întocmai precum acidul glutaric se produce, în condițiuni analoage, din methylpentamethylen.

În orî ce cas fracțiunile din vecinătatea temperaturii de 40° fiind relativ mici, carbura cyclică, dacă există, nu va pute fi decât în proporțiuni slabe.

**Trimethylethylmethan și pentamethylen.** — Frațiunea 50—52 presintă, după cum am văzut, un maximum de densitate a cărui valoare este, după a 8 distilațiune,  $D_0^0 = 0,6963$ .

Acest fapt—după lucrările recente ale lui S. Young asupra petroleurilor americane și ale lui Markownikoff asupra celor rusesă — nu pôte fi atribuit decât la împrejurarea că în această fracțiune există în același timp trimethylethylmethanul și pentamethylenul.

Trimethylethylmethanul, preparat în mod sintetic de Markownikoff Tscherdynzew și Iwanow (Referat Ch. C. Bl., 1899. II p. 472), are ca punct de ferbere 49°,6—49°,7 sub presiunea 0,760 și densitatea sa este  $D_0^0 = 0,6662$ . Densitatea fracțiunii noastre fiind de  $D_0^0 = 0,6963$  această creștere de valoare nu pôte fi datorită decât pentamethylenului, care după Young ferbe la 50°. (Proc. Chem. Soc. 1898/99 No. 198).

**Hexani secundari.** Frațiunile cari trec la distilațiune între 58° și 66° sunt în proporțiuni îndestul de considerabile. După a treia distilare ele întrec 10% din partea volatilă a petrolului întrebuintat. În urma distilațiunii a opta—cu toate perderile neevitabile ce am avut

în distilațiunile precedente precum și în purificările și încercările preliminare—au rămas totuși următoarele cantități:

Fracțiunea	C. c.	D $\frac{0}{0}$
58—60	1,136	0,6849
60—62	1,836	0,6819
62—64	4,167	0,6840
64—66	1,650	0,6901

Să cunosc trei isomeri secundari ai hexanului ale căror puncte de fierbere sunt cuprinse între aceste limite de temperatură. Aceștia sunt

Diisopropylul P. Eb. 58° D. la 17° 0,668.

Ethylisobutylul P. Eb. 62° D  $\frac{0}{0}$  0,7011.

Methyldiethylmetanul P. Eb. 64° D  $\frac{2}{4}$  0,6765

Densitățile acestor isomeri fiind determinate la temperaturi deosebite și coeficienții de dilatațiune nefiind cunoscuți, nu ne este cu putință să identificăm cu aceste carbure fracțiunile obținute din petroleu prin ajutorul acestei constante fizice. De altmintrele punctele lor de fierbere fiind foarte apropiate, nu putem spera să realizăm separațiunea lor prin distilațiunea fracționată. Identificarea sigură a acestor produse nu se va pute face decât prin studiul derivaților lor, studiu ce ne propunem să facem.

**Hexan normal.** Fracțiunea 68°—70° este compusă din hexan normal amestecat cu o mică cantitate de methylpentamethylen. Ea poate fi purificată prin acidul azotic fumant care oxydăză numai carbura cyclică. După câte-va tratări succesive urmate de rectificațiuni, se poate obține hexanul normal într'o stare destul de mare de puritate.

**Methylpentamethylen.** Această carbură cyclică există atât în fracțiunea 68—70 cât și în cele două următoare amestecată cu pentan normal. Proporțiunea în care ea se află în petroleul de la Colibași este îndestul de mare. În adevăr, iată cantitățile cari mi-au rămas după a opta distilare în fracțiunile de la 68° la 74°:

Fracțiunea	Cent. cub.	D $\frac{0}{0}$
68—70	2,026	0,7090
70—72	1,705	0,7237
72—74	1,002	0,7380

Dacă este ușor, după cum am văzut, să separăm din acest amestec hexanul oxydând prin acid azotic fumant methylpentamethylenul, purificarea acestui din urmă nu se poate face decât cu foarte mare di-

ficultate prin destilațiunea fracționată. Rectificând încă de două ori fracțiunea 70—72, nu mi-a fost cu puțință să ridic densitatea sa mai mult de 0,739. Densitatea methylpentamethylenului este de  $D_0^0=0.766$ . Vedem dar că productul obținut nu este încă pur. In această stare el pôte totuși servi, după cum a arătat Markownikoff, la prepararea derivațiilor methylpentamethylenului (Liebig's Ann. t. 307 p. 335).

Pentru a da o dovadă directă că fracțiunile de cari e vorba cuprind methylpentamethylen, ele aũ fost tratate cu acidul azotic fumant. In timpul oxydațiunii am constatat producerea de anhidridă carbonică. Prin evaporarea acidului am obținut un amestec de aciđi solidi bi-basici d'n care am putut isola și identifica aciđii oxalic, succinic și glutaric.

**Benzen.** După cum am vėđut dejă benzenul este luat în întregime de vaporii hexanilor și a methylpentamethylenului. Nitrând cu amestecul de acid sulfuric și azotic carburele cari distilau peste 60°, am obținut cristalı de dinitrobenzen în fracțiunile de la 64°—66° până la 74°—76. Substanța purificată prin nouă cristalisațiunii în alcool aveã ca punct de topire 90°. Ea este prin urmare *m. dinitrobenzen*.

Dosajul azotului mi-a dat:

Azot % găsit 16,88

Azot % calculat pentru  $C^6H^4(Az O^2)^2$  16,67

Cantitatea de benzen care există în petroleurile de la Colibași este fôrte mică. Din totalitatea fracțiunilor nitrate nu am putut obține de cât 12 gr. de dinitrobenzen.

**Hexamethylen.** Densitățile fracțiunilor merg crescând repede de la 74° până la 80°, unde presintă un maximum a căruı valóre este de  $D_0^0=0,7664$ . Acastă creștere de densitate nu pôte să fie atribuită benzenului, căci prin nitrare cu amestecul nitrant nu am putut obține în fracțiunile cuprinse între 76° și 86° cea mai mică urmă de dinitrobenzen. Ea nu pôte fi datorită prin urmare decât hexamethylenului.

Pentru a ne de sémã de proporțiunile în cari această carbură cyclică se află în petroleul studiat de noi, vom da aci cantitățile fracțiunilor ce am obținut după a opta distilare:

Fracțiunea	Cent. cub.	$D_0^0$
76—78	570	0,7609
78—80	538	0,7664
80—82	556	0,7657
82—84	431	0,7593
84—86	416	0,7512

Este evident că hexamethylenul din aceste fracțiuni nu este curat densitatea sa fiind, după S. Young și Em. Fortey, (J. Ch. Soc. t. 75, p. 873)  $D_4^{20} = 0.79675$ . În porțiunile ferbând la o temperatură mai josă el trebuie să fie amestecat cu methylpentamethylen și poate și cu hexan normal, iară în cele cu punct de fierbere mai înalt cu heptani.

**Toluen.** Toluenul ca și benzenul se bucură de proprietatea ca să fie tras de către vaporii carburelor mai volatili decât dînsul. Nitrând cu amestecul de acid sulfuric și de acid azotic fracțiunile cuprinse între  $90^\circ$  și  $100^\circ$ , s'a format în fie-care din ele cantități notabile de dinitrotoluen. Purificând această substanță prin cristalisări în alcool, am putut obține cristali monoclinici bine definiți al căror punct de fuziune era de  $70^\circ$ — $71^\circ$ . Este evident că aveam acolo 2,4 dinitrotoluen.

Cantitatea totală de derivat dinitric al toluenului ce am putut culege în aceste operațiuni este de 70 grame. Toluenul prin urmare se află în proporțiuni mai considerabile în petroleul de la Colibași decât benzenul.

Împreună cu dinitrotoluenul solid s'a produs și o materie oleioasă roșietică, însă în cantități prea mici pentru a pute fi identificată; ea este probabil unul din derivații mononitrici ai toluenului.

**Heptani.** Iată cantitățile fracțiunilor dintre  $90^\circ$  și  $100^\circ$  cuprinzând heptanii cari au rămas în urma distilațiunii a opta.

Fracțiuni	Cent. cub.	$D_4^{20}$
90— 92	954	0,7345
92— 94	912	0,7357
94— 96	823	0,7385
96— 98	1010	0,7445
98—100	390	0.7515

Dacă esaminăm densitățile acestor fracțiuni, vedem că ele sunt mai mari decât acele ale heptanilor. Toluenul fiind eliminat prin nitrare, nu putem atribui escesul de densitate constatat decât faptului că heptanii trebuie să fie amestecați cu carbure cyclice. Carburele cyclice cari posedă puncte de ebulițiune cuprinse între aceste limite de temperatură sunt: dimethylpentamethylenul care ferbe la  $93^\circ$  și methylhexamethylenul care ferbe la  $100^\circ$ — $102^\circ$ .

\*  
\*  
\*

În un al doilea memoriu pe care sper să-l pot prezenta în curînd Academiei, voi espune lucrările ce am făcut pentru a elucidà unele

puncte rămase obscure în studiul părților volatile ale petroleului, precum și cercetările mele asupra compoziției chimice a fracțiilor care distilază peste 100°.

Înainte de a termina, sunt dator să adresez mulțumirile mele asistentilor mei, domnii N. Costăchescu și I. Gheorghiu, care mi-au dat concursul lor în facerea acestor lucrări.

---

$D_{0}^{\circ}$   
0,7700

Poni, Petroleurile române.

