

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

FACULTATE DE ȘTIINȚE

No. 59.

TEZE

PREZENTATE

FACULTĂȚII DE ȘTIINȚE DIN BUCUREȘTI

PENTRU OBTINEREA

TITLULUI DE DOCTOR INGINER CHIMIST

DE

ADALBERT SANDOR

INGINER CHIMIST



TEZA I. Contribuțiuni la studiul distilării la temperaturi joase și al extracțiunii cu tetralină a cărbunilor din Valea Jiului.

TEZA II. Chestiuni propuse de Facultate: Origina cărbunilor fosili văzuți în Lunca Publică ultimelor cercetări.

Susținută la Iunie 1930 în fața comisiei examinatorii compusă din:

D-l profesor Dr. C. Miculescu, președinte.

D-l profesor Dr. A. Zaharia

D-l profesor Dr. ing. N. Dănilă } membri.



TIMIȘOARA
IMPRIMERIE ROMÂNEASCĂ
1930.

Ministerul Lucrărilor Publice
ȘCOALA POLITEHNICĂ
TIMIȘOARA

Biblioteca

Nr. filă 5353
Seria 16 e
Nr. d- intrare
V. din lista g

Inchin această lucrare

memoriei Tatălui meu,

Mamei și Soției mele.

Domnului
Profesor Ion Cristescu
mulțumiri și recunoștință.



Această lucrare s'a început sub direcția Domnului

Profesor C. Otin

și s'a terminat sub direcția Domnului

Profesor N. Dănăilă

Exprim Domnilor Profesori viile mele mulțumiri.

Contribuțiuni la studiul distilării la temperaturi joase și al extracțiunii cu tetralină a cărbunilor din Valea Jiului

de
A. Sandor

Istoric, considerațiuni generale și partea teoretică.

Despre cărbunii fosili știm astăzi că nu conțin carbon elementar, cum s'a crezut mai de mult, ci constituesc un amestec foarte complicat de diferite substanțe organice, formate prin descompuneri vegetale și animale. Intre metodele, cari permit o privire în complexul componenților cărbunilor, ocupă un loc important distilarea la temperaturi joase și extracțiunea cu solvanți.

Distilarea huilelor la temperaturi ridicate are ca rezultat pe lângă cox și un gudron aromatic, format prin pirogenare. Apele de distilare au reacțiune alcalină și conțin amoniac liber. Din compoziția acestor produse desigur nu putem trage concluzii asupra compoziției materiilor prime.

Este cunoscut, că randamentul în gudroane este cu atât mai mare, cu cât e mai joasă temperatura de distilare. Industria distilării ligniților se folosește de procedee mai menajante, distilând între 400—650°. Totuși aceste procedee nu pot fi considerate ca prea menajante, ceea ce se poate constata și din faptul, că în industrie se obțin numai 60—70% din randamentul teoretic în gudroane.

Un procedeu mai menajant, distilarea ligniților cu vapori de apă, a fost încercat de *Ramdohr* 1), (1870) și mai târziu de *E. von Boyen* 2), (1893) cu scopul de a obține ceară de montan cât se poate mai puțin descompusă. Aceste lucrări au un caracter mai mult tehnic și sunt obiectul unor brevete.

Primele lucrări științifice despre distilarea cărbunilor la temperaturi joase au fost comunicate de *E. Börnstein* 3), în 1906, care se ocupă cu cercetarea produșilor obținuți la distilarea diferitelor tipuri de huile prin încălzire lentă, succesivă, până la cca 450°. Gudronul obținut din huile a fost descompus în substanțe acide, neutre și bazice. Cu metoda *Holde* s'a determinat parafina în cantitate de cca 1%. Apele aveau reacțiune slab alcalină. Paralel cu aceste încercări s'a studiat și distilarea ligniților, cercetându-se deaproape produșii, în primul rând gudronul primar. Distilările au fost executate într'un dispozitiv care permitea culegerea produșilor la temperatura

formării, evitând astfel pirogenări pe pereții vasului de distilare. Autorul a observat începutul degajării gazelor la 200—250°, iar cea mai mare parte a gudroanelor s'a degajat între 350—400°. Gudronul obținut dintr'un lignit bituminos era consistent, mai greu decât gudronul tehnic, cu punct de congelare 30—40°; cel obținut dintr'un cărbune ceh era o masă lichid-vâscoasă, mai ușoară și mai bogată în fenoli.

Lucrările de *M. G. Christie* 4), *A. Bauer* 5), *A. Peters* 6), se ocupă detaliat cu gazele degajate la distilarea menajantă (1905—1908). *Burgess* 7), *Wheeler* au publicat lucrări mai importante în acest gen. Ei distilând diferite huile au cercetat cu deosebită atențiune gazele degajate. La 450° au observat degajarea hidrocarburilor etan, propan, butan, constatând, că la 700° încețază degajarea hidrocarburilor și peste această temperatură se observă degajarea de hidrogen, ceea ce, după părerea autorilor, este un semn, că unele substanțe se descompun cu degajare de hidrogen.

Incerări mai mult industriale au fost executate în anul 1913 de *C. T. Beilby* 8), care distilând cărbunii într'un cuptor cu încărcare medie zilnică de 15 tone la temperatura de 400—500° a obținut gaze cu 7570 Cal. și un semicox, care brichetat cu 7% smoală dădea un combustibil bun, arzând fără fum.

Incerări asemenea în stil mare publică *S. W. Parr* și *H. Olin* 9). Autorii se ocupă cu distilarea cu vapori de apă a cărbunilor într'un cuptor special. Gudronul primar a fost supus distilării fracționate și analizat. Semicoxul avea 18% materii volatile.

Distilarea la temperaturi joase a preocupat și industria, în special în Anglia, unde s'a anunțat un număr mare de brevete și s'a înființat industrii mari cu scopul de a produce din cărbune în primul rând un combustibil fără fum, semicox (așa zis „coalite“). În ultimi ani s'a lucrat mai mult în direcția de a produce gudron primar de calitate bună.

În timpul războiului s'a făcut în Germania sforțări mari de a produce din gudroane primare benzine și uleiuri. În 1914 s'a înființat în Muhlheim-Ruhr „Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung“ sub direcția profesorului *Franz Fischer*, cu scopul de a studia problemele științifice în legătură cu cărbunii. *F. Fischer* și colaboratorii (10) săi au studiat între altele și condițiunile distilării la temperaturi joase a huilelor și ligniților, cercetând de aproape producții primari. Paralel au examinat condițiunile distilării, stabilind criterii importante pentru industrie.

Produsul lichid al distilării la temperaturi joase a huilelor, gudronul primar, care se naște din cărbune prin încălzire lentă până la temperatura de 500—550°, este cu totul diferit de gudronul ordinar, care se obține la coxificare sau fabricare de gaz, în cuptoare speciale, unde cărbunele se încălzește brusc la temperatura de 900—1100°. Pe când ultimul, un produs pirogenat, are mai mult un caracter aromatic, gudronul obținut la temperaturi

joase prezintă un produs primar față de cel de mai sus, conținând în mare parte hidrocarburi asemănătoare petrolului. Degajarea gudronului primar începe la cca 300° și este terminată la 550°. Randamentul în gudron la distilare la temperaturi joase este mai mare decât cel provenit în urma coxificării și cel rezultat la fabricarea gazului. Gudronul primar nu conține naftalină și antracen, în schimb conține uleiuri vâscoase, (10) parafină și benzine (11).

O cercetare detaliată a gudronului din *ligniți* a fost executată în anul 1917 de *W. Schneider* (13) în „Kohlenforschungsinstitut“-ul din Mühlheim. Autorul a studiat compoziția chimică a gudronului obținut dintr'un lignit bituminos (Mitteldeutsche Schmelzkohle) și a unui lignit sărac în bitumen. În ambele cazuri gudronul primar se distinge de gudronul primar din huile prin consistență și procentul mai mare în parafină. La prelucrarea gudroanelor în uleiuri vâscoase s'au obținut în ambele cazuri rezultate asemănătoare din punct de vedere calitativ și cantitativ cu cele obținute din huile. Se observa, că uleiurile vâscoase sunt preexistente în huile, pe când în cazul ligniților se formează în decursul distilării prin descompunerea bitumenului. Comparând gudronul primar cu gudronul tehnic din ligniți rezultă, că ultimul poate fi considerat ca un produs, care s'a format prin pirogenarea gudronului primar pe costul substanțelor acide, rezinice și a uleiurilor vâscoase. 14).

Cărbunii românești au fost studiați din punct de vedere al distilării la temperaturi joase de D. D. prof. *N. Dănăilă* și *I. Blum* 15), dovedind, că din cărbunii românești se pot obține produși de valoare.

În laboratorul de Fizică Industrială al Școalei Politehnice din Timișoara s'au făcut sub Direcția D-lui profesor *I. Cristescu* 16), cercetări asupra ligniților românești determinându-se la mai multe probe datele caracteristice importante din punctul de vedere al distilării.

Metoda distilării la temperaturi joase constituie un procedeu, care pe lângă importanța lui tehnică permite și o privire mai profundă în compoziția chimică complicată a cărbunilor decât analiza elementară și arată relații interesante între cărbuni și petrol. Totuși nu poate fi considerat ca procedeu cel mai menajant pentru cercetarea cărbunilor, această dacă ținem cont de faptul, că la distilarea sub presiune ordinară și la temperatura de cca 500° se descompune majoritatea substanțelor organice. Descompuneri mai lente, la temperaturi mai joase, ar permite distilarea în vid. În literatura științifică găsim puține lucrări cari tratează această problemă. *Wheeler* (17, 18, 19, 20) a întrebuițat la distilare un vas de sticlă care era încălzit electric, și era pus în legătura cu trei vase de culegere, dintre cari două au fost răcite cu aer lichid sau acid carbonic solid și eter. Distilările s'au executat în vid de 20 mm., cu câte 200—1250 gr. cărbune, întrebuițând o pompă *Sprengel*, care permitea culegerea gazelor. Distilarea a durat mai multe săptămâni. Temperatura maximă a fost 400°. Gazele degajate la început conțineau bioxid de carbon și hidrocarburi parafinice. La 270° a observat o descompunere și

gazele conțineau H_2S , CO_2 hidrogen și hidrocarburi. În proporție cu creșterea temperaturii creștea și procentul în hidrocarburi. În total s'au cules din 100 gr. cărbune 5000 cm^3 gaze. Temperatura la care se descompun substanțele și din care se naște majoritatea hidrogenului este în vid peste 400° .

Pe lângă gazele și apa de distilare s'a obținut cca 6% gudron. Degajarea gudronului a început la cca 310° sub forma unui lichid cu miros plăcut și cu densitate 0,999. Apa de distilare avea reacțiune acidă și pe lângă clorură de amoniu conținea și acid clorhidric liber.

Gudronul conținea :

1. Hidrocarburi nesaturate 40—50%.
2. Naftene și parafine lichide 40%.
3. Fenoli în spezial crezoli, și xilenoli.
4. Substanțe aromatice, homologi ai naftalinei, naftalină însă nu.
5. Baze piridice.

Din părțile grele ale gudronului a reușit izolarea unei parafine solide, care după analiza elementară ar avea formula $C_{26} H_{54}$ — $C_{27} H_{56}$. Prezenta benzenului, xilenului, toluenului, naftalinei și hidrocarburilor solide n'a fost constatată, ceace este în contradicție cu lucrările interesante ale lui *Pictet*.

Pictet, 21), la primele încercări a întrebuițat un dispozitiv simplu. Un tub conținând 250 gr. cărbune din *Montrambert*, a fost încălzit într'un cuptor de combustie și evacuat cu o pompă de apă. Distilând până la temperatura de 450° a obținut $3\frac{1}{2}\%$ gudron. Din fracțiunea $255—285^\circ$ a gudronului a separat hexahidrofluoren, care a fost găsit de el și într'un extract cu benzen din cărbune. La aceasta se va reveni într'o altă parte a lucrării de față.

Intr'o altă lucrare, comunicată împreună cu *Bouvier* 22) a întrebuițat *Pictet* o retortă de fer, care a fost evacuată cu trei pompe de apă, reușind astfel să țină continuu presiunea sub 40 mm . Cu acest dispozitiv n'a fost posibilă cercetarea gazelor, s'a observat însă că ele aveau miros de izopren și butadien. Apa de condensare în cantitate de 5% avea reacțiunea acidă și nu conținea amoniac nici sub formă combinată. Coxul rămas era fragil, conținea puține materii volatile și ardea mai ușor decât coxul ordinar. Gudronul, produsul principal, în cantitate de 4% era asemănător gudronului descris de *Wheeler*; nu conținea fenoli spre deosebire de rezultate lui *Wheeler*, conținea însă o cantitate mai mare de baze. Gudronul, după ce a fost tratat cu hidrat de sodiu și acid sulfuric diluat, a fost de mai multe ori fracționat în vid, apoi și la presiunea ordinară. După tratarea fracțiunilor cu sodiu metalic și acid sulfuric fumant a rămas un amestec care constă din hidrocarburi saturate și naftene, a caror analiză elementară corespundea formulei $C_n H_{2n}$. Din acestea a reușit să identifice corpurile $C_{10} H_{20}$ și $C_{11} H_{22}$. Primul s'a dovedit ca hexahidrodurol, celălalt probabil un pentametilderivat corespunzător. Mai departe a reușit să identifice corpul $C_{13} H_{16}$, care s'a dovedit identic cu hexahidrofluoren. Dintr'o fracțiune mai înaltă a izolat un compus

cristalin, cu compoziția $C_{30}H_{60}$. Din comparația acestor rezultate cu cele obținute de *Mabery* 23) din Petrolul din Canada a rezultat o interesantă coincidență în mai multe puncte.

Compusul $C_{30}H_{60}$ a fost identificat ca melen, o hidrocarbură, care după proprietățile chimice ar fi saturată și a cărei constituție chimică nu este cunoscută. Aceiaș substanță a fost găsită în anul 1848 de *Brodie* în ceară. Ea mai fost găsită și în petrolul din Galiția.

Aceste ar fi rezultatele distilării în vid a huilelor.

În anul 1913 au publicat *W. Schneider* și *H. Tropsch* 24) o lucrare asupra distilării în vid a ligniților. Autorii au distilat un lignit bituminos înainte și după extracțiune cu benzen. Paralel au distiliat și o ceară de montan.

Distilările au fost executate într'un vid de 3—9 m/m într'o retorta de fer cu câte 100—150 gr. cărbune. Ea era pusă în legătură cu un vas răcit cu apă și două vase răcite cu aer lichid. Distilare a început la 155—160 și a fost terminată la 300—330°. La distilarea lignitului s'a condensat în primul vas un gudron cu punct de congelare 53°, iar în vasele răcite cu aer lichid un ulei volatil cu miros neplăcut de compuși ai sufului. Randamentul în gudroane a fost 27,1%, față de 25,7% la distilarea obișnuită. În cazul lignitului extras, randamentul era ceva mai mic, produșii însă se asemănau mult cu cei obținuți din lignit neextras. La fel s'a procedat și cu ceara de montan.

Făcând comparația produșilor obținuți mai sus a rezultat, că prin distilarea ligniților în vid bitumenul este expus descompunerii. La distilarea în vid a huilelor prin urmare ne putem aștepta cu atât mai puțin la o izolare fără descompuneri, fiind în acest caz temperatura de distilare mai ridicată.

O metodă, care ar permite într'adevăr izolarea unor substanțe din cărbune sub forma lor originală, ar fi tratarea cu disolvanți. Este cunoscută solubilitatea mică a cărbunilor în disolvanți indiferenți, alcool, eter, benzen etc. Astfel, că în lipsă de material majoritatea lucrărilor în acest domeniu are mai mult un caracter de orientare. Primul, care a reușit să izoleze din extractul cu benzen substanțe bine definite, a fost *Pictet* 25). *Pictet* având ocazie să execute extracțiuni în mare într'o fabrică a avut posibilitate de a lucra cu cantități mai mari de extract.

În colaborare cu *Ramsayer* a studiat extractul cu benzen dintr'un cărbune din *Montrambert*, din care a reușit să izoleze o hidrocarbură din seria substanțelor hidroaromate: hexahidrofluorenil. Din fracțiunile mai înalte a extractului *Pictet* și *Bouvier*, au reușit să izoleze și melenul. Autorii au găsit melen și în două probe de parafină, obținute din petrolul din Galiția.

Pictet, *Ramsayer* și *Kayser* 26) într'o altă lucrare au studiat extractul cu benzen dintr'un cărbune din regiunea *Saar*, care între altele conținea în primul rând hidrocarburi saturate și nesaturate, dihidrotoluen C_7H_{10} , dihidrometaxilen C_8H_{12} , dihidromesitilen C_9H_{14} , hidrocarbura $C_{10}H_{16}$, naftalina și dihidrofluorenil $C_{13}H_{20}$, $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$, $C_{13}H_{24}$ și $C_{12}H_{26}$ s'au

dovedit că sunt hidrocarburi naftenice identice ce cele găsite de *Mabery* în petrolul din Canada și mai târziu de *Pictet* în gudronul obținut prin distilarea huilelor în vid.

Spre a mări randamentul extracțiunii cu benzen *Fischer* și *Gluud* 30) au executat extracțiunea la presiuni de cca 45—50 Atm, adică aproape de constantele critice ale benzenului. Au reușit astfel să măriască randamentul:

la huile de la 0,1 — 0,15% (80°) până la 6 $\frac{1}{2}$ %

la ligniți de la 11% (în Soxhlet) până la 25%

la caneluri de la 1% („ „) „ „ 4%.

Soluția benzenică a extractului obținut din huile sub presiune este un lichid cu fluorescență mare. La evaporare rămâne o substanță de culoare brună-închisă, cu miros de petrol. În ligroin se disolvă o parte mică, cca 1%.

W. Schneider și *H. Tropsch* 31) au dovedit, că prin simplă încălzire a cărbunilor la cca 250°, în unele cazuri se poate mări randamentul în extract în proporții considerabile, prin trecerea bitumenului insolubil în bitumen solubil în benzen.

S'au încercat și alți disolvanți indiferenți ca alcool 32.) eter 33), acetat de amil 34), sulfură de carbon 35), toluen 36) cloroform. Cu toate însă s'au obținut randamente foarte mici și fără rezultate științifice mai însemnate. Randamente cu mult mai mari se pot obține cu alți disolvanți organici, ca piridina, chinolina, anilina sau fenol. Aceștia însă au desavantajul, că nu sunt indiferenți din punct de vedere chimic iar acțiunea lor asupra cărbunilor nu poate fi considerată că o simplă dizolvare. În cazul acesta din compoziția extractului nu se pot trage concluziuni asupra compoziției cărbunelui.

F. Fischer și *W. Gluud* 37) au încercat în sfârșit extracțiunea cu un disolvent anorganic, bioxidul de sulf lichid. Această substanță, ca disolvent, are avantajul, că acționează fără se atace substanțele cărbunelui și poate fi îndepărtată la o temperatură sub 0°. La extracțiunea huilelor cu bioxid de sulf lichid s'a obținut o soluție roșie închisă. Evaporând disolventul întrebuințat a rămas un ulei de culoare galbenă. Din ligniți s'a obținut un extract cu caracter de rezine.

Extracțiunea cărbunilor cu naftalină a fost executată de *R. Pinta* și *M. Ostwald* 38). Ei au obținut extracte sărace în O, S, și cenușe. Distilând extractul s'a primit un cox cu rezistență mică și un gudron sărac în fenoli.

Naftalina ca disolvent prezintă desavantajul prin faptul, că separarea ei de produșii disolvați este anevoioasă. Produșii de hidrogenare ai naftalinei în schimb prezintă o întrebuințare mult mai avantajoasă. Tetralina, un produs lichid, cu punct de fierbere înalt și cu capacitate de dizolvare mare permite extracțiunea în mod simplu și la temperaturi mai înalte. *F. Fischer* 42), presupunând, că tetralina în contact cu cărbune se va descompune la încălzire prin dehidrogenare și în consecință ar putea avea un efect hidrogenant asupra cărbunelui, nu recomandă aceasta substanță pentru cercetarea științifică a cărbunilor. La ligniți extracțiunea cu tetralină a fost studiată pentru prima-

dată de *E. Berl și W. Schmidt* 39). Autorii au executat extracțiuni cu benzen, triclormetran decalină și tetralină la ligniți și șisturi bituminoase. Ei au constatat, că capacitatea de disolvare a tetralinei este cu mult superioară celorlalți disolvanți. Extractul obținut din din lignit bituminos avea compoziția următoare :

11,2% substanțe plastice, asemănătoare cu ceară
40,5% rezine
20,8% smoală
12,3% substanțe acide.

H. Novak și I. Hubacek 43) au aplicat metoda extracțiunii cu tetralină la două probe de lignit ceh și două probe de huile.

Intr'o autoclavă de 20 l. au introdus 5 Kg. cărbune și 10 l. tetralină executând extracțiunea la temperatura de peste 300° și presiunea 18 Atm. timp de 8 ore. Din ligniți au obținut astfel 26—24%, calculat la substanța organică, iar din huile 32—30% substanțe solubile. Cărbunele rămas, la extracțiunea cu piridină a mai dat 12—9% extract, astfel că totalul substanțelor solubile se urca la 44—39% (în subst. organică). Extractele, după tratare cu eter de petrol, alcool etilic, benzen, au fost cercetate mai departe. Randamentul neobișnuit de mare se datorește faptului, că extracțiunile s'au executat la temperatura de peste 300° și de aceea rezultatele nici nu pot fi comparate cu datele altor autori.

In decursul executării luerării de față a apărut o lucrare de *E. Berl și H. Schildwächter* 40) despre extracțiunea huilelor cu tetralină. Autorii au executat extracțiuni cu tetralină sub presiune de 6. 5. Atm. (250°) obținând randamente de cca 20% la „*Gasflammkohle*“ și 16% la cărbune gras. Extracțiunile au fost executate cu cărbune uscat în curent de CO₂ și repetate de 4—5 ori. Cărbunele rămas dela extracțiune a fost distilat într'o retortă de aluminiu. Ei au obținut astfel foarte puțin gudron. Pe baza acestor încercări autorii presupun, că gudronul primar și extractul cu tetralină se formează din aceleași substanțe.

Produsul obținut prin extracțiune are culoare neagră lucioasă, este dur și fragil. La prelucrarea acestui extract s'au întrebuițat două metode.

1. Pentru a separa substanțele nesaturate, extractul din „*Glasflammkohle*“ a fost tratat cu bioxid de sulf lichid. Substanțele saturate au fost tratate cu eter, eter de petrol, hidrat de sodiu și acid sulfuric obținând astfel :

1,43% substanțe acide
0,034% substanțe bazice
7,84 % substanțe asflice și rezinice
27,00% uleiuri neutre.



2. Substanța s'a tratat cu eter și apoi cu eter de petrol înlăturând astfel substanțele astfaltice. După tratarea substanțelor solubile în eter de petrol cu acid sulfuric și hidrat de sodiu, uleiurile neutre au fost tratate cu ajutorul bioxidului de sulf lichid, și separate în substanțe saturate și nesaturate. Frațiunile acestea au fost distilate separat în vid. Din substanțele nesaturate au reușit să separe compuși cu formula C_nH_{2n-4} până la C_nH_{2n-10} . Din substanțele saturate au identificat parafine C_nH_{2n+2} . Pe baza analizei, formula lor ar fi $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$ și $C_{30}H_{60}$ ($C_{30}H_{62}$). Hidrocarbura C_{30} —, e cristalizată sub forma de ace fine, ceace după autorii nu s'a observat niciodată la parafine, cari cristalizează de regulă în plăci. Melenul găsit de *Pictet* în extractul cu benzen din huile avea formula $C_{30}H_{60}$, punctul de topire 63° și cristalizare în ace. Pe baza această-presupun autorii că substanța ar fi identică cu melen-ul. Autorii publică microfotografii asupra formei de cristalizare a acestor hidrocarburi.

În toamna anului 1927 am fost consiliat de Domnul prof. *Cr. Otin* să studiez extracțiunea cărbunilor cu tetralină paralel cu distilarea la temperaturi joase. Ca material de încercare am întrebuințat cărbuni din Petroșani și Vulcan, cari fac parte din zăcămintele bogate ale Văii Jiului. Aceste zăcămintele sunt una din cele mai importante izvoare de energie și în urma progresului științei și a metodelor industriale în acest domeniu, ele vor putea deveni și materie primă importantă în industria națională.

* * *

Scopul lucrării de față este de a studia, care este rezultatul extracțiunii cu tetralină sub presiune și la temperatură de cca 250° a cărbunilor din Valea Jiului și dacă extracțiunea cu tetralină poate fi executată într'adevăr fără descompuneri considerabile.

Cărbunii din această regiune au fost cercetați din punct de vedere al distilării la temperaturi joase de D. D. prof. *N. Dănăila* și *I. Blum* 15), iar în laboratorul de Fizică Industrială a Școlii Politehnice din Timișoara de D. prof. *I. Cristescu* și *A. Sandor* 16). Din numeroasele straturi ale bazinului din Valea Jiului am ales 1) Petroșani str. IX, care în lucrarea de mai sus s'a dovedit ca cel mai bogat în gudron primar. Spre comparație am determinat datele caracteristice ale stratului vecin 2) strat VIII, și 3) a unei probe din Vulcan.

Cărbunii din Valea Jiului aparțin formație terțiare (41). Din punctul de vedere chimic însă au mai mult sau mai puțin caracterul huilelor, fapt care se poate constata și la studiul datelor analitice. Procentul în carbon ne-ar îndreptăți să-i clasificăm în rândul huilelor. Studiind comportarea acestor probe la încălzire în crezut de platină închis, putem constata un procent mare în materii volatile și în cazul probei 2) și 3) coxul este mai mult sau mai puțin aglomerat; materiile volatile ard cu flacără lungă luminoasă.

Randamentul distilării, determinat cu retorta de aluminiu *Fischer*, a fost în cifre rotunde la proba 1) 21%, proba 2) 12%, proba 3) 15%. Apa

de distilare are în toate trei cazurile reacțiune alcalină, deși în majoritatea cazurilor și la huile se obțin ape acide. Aceasta se explică prin faptul că probele conțin un procen mare de azot.

Compoziția gazelor de distilare este mai apropiată de cea a huilelor. Este cunoscut, că conținutul de CO_2 în gazul de distilare scade în raport invers cu vârsta geologică a cărbunilor. La ligniți tineri se urcă chiar până la 55%. Pe baza analizei gazelor de distilare a cărbunilor din Lupeni, I. Blum 46) între altele îi clasifică în rândul huilelor.

Gudronul primar din proba 1) obținut din cuptorul rotativ are densitate mai mică decât apa, 14% substanțe acide, 9% benzine (până la 200°) și 40,5% părți, cari distilă până la 300°. Este de remarcat procentul mic în fenoli. Acest gudron se asămăna cu gudronul obținut din caneluri.

Înainte de a începe extracțiunea cu tetralină s'au executat extracțiuni cu benzen în Soxhlet spre orientare asupra conținutului de bitumen solubil, obținând 1,4% extract vâscos, de culoare brună fără fluorescență, care după Donath 44) ar fi caracteristică huilelor. Repetând extracțiunea cu benzen la presiunea de 7 Atm. în autoclavă, randamentul în bitumen a rămas aproape acelaș.

Extracțiunea cu tetralină a fost executată deasemenea mai întâi la temperatura de fierbere (203—204°), obținând chiar la această încercare o cantitate considerabilă de substanțe solubile în tetralină, în cifră rotundă 6%. Aceasta extracțiune a fost executată repetând experiența de patru ori. La încercarea sub presiune, spre a simplifica metoda, m'am mulțumit cu o singura extracțiune, ținând cărbunele împreună cu tetralina mai mult timp sub presiune (6 ore). Randamentul extracțiunii este la proba 1), 14%, proba 2), 19% proba 3) 16%.

Ca produs de extracție am obținut o substanță solidă de culoare neagră, lucioasă, fragilă cu duritate relativ mare. La îndepărtare prin distilare a tetralinei din amestecul de reacțiune am separat în cantitate mică o fracțiune cu punct de fierbere între 207—245°. Fracționând din nou, am putut constata, că ea constă în mare parte chiar din tetralină, restul pare a conține alți derivați de naftalină, probabil dihidronaftalină formată prin dehidrogenare în cursul extracțiunii. La o încercare oarbă, încălzind tetralina cu nisip de mare calcinat, la temperatura de 285°, am obținut aceeași fracțiune lichidă în cantitate de cca 1% (a tetralinei), dovedindu-se astfel, că tetralina însăși se descompune la încălzire sub presiune. Repetând aceste încercări la diferite intervale de temperatură, se constată, că la 255° tetralina nu se descompune în timp de 2 ore.

Berl și Schildwächter susțin, că extractul cu tetralină și gudronul primar se formează din aceleași substanțe. Ori rezultatele noastre nu dovedesc aceasta. Executând extracțiunea numai odată, pe lângă extract, am obținut și randamente în gudroane primare apropiate de cele ale cărbunelui netratat cu tetralină (gudron b). Chiar din aceste încercări reese, că printr'o singură

extracție cu tetralină, combinată cu distilare procentul, în materii volatile crește, iar procentul în produse lichide și solubile crește cu mai mult de 50%.

T a b l o u No. 1.

proba	I.	II.	III.
gudron primar	21,20%	12,00%	15,24%
gudron b)	20,43%	10,36%	12,45%
extract cu tetralină	14,16%	19,94%	16,22%
extract+gudron b)	34,59%	30,30%	28,67%

S'ar putea presupune, că la încercările de mai sus substanțele solubile n'ar fi fost complet extrase și deaceia randamentul în gudronul b). Am executat în consecința extracțiuni repetate la 255°, spre a putea răspunde la întrebările următoare: 1) care este maximum în substanțe solubile în tetralină, 2) extractul cu tetralina și gudronul primar se formează din aceleași substanțe sau nu?

Rezultatele obținute sunt următoarele:

T a b l o u No. 2.

Extracțiuni totale.

proba	I.	II.
extract total	12,10%	20,25%
gudron b)	20,52%	9,03%
extract+gudron b)	32,62%	29,28%

Făcând comparație între aceste rezultate se constată, că pîntr'o singură extracțiune cu tetralină am obținut maximum în substanțe solubile în tetralină, la extracțiuni repetate chiar mai puțin extract sau în cazul cel mai bun rezultate egale.

Această anomalie aparentă se explică astfel:

Probele de cărbuni au fost luate în lucru fără o uscare prealabilă, în al doilea caz însă apa a fost îndepărtată în cursul extracțiunii (vezi partea experimentată), astfel, că asupra cărbunelui a acționat în primul caz sistemul apă-tetralină, iar în al doilea caz numai tetralina. Rezultă deci, că prezența vaporilor de apă influențează favorabil extracțiunea cu tetralina. Dealtfel *Fischer* și *Schneider* 45) executând extracțiuni cu benzen au constatat, că randamentul extracțiunii este mai mare în cazul cărbunilor umezi.

Este deci sigur, că cel puțin în cazul probelor noastre randamentul în substanțe solubile în tetralină nu stă în raport direct cu cel în gudroane, iar cărbunele extras cu tetralină mai conține substanțe gudronogene în cantități considerabile.

S'ar putea presupune, că prin încălzirea cărbunilor cu resturi de tetralină în retorta de aluminiu, ar rezulta mai departe o desagregare a cărbunilor. La aceasta putem răspunde cu rezultatul încercărilor recente făcute de

D. I. W. Kreulen 57) care, distilând cărbuni în retorta de aluminiu cu san fără tetralină, a constatat că randamentul în gudroane nu este influențat de prezența tetralinei.

Produsul principal el extracțiunii are la cald miros plăcut, asemănător cu cel al asfaltului natural. Asămănarea acestui extract bituminos cu asfaltul natural se poate constata și la studiul proprietăților fizice și chimice. Proprietățile extractului se pot compara cu cele ale asfaltitelor, cum e de ex. gilsonita. În tabloul de mai jos dăm o comparație a produsului nostru cu diferite feluri de asfalt 47).

T a b l o u I No. 3.

	Extract tetralina (Proba 1)	Gilsonit	Asphalt din Bertheim	Asphalt din Trinidad	Smoala pin cărbuni brun
Densitate	1,063	1,043			
Punct de fuziune	142°	147—155°		100—106°	86°
Solubil în CS ₂	82,25%	93,98%	0,00%	39,56%	
Carbon	81,97%	89,28%	89,39%	82,33%	70%
Hidrogen	8,98%	8,66%	9,71%	10,69%	6%
Oxigen	5,51%				
Sulf	1,53%	1,70%		6,16%	2,14%
Azot	1,56%	0,79%		0,81%	
Subst. minerale	0,45%	0,01-4,4%	1,11%		

Faptul, că din cărbuni se pot izola substanțe cu proprietățile asfaltitelor ar fi în concordanță cu părerile unora despre geneza cărbunilor. *Marcusson* 48) bazându-se pe cercetările sale asupra asfaltului și acizilor humici, presupune în cărbuni prezența substanțelor asemănătoare asfaltului natural (așa zise carboide) cari ar fi și cauza aglomerării cărbunilor de piatră. *Donath* 49) susține ca în cărbuni se poate admite prezența unor substanțe cu caracterul asfalților și pentru a clarifica geneza cărbunilor este necesar un studiu detaliat asupra asfalților.

Tratând extractul cu acid azotic fumant, am obținut un nitroprodus cu proprietățile nitroprodusului obținut de *Marcusson* 50) din cărbuni și carboizi.

Ca să ne orientăm asupra naturii chimice a extractului, am determinat cifra de acidate, saponificare și esterificare, constatând astfel prezența unei

cantități mici în substanțe acide și în cele cu caracter de ester. Tratând produsul cu hidrat de sodiu și acid sulfuric, am obținut :

substanțe acide cu caracterul acizilor organici	2,07%
substanțe, acide cu caracterul acizilor humici	1,03%
	<hr/>
	3,10%.

Produsul conține 67,6% substanțe solubile în benzen, adică 9,5% din cărbune; la extracțiunea cu benzen am obținut numai 1,4%, bitumen, care nu se aseamănă cu bitumenul solubil în tetralină. Aceasta înseamnă că produsul solubil în tetralină nu este preexistent în cărbune sub această formă, mai mult el este rezultatul unor transformări sub acțiunea căldurii și a presiunii. Cum în decursul extracțiunilor nu s'a putut observa o dezvoltare de gaze, putem spune, că aceste transformări s'au întâmplat fără descompuneri considerabile.

Pentru a putea avea o privire mai profundă în natura chimică a produsului de extracție, am încercat să'l fracționez în vid (70 mm). Intre 250—300° a distilat o fracțiune lichidă de culoare brună, care conținea și părți solide. Substanța se disolvă în eter. Tratând soluția eterică cu mult alcool, se depune un corp cristalin de culoare albă. Separând aceste cristale prin răcire și filtrare am reușit să le desfac în două corpuri. Unul s'a dovedit identic cu corpul găsit de *E. Berl* și *H. Schildwächter* în extractul lor cu tetralină. Celălalt are compoziția elementară identică și constantele fizice foarte apropiate de cel de mai sus. Considerăm deci aceste corpuri, că există sub două forme deosebite de cristalizare a unuia și a aceluiaș compus. (Tabelă constantelor a se vedea în partea experimentală pag. 28) Precum am arătat mai înainte, *Berl* și colaboratorul său presupun această substanță identică cu melenul, aceasta pe bază forme de cristalizare. Diferența în punctul de topire între corpul lor (58°) și melen (63°) o explică, că substanța lor n'ar fi fost în deajuns purificată. La corpul nostru observăm o concidență a punctului de topire cu cel al corpului lor, ceea ce poate forma un argument pentru existența corpului cu punct de topire 59°. Dealtfel în ultimul timp a dovedit și *Marcusson* 51) că și melenul este o parafină și are punct de topire 63°. Constantele fizice ale corpurilor noastre se pot compara cu cele ale heptacosanului găsit de *Gluud* 52) în gudronul primar și extract cu benzen din huile: chiar analizele elementare corespund în mod satisfăcător. Corpurile noastre reprezintă astfel cu toată probabilitatea heptacosan sub două forme de cristalizare. La părerea lui *Berl* și *Schildwächter*, că până în prezent nu s'a observat la parafine o cristalizare sub alte forme decât în plăci observăm, că cercetări mai noi 62) pe calea röntgen spectografică au dovedit, că n parafinele cristalizează sub două forme, monoclinică și rombică.

Distilând extractul obținut la extracțiunea totală cu aburi supracălzite am primit un distilat sărac în fenoli și bogat în uleiuri neutre și substanțe asfaltice.

Gudronul b) se distinge de gudronul primar obișnuit și prin aspect. Primul are culoare brună, pe când celălalt e negru bru. Făcând comparația proprietăților fizice și chimice, se constată diferențe și în constituția lor.

T a b l o u No. 4.

	gudron primar (Proba 1)	guron b) (Proba 1)
Densitate D ²⁵	0,970	0,963
<i>Distilarea :</i>		
inceputul fierberii	72°	60°
72--110°	2,18%	2,46%
110—160°	3,78%	0,90%
160—200°	3,45%	12,80%
200—250°	14,51%	39,51%
250—300°	17,12%	8,48%
reziduu	54,07%	29,10%
pierdere și gaze	4,89%	6,78%
<i>Analiza elementară :</i>		
C	71,75%	83,63%
H	9,79%	9,65%
Substanțe acide	14,10%	8,24%

Din studiul acestor date observăm, că gudronul b) are densitate mai mică și este mai fluid decât gudronul primar. La gudronul b) procentul fracțiunilor între 160—250° crește pe costul fracțiunilor mai înalte. Gudronul b) conține mai puțin oxigen deci și mai puține substanțe acide.

Am făcut și încercări de extracțiune a semicoxului obținut din proba 1) și 2). Randamentele obținute au fost între 1 și 2% extract. La extracțiunea combinată cu distilare, executând operațiunile în ordinea : 1) extracțiunea 2) distilarea, s'a constatat o urcare considerabilă a procentului materii volatile și solubile ; inversarea operațiunilor, adică 1) distilare, 2) extracțiunea, nu dă acelaș rezultat, Rezultă deci, că încălzirea cărbunilor la 500° aduce cu sine o transformare a substanțelor pe costul materiilor solubile în tetralină.

Partea experimentală.

Analiza cărbunilor.

Probele de câte 50—60 kg. sosite în laborator împachetate în lăzi, constau din cărbune în bucăți mari, cuburi de 8—10 cm., proba No. 1 de culoarea neagră-cenușie, proba No. 2) și 3) de culoarea neagră lucioasă.

Cărbunele a fost sfărâmat până la mărimea nucilor, apoi s'a făcut din fiecare în parte o probă medie de cca 1—1.5 kg. pentru analiză.

Executând analiza imediată, analiza elementară și determinarea puterii calorifice, am obținut datele cuprinse în tablourile de mai jos.

T a b l o u l No. 5.

Analiza imediată.

No.	Denumirea probei	Compoziția cărbunelui brut				Cox	Subst. organică		Coxul
		Umi-didata	Cenușe	C-fix	Mat. volatile		C-fix	Mat. volatile	
1.	Petroșani, Mina Dilja str. IX.	4,58	10,91	41,58	42,93	52,49	49,80	50,20	puțin aglomerat sfaramicios
2.	Petroșani, Mina Dilja str. VIII.	4,49	13,52	46,21	35,78	59,73	56,36	43,64	puțin aglomerat
3.	Vulcan, Mina Chorin str. II.	2,84	9,37	48,82	38,97	58,19	55,61	44,39	aglomerat

T a b l o u l No. 6.

Analiză elementară.

No.	C ă r b u n e b r u t. ‰							Substanța organică	Substanța organică ‰				
	C	H	O	N	S	Umi-ditate	Cenușe		C	H	O	N	S
1.	64,76	5,74	9,20	1,95	2,86	4,58	10,91	84,06	76,63	6,79	10,89	2,31	3,38
2.	62,36	4,96	9,70	1,61	3,36	4,49	13,52	82,09	75,06	5,73	11,83	1,96	4,09
3.	69,40	5,22	9,55		3,62	2,84	9,37	87,79	79,05	5,95	10,88		4,12

T a b l o u l No. 7.

Putere calorică.

No.	Putere calori- fica superioara	Putere calori- fica inferioara	Putere calori- fica calculată	Putere calori- fica superioara a subst. organice
	Cal.	Cal.	Cal.	Cal.
1.	6729	6392	6490	7962
2.	63 7	6053	6195	7383
3.	7036	6737	—	7832

Distilarea cărbunilor.

În laboratorul uzinei „*Sächsisch Thüringisch Braunkohlenteerindustrie*“ se determină randamentul în gudroane distilând cărbunele într’o retortă de sticlă, încălzită cu un bec de gaz. Spre a mișcarea eventualele pierderi prin radiație, aparatul se acopere cu o cutie de tablă de fier. Gudronul împreună cu apa se culege într’un vas răcit cu apă. Această metodă este recomandată și de *Graefe* 58).

În laboratorul de *Fizica Industrială al Școalei Politehnice din Timișoara* s’a întrebuințat cu rezultate destul de bune o retortă de fier, construită de Dl. prof. *Crisescu* 16), Retorta se încălzește într’un cuptor electric, iar temperatura se controlează cu un termoelement. Retorta aceasta are avantajul față de cea de sticlă prin faptul, că fierul fiind mai bun conducător de căldură, durata distilării va fi mai scurtă.

În încercările mele am întrebuințat retorta de aluminiu construită de *Fischer* și *Schrader* 53) pentru acest scop. Retorta aceasta este prevăzută cu un canal, care trece prin perete până aproape de fundul retortei, care servește pentru fixarea termometrului. Capacul conic de aluminiu este bine șlefuit și închide ermetic. Pereții retortei fiind groși iar aluminul foarte bun conducător de căldură, ori ce supraîncălzire locală este evitată și distilarea se poate executa într’un timp de 2—2¹/₂ ore.

Spre a putea examina și gazele degajate, m’am servit de dispozitivul întrebuințat de *W. Fritsche* 55). Vasul de culegere răcit cu apă a fost pus în legătură cu o sticlă tubulată de 4 l. plină cu o soluția saturată de sare. Sticla a fost prevăzută cu un vas de nivel și un tub U manometric. Scurgerea apei a fost regulată cu un robinet adaptat la deschiderea inferioară a sticlei. Apa s’a scurs într’un cilindru gradat, indicând astfel direct volumul gazului. Gâtul sticlei gazometrice mai era pus în legătură cu un tub, care permitea luarea probelor de gaz pentru analiză. Retorta a fost încălzită cu un cuptor electric „*Haereus*“, construit pentru aceast scop. Cu acest dispo-

zitiv am distilat câte 50 gr. cărbune din fiecare probă. După ce m'am convins că aparatul închide ermetic, am început experiența și am continuat-o până la încetarea degajării gazelor. Temperatura maximă a fost între 510—515 grade.

Gudronul primar, împreună cu apa a fost prins în balonul culegător. Prin cântărire am determinat suma lor, iar cantitatea apei am determinat-o direct prin distilarea cu xilen.

Cantitatea de gudron se determină din diferența :

(apa+gudron) — (apa).

Semicoxul, care a rămas în retortă a fost cântărit direct. Volumul apei desclocuite a indicat volumul gazului degajat. Volumul aflat direct a fost redus la 0° C. și 760 mm Hg. gaz uscat.

Pentru determinarea gazelor am trecut din sticlă câte 100 cm³ gaz într'o biuretă *Hempel*, prin tubul prevăzut pentru aceasta. CO₂, H₂S s'a determinat prin absorbție cu K O H, hidrocarburile grele prin absorbție cu apă de brom, CO cu clorură cuproasă amoniacală iar oxigenul cu pirogalol. Hidrogenul s'a determinat prin absorbție cu asbest-paladium, având astfel procentul în H exact. Din restul rămas s'a determinat metanul arzându-l cu exces de aer în capilara de platină *Drehschmidt*. H₂ S a fost determinat separat trecând 100 cm³ gaz printr'o soluție titrată de iod și determinând iodul consumat cu Na₂ S₂ O₃ n/10.

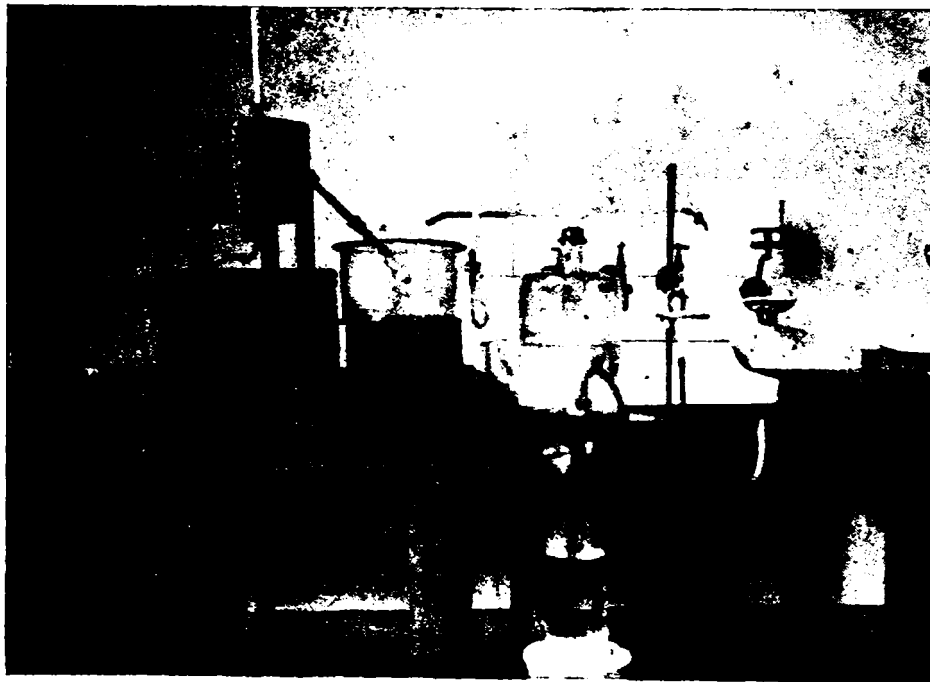


Fig. 1.

T a b l o u l No. 8.
Rezultatul distilării primare.

Proba	Carbune	Gudron		semicox		apă		gaz		% gudron în subst. organica
		gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	
1.	50 gr.	10,60	21,20	29,92	59,84	5,0	10,0	4,43 (3,4 l)	8,96	25,08
2.	„	6,00	12,00	34,48	68,96	6,2	12,40	3,32 (3,05 l)	6,64	14,78
3.	„	7,62	15,24	34,82	69,84	4,1	8,20	3,36 (2,98 l)	6,72	17,36

T a b l o u l No. 9.
Analiza gazelor de distilare :

Proba	CO ₂ %	H ₂ S %	COHm %	CO %	H %	CH ₄ %	N %
1.	17,3	6,1	7,9	6,5	14,8	38,2	9,5
2.	15,3	8,8	5,1	6,3	11,2	34,5	18,8
3.	13,2	8,8	5,3	4,4	13,0	35,8	19,6

După ce s'au făcut corecțiunile pentru temperatură și presiune, datele au fost raportate la gaz fără oxigen. Tabloul No. 9. reprezintă datele obținute la analizarea gazelor cu toate corecțiunile cuvenite.

Cercetând apa de distilare cu hârtia de turnesol, am găsit-o în fiecare caz alcalină. Coxul obținut după metoda *Muck* la proba 1) a fost pulverulent, proba 2) puțin aglomerat, proba 3) aglomerat, însă cu rezistență mică.

Semicoxul la proba 1) n'a fost aglomerat, proba 2) puțin aglomerat și a proba 3) mai mult aglomerat.

Distilarea în cuptorul rotativ.

Spre a obține cantități mai mari de gudroane, am distilat 15 Kg. de cărbuni din Petroșani, Mina Dilja, strat IX, în cuptorul rotativ *Fischer*, obținând următoarele rezultate :

cărbune 15 kg.	gudron 3,15 kg.
	semicox 9,00 kg.
	apa, gaz, pierderi 2,85 kg. (diferența).
	<u>15,00 kg.</u>

Apa avea culoare roșietică, miros de amoniac și reacțiune alcalină. Gudronul era negru brun, consistent și cu miros de sulfură de amoniu.

Gudronul primar. (Proba 1.)

Substanțele străine (praf de cărbune) s'au determinat, disolvând 10,25 gr. gudron în 50 cm³ benzen cald și filtrând soluția printr'un filtru uscat și cântărit. Recântărit filtrul după uscare la 105°, am găsit

din 10,25 gr. gudron subst. străine 0,4996 gr.

adica 4,87%

Densitatea, determinată cu areometru la 35° C

D₃₅ : 0,970

Substanțele acide (fenoli) s'au determinat prin metoda gravimetrică modificată de A. Lazar 56) bătând în pâlnie de separare 16, 19 gr. gudron de trei ori cu câte 50 cm³ Na O H de 5%. Soluția alcalină a fenolilor a fost agitată de mai multeori cu eter înlăturând astfel complet substanțele suspendate. Din soluția alcalină, au fost puși în libertate fenolii cu acid sulfuric diluat și disolvați, bătând de mai multeori cu eter în pâlnia de separare. Soluțiile eterice ale fenolilor au fost unițe și după uscare cu sulfat de sodiu trecute într'un balon mic de distilare. După îndepărtarea urmelor de eter s'au cântărit direct substansese acide.

Am obținut din 26,19 gr. gudron, 3,7628 gr. fenoli, adică :
substanțe acide 14,10%.

Distilarea fracționată a gudronului primar a fost executată într'o retortă de cupru cu 1 kg. gudron fracționând până la 300° în fracțiuni de câte 50°
Fracțiunile se desfășoară în modul următor :

T a b l o u No. 10.
Distilare gudronului primar :

Fracțiune	72—110°	110—160°	160—200°	200—250°	250—300°	reziduu	Pierderi și gaze
gr.	21,80	37,72	34,52	145,12	171,15	540,70	48,99
%	2,18	3,78	3,45	14,51	17,12	54,07	4,89

Analiza elementară :

C 71,75%

H 9,97%

* * *

Extracțiunea cu benzen în aparatul Soxhlet.

Spre a determina randamentul extracțiunii cu benzen, am extras 26,7868 gr. cărbune din proba 1) cu benzen în aparatul Soxhlet timp de 8 ore. Am obținut 0,3748 gr. extract de culoare galben-brună.

Extracțiunea cu benzen în autoclavă la 7 atmosfere.

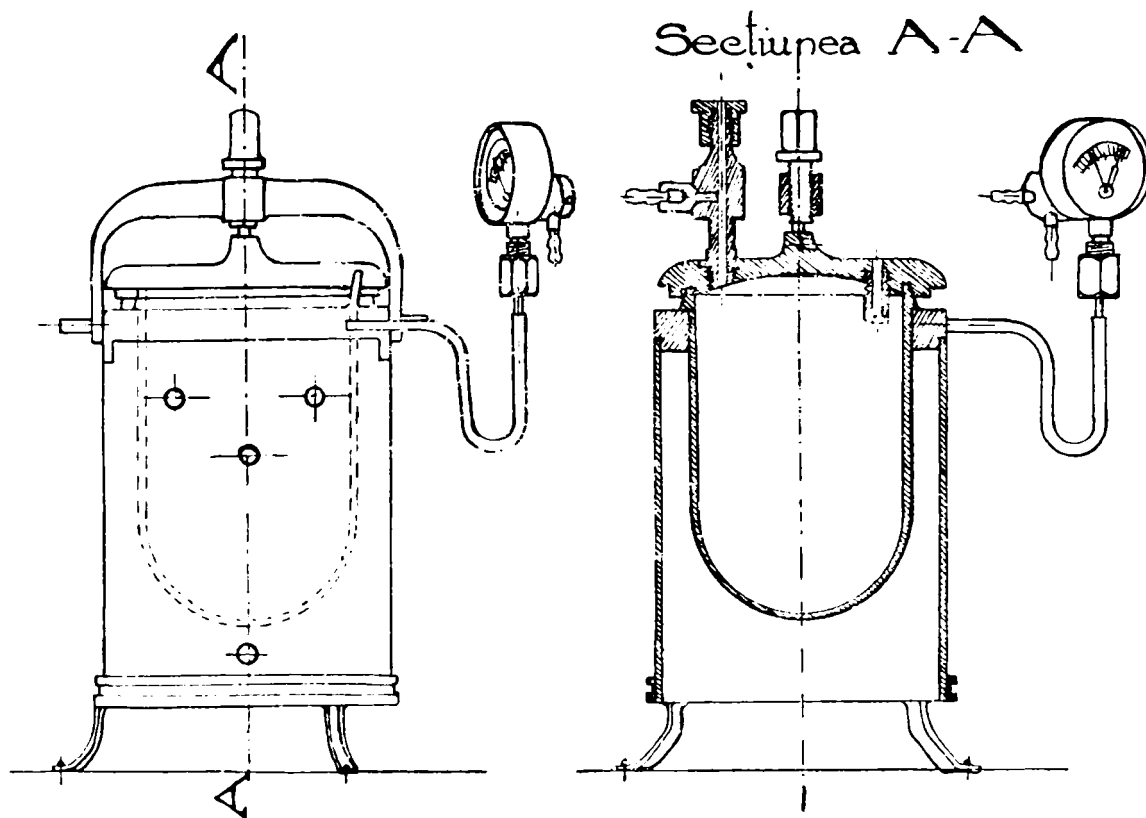


Fig. 2. Autoclavă.

Am încălzit 50 gr. cărbune cu 200 cm³ benzen în autoclavă la o presiune de 7 atmosfere, timp de 6 ore. După răcire am filtrat cărbunele și am spălat de mai multeori cu benzen cald, până ce trecea încolor prin filtru. După îndepărtarea benzenului a rămas 0,74 gr. bitumen de culoarea neagră brună.

T a b l o u No. 11.

Extragerea cu benzen la presiunea ordinară și la 7 atm.

	Carbune în gr.	extract în gr.	extract %	% extract în subst. organica
în Soxhlet	26,7868	0,3748	1,40	1,66
în autoclave la 7 atm.	50	0,74	1,48	1,75

Extracțiunea cu tetralină la temperatura de fierbere.

Operațiunea s'a efectuat într'un balon rotund întrebuințând 100 gr. cărbune și 250 gr. tetralină proaspăt distilată (203°—205°); balonul a fost prevăzut cu un tub refrigerent, iar fierberea a durat 5 ore. Filtrând soluția după răcire s'a încălzit din nou cărbunele cu 250 gr. tetralină. Repetând această operație de trei ori s'a obținut 1000 cm³ soluție de culoare brună. Îndepăr-tând tetralina a rămas 6,18 gr. substanță solidă de culoare neagră, adică 6,18%.

Extracțiunea cu tetralină în autoclavă la 7 Atm. și 255° C.

Aceste extracțiuni au fost executate într'o autoclavă de cupru, de 1,8 l capacitate interioară (vezi schița). Spre a evita o supraîncălzire pe fundul autoclavei, am lucrat în modul următor. Pe fundul autoclavei am pus un triunghi de porcelan și pe acesta o placă de porcelan găurită, apoi am introdus proba de cărbune, care astfel nu venia în contact cu fundul autoclavei.

S'a încălzit în autoclavă timp de 6 ore 50 gr. cărbune cu 200 cm³ tetralină la temperatura de 255° și presiunea de 7 Atm. După răcire s'a filtrat conținutul autoclavei printr'o pâlnie *Büchner*. Cărbunile s'a spălat de mai multeori cu tetralină, până ce ea trecea incoloră prin filtru. După îndepărtarea disolventului a rămas din proba 1) 7,0823 gr. substanță solidă, de culoare neagră, lucioasă adică 14,16% din cărbune în loc de 6,18% obținută la extracțiunea la temperatura de fierbere.

Distilarea cărbunelui extras.

Cărbunile rămas în pâlnile (proba 1) a fost introdus în retorta de aluminiu și distilat în modul obișnuit, culegând distilatul în două fracțiuni 1) până la 390° 2) 390—510°. Examinând fracțiunea 1) am constatat, că nu conține substanțe cu punct de fierbere sub 203°, afară de apă, la 203—205° trecea tetralină pură, lăsând un reziduu vâscos de 0,5357 gr. Conținutul balonului 2) gudron și puțină apă, s'a cântărit și apoi s'a determinat apa prin distilarea cu xilen. Rezultatul era 9,680 gr. gudron. În total 9,680+0,5357= 10,2157 gr. adică 20,43% din cărbune.

În retorta de aluminiu rămân 25 gr. semicox care se deosebește de cărbune numai prin aspectul său mai mat. În cursul distilării se degajează gaze combustibile.

Extracțiunea combinată cu distilare a fost executată și la celelalte două probe. Rezultatele se pot vedea în tabloul de mai jos.

T a b l o u l No. 12.

Rezultatul unei singure extracțiuni, combinate cu distilare.

	Proba 1			Proba 2			Proba 3		
	gr.	%	% în subst. organică	gr.	%	% în subst. organică	gr.	%	% în subst. organică
extract	7,0823	14,16	16,76	9,950	19,90	24,27	8,114	16,22	17,24
gudron b)	10,216	20,43	24,18	5,19	10,36	15,07	6,2248	12,45	13,23
semicox b)	25,10	50,20	46,96	27,97	55,95	51,75	30,09	60,18	54,01

Extracțiuni totale.

Rezultatele de mai sus fiind în contradicere cu cele obținute de *Berl* și *Schildwächter*, cari executau extracțiuni totale, am executat și eu extracțiuni totale, aceasta spre a clarifica dacă gudronul degajat din cărbunele extras se formează din substanțe solubile rămase în cărbune, sau din partea insolubilă în tetralină.

Am pus în autoclavă 100 gr. cărbune, și 400 cm³ tetralină. În intervalul când termometrul indica temperaturi între 100 și 150°, am deschis de mai multe ori ventilul autoclavei spre a goni vaporii de apă și apoi am încălzit până la 250°. Prima extracțiune a durat 2 ore. Pentru temperatura maximă de 258° corespundea la manometru presiunea maximă de 5.5 Atm. După răcire am scos cantitativ amestecul din autoclavă și l-am filtrat, spălând de trei ori cu tetralină fierbinte. Cărbunele rămas a fost îndrodus din nou în autoclavă cu 300 cm³ tetralină, procedând la fel la încălzire. Această operațiune a mai fost repetată de două ori. Rezultatul extracțiunilor repetate este cuprins în tablourile de mai jos.

T a b l o u No. 13.
Extracțiuni totale cu tetralină.

No. extracțiunilor	timpul în- călzire	pres. max.	temp.	Randament în gr. (‰)
proba 1)				
I.	2 ore	5 At.	252°	7,89
II.	2 ore	3.5 At.	256	2,76
III.	2 ore	3,5 At.	255	0,93
IV.	2 ore	3,5 At.	257	0,52
				Extract total 12,10‰.
proba 2)				
I.	2 ore	5,5 At.	257°	14,20
II.	2 ore	3,5 At.	258°	3,70
III.	2 ore	3,2 At.	258°	1,75
IV.	2 ore	3,2 At.	257°	0,60
				Extract total 20,25‰.

Cărbunele astfel extras a fost distilat în retorta *Fischer*. Rezultatul extracțiunilor totale, combinate cu distilare se desfășoară în felul următor:

T a b l o u No. 14.

proba	1)	2)
extract total	12,10‰	20,25‰
gudron b)	20,52‰	9,03‰
semicox b)	52,25‰	56,48‰

Randamentul în extract în cazul probei 2) este puțin mai mare decât cel obținut la o singură extracțiune; în cazul probei 1) am obținut chiar mai puțin extract. Pecând în prima serie de încercări trebuia să încălzesc până la 7 Atm. pentru a obține temperatură de 255°, la extracțiuni totale corespundea acestei temperaturi abia 5,5 Atm. Diferența este datorită faptului, că la primele încercări n'a fost îndepărtată apa. Din încercările de mai sus rezultă, că prezența apei influențează favorabil extracțiunea în mod direct sau indirect (prin ridicarea presiunii).

Berl și *Schildwaechter*, extragând cărbunele cu tetralină au îndepărtat disolventul prin extracțiune cu alcool în Soxhlet; cărbunele astfel preparat a fost uscat în vacuum și supus distilării în retorta *Fischer* 40). Noi n'am urmat metoda aceasta presupunând că sistemul tetralină-alcool (sau alcool) ar putea dizolva substanțe insolubile în tetralină.

În decursul extracțiunilor am constatat, că la îndepărtarea disolventului trece după tetralină o fracțiune mică cu punct de fierbere între 207-245°. Frațiunea această a fost păstrată pentru cercetare.

Spre control am făcut o încercare oarbă, încălzid în autoclavă 300 gr. tetralină și 100 gr. nisip

presiunea	temparatura
2,5 At.	230°
3,0 At.	244°
3,5 At.	251°
4,0 At.	258°
50, At.	285°

La toate extracțiunile executate în această lucrare s'a observat în timpul încălzirii o creștere continuă, regulată a presiunii în funcție de temperatură și după răcire manometrul autoclavei nu arăta nici o suprapresiune. Aceasta înseamnă, că nu s'au întâmplat descompuneri considerabile. La încercare oarbă, când temperatura maximă era 285°, s'a observat după răcire o suprapresiune de 0,5 Atm. iar tetralina a luat o nuanța galben-brună. Distilând-o am putut separa o fracțiune în cantitate de 3,1 gr. cu p. f. peste 208°, ceea ce înseamnă, că prin încălzire la 285° s'a descompus cca 1% tetralină.

Repetând încercarea oarbă în aceleași condițiuni, încălzind însă numai până 258°, nu s'au oaservat descompuneri. Experiențele au durat câte 2 ore.

Produșii.

Produsul principal al extracțiunii, *extractul cu tetralină*, (din proba 1) se prezintă ca o substanță solidă de culoare neagră, lucioasă, cu spărtura concoidală.

Punctul de topire 52) s'a determinat după metoda *Kraemer-Sarnow*.

Punct de topire: 142°.

Partea solubilă în eter. Cu 9.9332 gr. substanță s'a făcut o extragere cu eter în aparatul Soxhlet.

S'a obținut 5.5878 gr. substanța solubilă, adică 56,27%.

Partea solubila în benzen. 2,6632 gr. substanță a fost tratată într'un balon mic cu 50 cm³ benzen încălzind-se $\frac{1}{2}$ ore cu refrigerent ascendent. Filtrând soluția și gonind disolvantul a rămas 1,8008 gr. substanțe solubile, adică 67,63%.

Partea solubilă în sulfură de carbon. S'au tratat 3,8295 gr. substanța cu 50 cm³ sulfură de carbon. Filtrând soluția și gonind disolvantul a rămas 3,15 gr. substanțe solubile, adică 82,25%.

Partea solubilă în eter se disolvă complet în benzen și xilen.

Cifra aciditate 60). Am disolvat 5 gr. substanța în 12 cm³ benzen, încălzind cu refrigerent și adăugând apoi 50 cm³ alcool neutru. A doua zi am filtrat soluția, spălând rămășița (însolubilul+subst. asfaltice) cu 25 cm³ alcool neutru. Aciditatea soluției a fost determinată cu NaOH n/10, întrebuintând ca indicator Alkaliblau 6 B.

Cifra de aciditate 2,87 mg KOH/gr.

Cifra de saponificare și esterificare 61) le-am determinat disolvând 1,8008 gr. substanță solubiiă în benzen (corespunde la 2,6632 gr. subst. originală) și adăogând 25 cm³ dintr'o soluție alcoolică KOH n/2, am încălzit amestecul 2 ore într'un balon de 300 cm³ cu refrigerent ascendent. După răcire și diluare cu 50 cm³ alcool neutru, am determinat KOH consumat cu HCl n/2 în prezența indicatorului Alkaliblau 6 B.

Cifra de saponificare 22,97 mg KOH/gr.

Cifra de esterificare 20,10 mg KOH/gr.

Partea solubilă în Na OH 5%. Am tratat 10,3274 gr. substanță cu 50 cm³ Na OH 5% fierbând amestecul într'un balon de 300 cm³ cu refrigerent timp de 5 ore. S'a observat o colorație a soluției în galben. După răcire am filtrat soluția și am neutralizat-o cu acid sulfuric diluat, adăogându-l în mic exces. Soluția acidă a fost tratată de mai multeori cu eter. Soluțiile eterice unite, după uscare cu sulfat de sodiu au fost distilate într'un balon cântărit; recântărindu-se s'a aflat 0,2140 gr. substanțe solubile.

Pe lângă substanțele acide solubile în eter s'au observat și substanțe însolubile suspendate. Părțile în suspensie au fost adunate pe un filtru mic și disolvate în alcool; din soluția alcoolică ele au fost precipitate cu apă. Cristalizarea acestor substanțe, cu caracterul acizilor humici, n'a reușit. Cantitatea lor era 0,107 gr.

Substanțele acide solubile în eter sunt de culoarea brună și au un miros plăcut, aromatic. Substanțele însolubile în eter au culoarea brună, se disolva ușor în alcool și în amoniac diluat.

Substanțe acide solubile în eter: 2,07%.

Substanțe acide însolubile în eter: 1,03%.

Substanțe acide total 3,10%.

Analiza elementară

H	8,98%
C	81,97%
N	1,56%
S	1,53%
O	5,51%
Cenușe	0,45%

Coxificarea. Incălzind după *Muck* 1,010 gr. substanța în creuzet de platină, am obținut 0,3115 gr. adică 30,84% cox voluminos foarte umflat, care umplea complet creuzetul. Materiile volatile ardeau cu flacără lungă, luminoasă producând mult fum.

Fracțiunea 207—245° (proba 1), care a trecut după tetralină, se desfășoară în felul următor :

I. 207—212°	66,60%
II. 211—245°	33,40%

Partea I. trece încoloră și după 48 ore ia o colorație galben-deschisă. Frațiunea II. e galben închisă și după câteva zile devine brun-închisă.

Analiza elementară :

I.		Calculat pentru tetralină :	
subst. :	0,1914 gr.	H :	9,36%
H ₂ O	0,1602 gr.	C :	90,85%
CO ₂	0,6374 gr.		
II.			
subst. :	0,1960 gr.	H :	9,29%
H ₂ O	0,1628 gr.	C :	88,90%
CO ₂	0,6390 gr.		

La o analiza elementară a fracțiunii II. după *Dennstedt*, nereusită din cauza curentului prea slab de oxigen am putut constata o depunere bogată de cristale de naftalină.

Fracțiunea această constă în cea mai mare parte din tetralină, conține însă și alți derivați de naftalină, ceea ce înamnă, că totuși are loc o descompunere parțială a tetralinei.

Gudronul b) (din proba 1) este o masă lichidă la temperatura obișnuită, de culoare brună, cu miros de sulfură de amoniu. Densitatea, substanțele acide, analiza elementară au fost executate după metodele întrebuintate la analiza gudronului primar, obținând următoarele rezultate :

Densitate D ₃₅ :	0,963
Subst. acide	8,24%

Analiza elementară :

H	9,65%
C	83,63%

Distilarea fracționată s'a executat distilând 222,19 gr. gudron într'un balon rotund de 500 cm³.

T a b l o u No. 15.

	60—110°	110—160°	160—200°	200—250°	250—300°	reziduu	gaze și pierderi
gr	5,35	1,96	27,78	85,78	18,41	68,19	14,72
%	2,46	0,90	12,80	39,51	8,48	29,10	6,78

Extracțiunea semicoxului cu tetralină la 255° s'a executat, luând 50 gr. semicox. Substanța pulverizată a fost introdusă cu 200 cm³ tetralină în autoclavă și încălzită timp de 6 ore la presiunea de 5 Atm. și temperatură de 255°.

	extract gr.	%
proba 1)	0,9964	1,99
proba 2)	0,8124	1,62

Izolarea hidrocarburei C₂₇ H₅₆.

Distilând 110 gr. extract (din cărbune No. 1) în vid (70 ^m/_m) am constatat, că nu conține substanțe distilabile sub 250°. Urcând temperatura băii de ulei peste 250°, între 250—300° trece o fracțiune de culoare brună, în cantitate de cca 18 gr. conținând și părți solide. Amestecul se disolvă în eter. Trădând soluția eterică cu alcool se depune un corp cristalin de culoare albă.

Spre a separa acest corp, am procedat în felul următor; soluția eterică am tratat-o cu alcool 96% și apoi am lăsat-o să stea 24 ore în răcitor. Filtrând cristalele depuse printr'o pâlnie *Büchner*, am disolvat în alcool cald substanța rămasă pe filtru observând totodată că o parte rămâne insolubilă plutind în alcool sub formă de grăunțe topite. Filtrând soluția, substanța disolvată cristalizează la răcire (corpul No. 1). Repetând cristalizarea până la punctul de topire constant, am obținut 0,35 gr. substanță cu punct de topire 58—59°. Substanța rămasă pe filtru (corpul No. 2) am disolvat-o în acetonă din care la răcire cu gheață, s'a depus sub formă de cristale albe, cu punct de topire 59—60°; cantitatea corpului depus este de 0,32 gr.

Corpul No. 1. arată sub microscop o cristalizare în ace, identică cu cristalizarea corpului C₃₀ H₆₀ (C₃₀ H₆₂) găsită de *E. Berl* și *H. Schildwächter* în extractul lor cu tetralină din huile. Spre o mai bună comparație am făcut microfotografii asupra acestui scop în lumina ordinară și polarizată. (Vezi fig. 3 și 4.

A n a l i z a.

Corpul No. 1.

substanța	0,1105 gr.	H	14,66%
H ₂ O	0,1448 gr.	C	85,50%
CO ₂	0,3463 gr.		

Punctul de topire 58—59°.

Se disolvă în acetonă și în alcool cald.

Corpul No. 2.

substanța	0,1228 gr.	
H ₂ O	0,1604 gr.	H 14,62%
CO ₂	0,3856 gr.	C 85,67%

punct de topire 59—60°.

Se disolvă ușor în acetonă caldă, în alcool cald nu se disolvă.

Pa bază constantelor fizice și chimice corpul No. 1 este identic cu hidrocarbura, despre care *Berl* și *Schildwächter* presupun că ar avea formula C₃₀ H₆₂ (C₃₀ H₆₀), adică melen. Melenul însă după *Pictet* are punct de topire 63°, ceea ce a confirmat mai târziu și *Marcusson*, 51) dovedind că și melenul este o parafină.

Punctul de topire 59—60° corespunde heptacosanului găsit de *Glud* în gudronul primar din huile. *Glud* a comparat constantele corpului cu heptacosanul sintetic. Deși substanțele noastre nu pot fi considerate chimic pure, ci impurificate ev. cu izomeri (din cauza cantități prea mici substanțele n'au putut fi supuse de mai multe ori recristalizări), totuși ele se pot compara cu heptacosan.

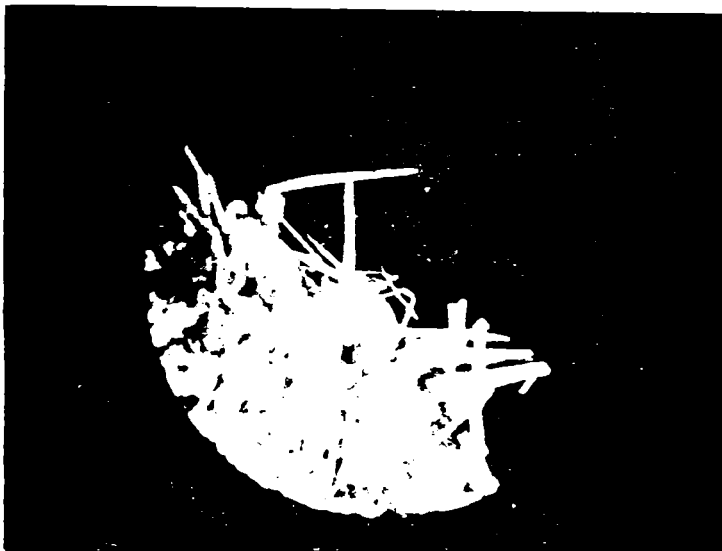
Indicele de refracțiune, determinat la 65°, la corpul No. 1. 1,4317, Corpul No. 2. 1,4325.

T a b l o u No. 16.

Denumire	punct de topire	refracțiunea nD 65	analiza	autorul
Heptacosan sint	59,5°	1,43453	C 85,26% H 14,74%	Glud
Heptacosan din huidă Lohberg	58,5—59,5°	1,43654	C 84,89% H 14,82%	Glud
Corpul No. 1.	58—59°	1,4317	C 85,50% H 14,66%	
Corpul No. 2.	59—60°	1,4325	C 85,67% H 14,62%	
Melen	63°			Pictet Marcusson
C ₃₀ H ₆₀ (C ₃₀ H ₆₂)	59°		C 85,83 H 14,66	Berl și Schildwächter



Corpul No. 1. Mărit de 120 ori.
Fig. 3.



Corpul No. 1 lumina polarizată, mărit de 120 ori.
Fig. 4.

Corpul No. 1. este identic cu corpul găsit de *Berl* și *Schildwächter* în extractul cu tetralină; după părerea noastră însă este mai mult heptacosan cristalizat în ace. Corpul No. 2. reprezintă heptacosan cristalizat în plăci.

Distilarea extractului cu aburi supraîncălziți. (proba II)

Prin distilarea extractului sub presiune scăzută am reușit să izolez hidrocarburi saturate, însă fără de a putea desface mai departe complexul substanțelor solubile în tetralină. În consecință am încercat distilarea extractului cu aburi supraîncălziți. Pentru acest scop m'am folosit de retorta de aluminiu, punând în aparat 19,68 gr. extract obținut din proba II. la ex-

tracțiunea totală și încălzind în cuptorul electric. Tubul de culegere a fost pus în legătură cu un răcitor *Liebig*, această spre a asigura o bună condensare. Introducerea vaporilor de apă am început-o la temperatura de 140°. La 220° a început distilarea produșilor sub formă de un ulei ușor, de culoare galbenă. Majoritatea produșilor a trecut între 300—400° sub forma unui gudron consistent, care s'a depus aproape total în tubul răcitorului. La 460° a încetat degajarea gudroanelor. La 500° am întrerupt experiența. În timpul distilării nu s'a observat o degajare de gaze combustibile. Am obținut astfel 11,73 gr. gudron

distilat	11,73 gr.	59,86 ^o / _o
cox	7,18 „	36,48 ^o / _o
pierderi	0,77 „	3,66 ^o / _o
	<u>19,68 gr.</u>	<u>100,00</u>

Coxul constituie o masă poroasă de culoare neagră, umflată și ușoară. Gudronul se disolvă în eter până la un rest de 0,27 gr.

Deși această distilare a avut loc la temperatură relativ înaltă, când ne-am fi putut aștepta la eventuale descompuneri, totuși se constată din rezultatele obținute că pierderile (gaze) erau minime, fără să se fi putut constata o degajare de gaze combustibile. Putem spune deci că distilarea a avut loc fără descompuneri pronunțate.

La prelucrarea distilatului am procedat în felul următor. Am tratat substanța cu 50 cm³ eter de petrol și am lăsat să stea 5 ore; după ce am filtrat partea solubilă și am tratat-o din nou cu 50 cm³ eter de petrol, am filtrat, procedând ca mai înainte. Substanțele asfaltice depuse le-am spălat de mai multe ori cu eter de petrol. Am obținut astfel 3,83 gr. substanțe asfaltice. Partea solubilă în eter de petrol (6,96 gr.) am bătut-o de mai multeori cu acid sulfuric 10^o/_o. Din soluția acidă am pus în libertate bazele, bătând soluția cu eter și tratând apoi soluția eterică cu sulfat de sodiu; distilând eterul am obținut 0,31 gr. substanțe bazice.

Bazele au mirosul caracteristic al bazelor piridice.

Uleiul rămas după spălare cu apă a fost bătut de mai multeori cu hidrat de sodiu 10^o/_o iar substanțele acide disolvate, în cantitate de 0,60 gr. au fost separate la fel ca mai sus.

Uleiurile neutre rămase, în cantitate de 5,95 gr. constituiesc o masă vâscoasă cu mirosul plăcut al hidrocarburilor. Rezultatele sunt cuprinse în tabloul de mai jos

T a b l o u No. 17.

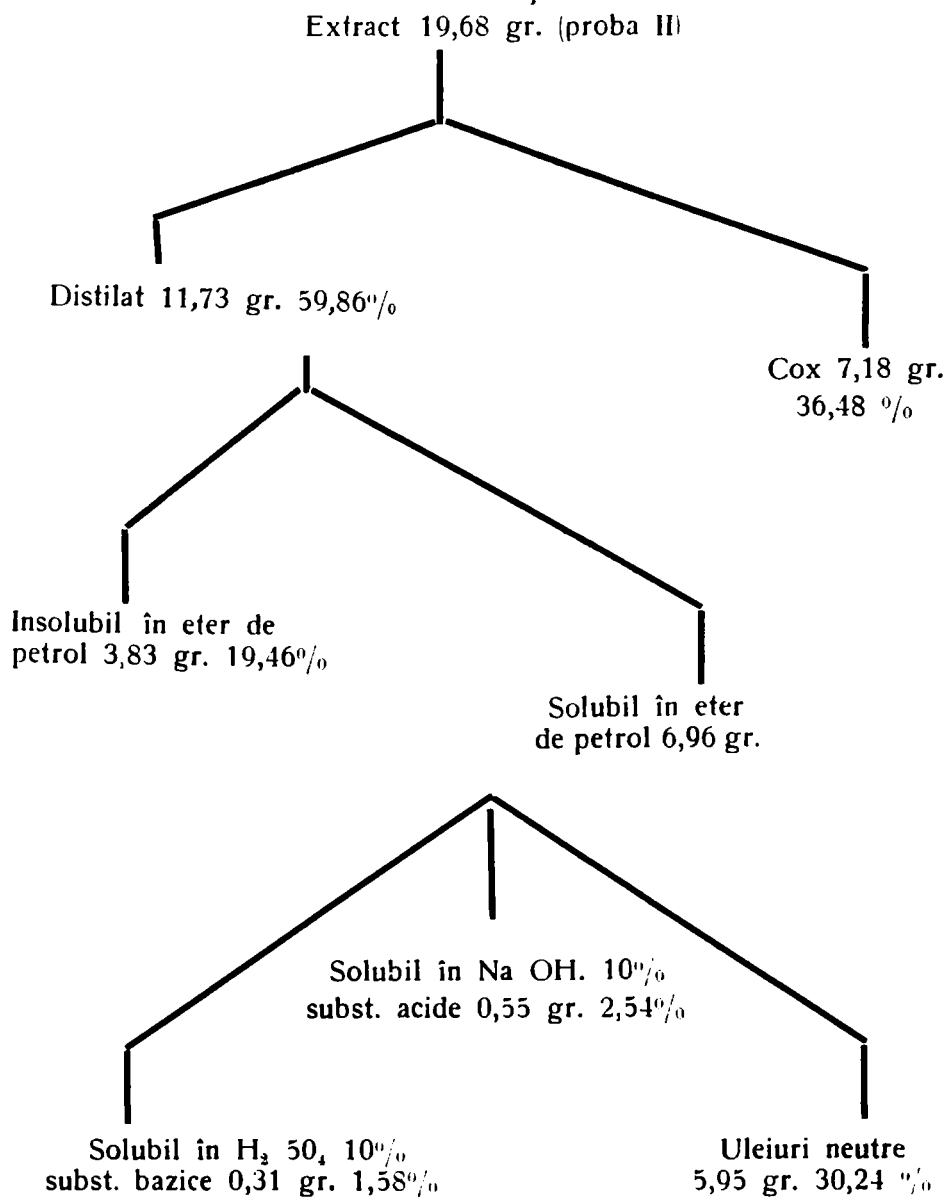
Compoziția gudronului obținut la distilarea cu aburi supraîncălziți a extractului. (proba II)

	gr.	% din distilat	% din extract	% din cărbunii
subst. asfaltice	3,83	34,82	19,46	3,83
uleiuri neutre	5,95	54,09	30,24	5,95
subst. acide	0,55	5,00	2,54	0,55
subst. bazice	0,31	2,81	1,58	0,31
pierderi	0,31	3,28	—	—

Spre a ne orienta asupra conținutului de substanțe nesaturate în uleiurile neutre, am determinat cifra de jod, după *Hübl-Waller*.

Cifra de jod 44,57.

Prelucrarea extractului cu tetralină prin distilare cu aburi supraîncălziți.



Nitrarea extractului cu tetralină.

Extractul (proba 1) a fost tratat după *Marcusson* (50) cu acid azotic fumans în felul următor: Am introdus 1 gr. substanță pulverizată succesiv în 5 cm³ acid azotic fumans (1,52). După terminarea reacțiunii am diluat cu apă și am filtrat produsul. După uscare am obținut 1,226 gr. produs, ceea ce înseamnă 122%. Produsul se prezintă ca o pulbere de culoare galben-brună.

Substanța se disolvă clar în acetonă. În alcool și eter se disolvă numai o parte foarte mică. Din soluția acetonică se poate reprecipita substanța cu o soluție eterică de clorură ferică, când ia o culoare brun-închisă. Tratând nitroprodusul cu o soluție alcoolică de $\text{KOH} \frac{n}{2}$ el se disolvă numai parțial. Partea rămasă se disolvă în apă, dând o soluție roș-închisă. Toate aceste proprietăți corespund celor observate de *Marcusson* 50) la nitroprodușii obținuți din asfalți și cărbuni.

Privind randamentul nitrării și comparând rezultatele cu cele obținute de *Marcusson* din asfalți și cărbuni, observăm, că procentul în nitroprodușii obținuți de noi este între cel obținut din cărbune (124%) și carboizi (121%).

Berl și *Schildwächter*, după extracțiunea cu tetralină au îndepărtat tetralină din cărbunele extras prin extracțiune cu alcool în aparatul Soxhlet. Cărbunele astfel tratat a fost uscat în vid și distilat în retorta de aluminiu Fischer. Spre a ne convinge dacă diferența între rezultatele noastre și cele din literatură nu provin cumva din diferența în metode de lucru, am executat extracțiunile în aceleași condițiuni 40). La recomandăția D-lui Dr. ing. *I. Blum* am examinat soluțiile alcoolice rezultate din aceste extracțiuni și am constatat astfel, că ele conțin cantități variabile de smoală făcută de tetralină. Se observă că există un raport de randament între extract alcoolic și gudron *b*). Cum în această lucrare am constatat, că tetralină însăși se descompune, este posibil, că o parte a extractului să fie datorită tetralinei descompuse.

CONCLUZIUNI

1. Extracțiunea cu tetralină sub presiune și la temperatura de 255° schimbă, cel puțin în parte, natura substanțelor solubile, preexistente în cărbuni. Aceste transformări însă se întâmplă fără descompuneri considerabile.

2. Contrar afirmațiunilor lui *Berl* și *Schildwächter*, nu există o relație strânsă între substanțele gudronogene și extractul cu tetralină.

3. Sistemul de transformări, aplicat în sensul: Extracție cu tetralină. → Distilarea la temperaturi joase, dă cu totul alți derivați de cărbuni, decât acelaș sistem de transformări, aplicat însă în sens invers, adică: Distilarea la temperaturi joase. → Extracție cu tetralină.

4. Substanța cristalizată, ce se separă dintr'o fracțiune a extractului este cu toată probabilitatea heptacosan. *Berl* și *Schildwächter*, după cum se știe au identificat substanța găsită de ei cu melenul.

5. Randamentul extracției cu tetralină sub presiune este influențat favorabil de prezența apei.

6. Proprietățile fizice și chimice ale extractului cu tetralină din cărbunii din *Valea Jiului* se aseamnă cu proprietățile asfaltitelor.

7. Extractul cu tetralină se poate desface prin distilare cu aburi supra încălziți în:

19,46% substanțe asfaltice.

30,24% uleiuri neutre.

2,54% substanțe acide.

1,58% substanțe bazice.



LITERATURA.

1. *Ramdohr.* D. R. P. Kl. 10 N. 2232. *Vezi și Scheithauer:* Die Fabrikation der Mineralöle 1895 pag. 70. Ref. Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle vol. 2 (1918) pag. 69.
2. *E. von Boyen.* D. R. P. 101373.
3. *E. Börnstein.* Über die Zersetzung fester Brennstoffe bei langsam gesteigerter Temperatur, Journ. für Gasbeleuchtung 1906 pag. 627—630 și 667—671. Ref. Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle. Berlin vol. 1. (1917) pag. 94.
4. *M. G. Christie* Teza. Aachen 1905 Ref. Abh. Kohle vol 1. pag. 95.
5. *A. Bauer* Beitr. zur sog. trockenen dest. der Steinkohle. Teza. Rostock. 1908. Ref. Abh. Kohle vol. 1. pag. 96.
6. *A. Peters.* Journ. für. Gasbel. 1908. pag. 1114. Ref. Abh. Kohle. vol. 1. 96.
7. *Burgers et Wheeler* Jour. Chem. Soc. London 97. pag. 1917—35 (1910) 99. pag. 648—667 (1911). Ref. Abh. Kohle vol. 1. pag. 97
8. *G. T. Beilby* J. Gas Ligthing 1913, vol. 123. pag. 838—840. Ref. Abh. Kohle vol. 1. pag. 98.
9. *S. W. Parr et H. Olin.* Bull. 70 University of Illinois 1916. Ref. Abh. Kohle vol. 1. pag. 99.
10. *Franz Fischer u. W. Glud.* Schmierölgewinnung aus Steinkohle. Abh. Kohle vol. 1. pag. 115.
11. *Franz Fischer u. W. Glud.* Benzin u. Paraffingew. aus Steinkohle. Abh. Kohle. vol. 2. pag. 295.
12. *W. Scheithauer.* Die Schwelteere. Ed. 2. Leipzig 1922.
13. *W. Schneider.* Gewinnung des Tieftemperaturteeres aus Braunkohle. Abh. Kohle. vol. 2. pag. 80.
14. *W. Schneider.* Das Verhalten des Tieftemperaturteeres aus mittel-deutscher Schwelkohle u. rheinischer bitumenarmer Braunkohle Abh. Kohle. vol. 2. pag. 133.
15. *N. Dănăila și I. Blum* Soc. Rom. de Științe. Buletinul de chimie pură și aplicată XXVIII. 1—6. 1925.

16. *I. Cristescu și A. Sandor* Lignitele din România. Timișoara 1928.
17. *Jones D. Th. și Wheeler* Journ. Chem. Soc. London 105. (1914) pag. 131,140 C. 1914 I. pag. 1314.
18. *idem II.* Journ. Chem. Soc. London. 105 (1914) 2562/65 C. 1915 I. pag. 69.
19. *idem III.* Journ. Chem. Soc. London 107 (1915) pag. 1318/24 C. 1915. II. pag. 1223.
20. *idem* Compoziția cărbunilor. Journ. Soc. Chem. London 109 (1916) pag. 707 C. 1916 II. pag. 1088.
21. *Pictet u. Ramseyer* Über einen Bestandteil der Steinkohle Berichte 44. 2486—97. C. 1911 II. 1618.
22. *Pictet u. Bouwier.* Über die Destillation der Steinkohle unter verminderten Druck. Berichte 46, 3342—53. C. 1913. II. 2182.
23. *Mabery* Über die Zusammensetzung des Petroleums Amer. Chem. J. 33. 251—92. C. 1905 I. 1384.
24. *W. Schneider u. H. Tropsch.* Über die destillation bituminöser Braunkohle im Vacuum. Ges. Abh. Kohle vol. 2. pag. 28.
25. *Pictet u Ramseyer* Vezi 21.
26. *Pictet, Ramseyer, Kaiser.* Über einige in der Steinkohle enthaltene Kohlenwasserstoffe. C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 358—61 C. 1917. I. 196.
27. *Pictet.* Untersuchungen über die Steinkohle. Ann. de Chimie (1.) 10. 249—330. C. 1919 III. 220.
28. *Ch. Cockram:* Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kohle. Journ. Chem. Soc. London 1927. 700—18, C. 1927. II. pag. 552.
29. *P. V. Wheeler.* Die Chemie der Kohle. Journ. Chem. Soc. Ind. 46843—54 C. 1927 II. 2634.
30. *F. Fischer u. W. Gluud* Die ergiebigkeit der Kohlenextraction mit Benzol. Abh Kohle I. pag. 54.
31. *W. Schneider u. Hans Tropsch.* Über die Ausbeutesteigerung an Montanwachs durch Druckextraction der Braunkohle. Abh. Kohle. II. pag. 57. vezi și Abh. Kohle I. pag. 204.
32. *Reinsch.* Journ. f. praktische Chemie 1880. vol. 22 pag. 188.
33. *Siepmann* Extr. in Chem. Ztg. Rep. 1891 pag. 86.
34. *Anderson et Henderson* Journ. Soc. Chem. Ind. 1902. vol. 21. pag. 1242.
35. *Donath.* Chem. Ztg. 1908. pag. 1271.
36. *Siepmann.* Loc. cit.
37. *F. Fischer și W. Gluud* Kohlenextraction mit flüssiger schwefeliger Säure. Ber. 49. pag. 1469. Abh. Kohle I. pag. 64.

38. *R. Pinta u. M. Ostwald* Über die Behandlung der Steinkohle mit Naphtalin. *Chimie et Industrie* 12. 415—422. C. 1924. II. 2808. Über die Oxidation der Steinkohle und ihrer Naphtalinextracte. *Chimie et Ind.* 13. 548 (1925) Ref. *Brennstoffchemie* 6. pag. 312. Über die Behandlung von Rohkohlen, mit flüssigen Naphtalin. *C. r. d. l'Acad. des sciences* 178. pag. 1552—55. C. 1924. II. 567.
39. *E. Berl u. W. Schmidt.* Extraction von Ölschiefer und Braunkohlen mit Tetralin. *Brennstoffchemie* 7. pag. 149—153 și 181—185.
40. *E. Berl u. H. Schildwächter* Über die Druckextraction von Steinkohle mit Tetralin. *Brennstoffchemie* 9. pag. 105—113.
41. *P. Voitești.* Cărbunii fosili. *Manuscris.*
42. *F. Fischer.* Die unwandlung der Kohle in Öle. p. 9. nota. Berlin 1924.
43. *H. Novak și I. Hubacek.* Die Zerlegung der Kohle durch Lösungsmittel. *Paliva. a Topeni Sonderdruck* aus 9. Heft. 11. u. 12. (1927) u. 10. Heft 1. 2 u. 3. Ref. *Brennstoffchemie* 9. pag. 286.
44. *E. Donath.* Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen. pag. 21. Halle 1924.
45. *F. Fischer u. W. Schneider.* Über den einfluss des Wassergehaltes einer Braunkohle auf die Ausbeute an Extract bei der Soxhlet-Benzol-extraction und Benzoldruckextraction. *Ges. Abh. Kohle* vol. 3. pag. 315. vezi și *Schneider*, *Abh. Kohle* vol. 3. pag. 161.
46. *I. Blum :* Contribuțiuni la clasificarea cărbunilor românești. *Analele Minelor.* 1927. pag. 538.
47. *H. Köhler.* Asphalt. Erg. bünd zu *Musspraxt's Chem. Techn.* vol. I. partea 1. Braunschweig 1917.
48. *Marcusson.* Asphalt u. Kohle. *Zeitschr. für Ang. Chemie* 1919 vol. I. pag. 113. Zur Kenntnis der Huminsäuren. *Zeitschr. Ang. Ch.* 1918 I. pag. 237.
49. *Donath.* Kohle u. Erdöl. pag. 16. Stuttgart 1926.
50. *Marcusson.* Erdöl u. Steinkohle. *Chem. Ztg.* 1918. pag. 437.
51. *Marcusson.* Die Zusammensetzung des Melens. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 57. pag. 663. Ref. *Brennstoffchemie.* vol. 5. pag. 328.
52. *W. Glund.* Das Steinkohlenparaffin. *Ges. Abh. Kohle* vol. 2. pag. 289.
53. *F. Fischer u. H. Schrader.* Urteerbestimmungen mit einem Aluminiumschwelapparat. *Ges. Abh. Kohle* vol. 5. pag. 55.
54. *H. Schrader.* Aluminiumschwelapparat mit eingebautem Dampfüberhitzer.

55. *W. Fritsche*: Die direkte best. der flücht. Bestandteile bei der Urverkokung. Ges. Abh. Kohle vol. 6. pag. 450.
56. *A. Lazar*. Über die best. der sauren Bestandteile in Teerölen. Chem. Ztg. 1921. pag. 197.
57. *D. I. W. Kreulen*. Über die Tieftemperaturverkokung einer Kohle in Gegenwart und Abwesenheit von Tetrahydronaphthalin. Brennstoffchemie. 10. pag. 382.
58. *Graefe*: Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie Halle 1923.
59. *Holde*: Kohlenwasserstofföle und Fette ed. 6. Berlin 1924. pag 321.
60. *idem*: Pag. 332.
61. *Idem*: Pag. 328.
- 62 *M. C. Lenan u C. W. Plummer*. Die Kristallstruktur der n—Paraffine Trans. Royg. Soc. Canada. 21.99 Sect. III. (1927). Ref. Brennstoffchemie. vol. 9. pag. 221.