

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

---

SERIA B

*Chimie*

Nr. 16

---

I. ASUPRA ANALIZEI RATIONALE  
A CAOLINURILOR

II. CONȚINUTUL ÎN GRAFIT AL ȘISTURILOR  
GRAFITICE DIN MUNȚII OLTEȚULUI  
(JUD. GORJ)

DE

SANDA BĂLĂNESCU

10475

MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERILE STATULUI  
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1941



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

---

SERIA B

*Chimie*

Nr. 16

---

I. ASUPRA ANALIZEI RATIONALE  
A CAOLINURILOR

II. CONȚINUTUL ÎN GRAFIT AL ȘISTURILOR  
GRAFITICE DIN MUNȚII OLTEȚULUI  
(JUD. GORJ)

DE

SANDA BĂLĂNESCU

MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERILE STATULUI  
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1941



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

## ASUPRA ANALIZEI RAȚIONALE A CAOLINURILOR

Cu ajutorul analizei raționale se caută să se stabilească conținutul caolinurilor și argilelor în caolinit și în ceilalți compoziți mineralogici ca: feldspat, mică și cuarț, care pot influența asupra calității unui caolin.

Dintre metodele de analiză rațională existente mai toate dau conținutul în caolinit, feldspat și cuarț, puține țin însă seama și de conținutul în mică, care este mai întotdeauna prezentă în caolinuri și care influențează asupra calității acestora.

În lucrarea de față ne-am ocupat în special de metoda de analiză rațională rapidă a lui H. HARKORT, care dă și conținutul în mică al caolinurilor. Rezultatele obținute după această metodă au fost comparate cu cele obținute după metoda KALLAUNER-MATEJKĂ și după metoda SEGER-BERDEL. După prima metodă, ca și după metoda lui H. HARKORT, se poate determina conținutul în mică. Metoda KALLAUNER-MATEJKĂ diferă însă de metoda lui H. HARKORT prin procedeul diferit de solubilizare a caolinitului și a micei.

In metoda SEGER-BERDEL nu se ține seama de prezența micei.

### I. METODA DE ANALIZĂ RAPIDĂ HARKORT (1)

*Principiul.* Solubilizarea caolinitului și a micei se face prin tratare la cald cu acid sulfuric (1,84) și acid clorhidric concentrat. Din valoarea aflată pentru aluminiul și apa corespunzătoare caolinitului și micei se determină prin calcul conținutul în caolinit și mică. Solubilizarea silicei corespunzătoare



acestor doi compoziți se face prin tratare timp de două minute la cald cu acid fluorhidric 0,5%.

*Modul de lucru.* Se determină pierderea suferită de o probă de caolin (uscat în prealabil la 105°C), prin calcinare timp de câte două ore la 220°C și 1000°C.

Diferența între pierderea suferită la 1000° și cea la 220° se consideră ca apă de constituție corespunzătoare caolinitului și micei. Pierderea între 220° și 105° ar reprezenta, după HARKORT, substanță organică. În cazul prezenții carbonaților trebuie scăzut din pierderea prin calcinare valoarea găsită pentru bioxidul de carbon corespunzător carbonaților.

Este mai exact ca substanța organică să fie determinată direct prin oxidare, decât prin încălzire la 220°, cum o determină HARKORT. Este puțin probabil ca la această temperatură toată substanța organică să fie îndepărțată. În încercările făcute cu acid humic (în cantitate echivalentă cu cea care s'ar găsi în caolinuri), s'a obținut între 105°C și 220°C o pierdere numai de 16% din cantitatea totală de acid humic luată în lucru.

Substanța organică se poate determina destul de rapid cu metoda lui SCHOLLENBERGER (9, 10). Pentru aceasta se oxidează substanța organică dintr-o probă de caolin prin încălzire timp de douăzeci de minute la 130°C cu un amestec de anumită concentrație de acid cromic și acid sulfuric. După răcire se trece totul într-o capsulă, diluând cu apă și se titrează excesul de acid cromic cu o soluție  $n/5$  de sulfat de fier și amoniu (sare Mohr), în prezență de difenilamină ca indicator. Substanța organică se calculează sub formă de acid humic, înmulțind cu factorul 0,0014 numărul de centimetri cubi de sare Mohr corespunzător acidului cromic consumat. Se calculează apoi la o sută de grame caolin.

Pentru analiza rațională se ia o probă separată de 1 gr care se umezește cu puțină apă într-o capsulă de platină. Se adaugă o picătură de amoniac și 20 cmc. de acid sulfuric concentrat. Se lasă capsula acoperită pe o baie de apă în fierbere; timp de trei ore, și se îndepărtează apoi complet acidul sulfuric prin

încălzire pe o baie de nisip. Reziduul este tratat la cald, timp de 15 minute, cu 30 cmc. acid clorhidric concentrat. Se diluiază cu puțină apă și se filtrează spălând mai întâi cu apă acidulată cu acid clorhidric (5%) și apoi cu apă fierbinte până la dispariția ionului de clor. În soluție trec: caolinitul și mica. Ca reziduu rămân: cuartul și feldspatul. Filtratul se prinde într'un balon cotat și într'o cotă parte se precipită cu amoniac hidroxizii de aluminiu, de fier și de titan. Precipitatul calcinat este tratat de două, trei ori cu acid sulfuric și acid fluorhidric pentru îndepărțarea silicei, ce s-ar găsi alături de oxizi. În filtratul dela aluminiu se pot determina calciul și magneziul, iar în restul de soluție din balon se titrează fierul, cu permanganat de potasiu după ce  $\text{Fe}^{+++}$  a fost trecut în  $\text{Fe}^{++}$  prin reducere cu cadmiu metalic după metoda JONES (8). Scăzând din suma oxizilor valoarea aflată pentru oxidul de fier, aflăm oxidul de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) corespunzător caolini-tului și micei.

Reziduul rămas după tratarea cu acid sulfuric și acid clorhidric, și constituit din cuart, feldspat și silice solubilă, provenită dela solubilizarea caolinitului și micei, e trecut cantitativ de pe filtru într'o capsulă de platină cu 200 cmc apă fierbinte. Se adaugă 2,5 cmc acid fluorhidric 40% și se agită bine timp de 2 minute. Excesul de acid fluorhidric se neutralizează cu hidroxid de sodiu 15% în prezența fenolftaleinei. Se filtrează spălând întâi cu apă, apoi cu apă acidulată și în urmă iar cu apă. Cuarțul și feldspatul rămași pe filtru se calcină și se cântăresc. După cântărire se tratează conținutul creuzetului cu acid sulfuric și acid fluorhidric, pentru a îndepărta silicea corespunzătoare feldspatului și cuartul. Se evaporă complet acidul sulfuric, iar peste reziduul constituit din aluminiu și alcaliile corespunzătoare feldspatului se pune carbonat de sodiu și de potasiu și se topește la suflător pentru a trece acest reziduu în soluție. În soluția obținută se dozează aluminiul. Dacă vrem să dozăm și alcaliile corespunzătoare feldspatului, atunci, la evaporarea cu acid sulfuric și fluorhidric, nu îndepărtem complet acidul sulfuric, ci după ce încep

să apară vaporii albi de anhidridă sulfurică, lăsăm să se răcească și luăm conținutul creuzetului cu apă acidulată. Fierb soluția și dozăm aluminiul, iar în filtratul dela aluminiu, alcaliile.

Din cantitatea de oxid de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aflată pentru feldspat obținem procentul de feldspat  $6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  prin înmulțire cu factorul 5,463.

Scăzând din suma cuarț + feldspat valoarea obținută pentru feldspat aflăm valoarea cuartului.

Conținutul în caolinit (C) și în mică, exprimat ca muscovit (M), se poate determina prin calcul în două moduri:

I. Cunoscând procentul de oxid de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) corespunzător caolinitului ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) și micei ca muscovit ( $6 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) și procentele de apă ( $\text{H}_2\text{O}$ ) corespunzătoare acestor doi compoziți, avem:

$$(1) \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{102}{258} \cdot C + \frac{306}{796} \cdot M$$

$$(2) \quad \text{H}_2\text{O} = \frac{36}{258} \cdot C + \frac{36}{796} \cdot M$$

de unde:

$$(3) \quad C = 10,80 \cdot \text{H}_2\text{O} - 1,27 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \% \text{ Caolinit}$$

$$(4) \quad M = 3,9 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,06 \cdot \text{H}_2\text{O} = \% \text{ Mică}$$

II. Cunoscând procentul de apă ( $\text{H}_2\text{O}$ ) și suma (S) a caolinitului și micei, pe care o aflăm din:  $S = 100 - (R + \text{subst. org.} + \text{CaO}, \text{MgO})$  unde  $R = \text{cuarț} + \text{feldspat}$ , avem următoarele relații:

$$(5) \quad \text{H}_2\text{O} = \frac{36}{258} \cdot C + \frac{36}{796} \cdot M$$

$$(6) \quad S = C + M,$$

de unde deducem:

$$(7) \quad C = 10,62 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,48 \cdot S = \% \text{ Caolinit.}$$

$$(8) \quad M = 1,48 \cdot S - 10,48 \cdot \text{H}_2\text{O} = \% \text{ Mică.}$$

Valorile calculate după prima serie de formule sunt mai exacte deoarece în cea de a doua serie de formule intră valoarea S, care, fiind calculată prin diferență din 100 — (R + subst. org. + CaO, MgO), e susceptibilă de erori, mai ales atunci când caolinul conține multe impurități.

După HARKORT, ar mai fi încă o posibilitate de a determina caolinitul și mica și anume din pierderea prin calcinare. Pierderea prin calcinare între 500°C și 220°C ar reprezenta apa corespunzătoare caolinitului ( $H_2O$  Caolinit), iar pierderea între 1000°C și 500°C ar fi datorită apei din mică ( $H_2O$  Muscovit).

In acest caz:

$$(9) \text{ Caolinit} = \frac{258}{36} \cdot H_2O \text{ Caolinit} = 7,16 \cdot H_2O \text{ Caolinit}.$$

$$(10) \text{ Mică} = \frac{796}{36} \cdot H_2O \text{ Muscovit} = 22,1 \cdot H_2O \text{ Muscovit}.$$

Din rezultatele personale și pentru motivele ce vom expune mai târziu, se va vedea că nu se poate pune nicio bază pe rezultatele obținute după această metodă.

**O b s e r vă r i.** In cursul lucrului am făcut unele mici modificări metodei HARKORT și anume:

Pentru a înlătura îndepărtarea silicei din precipitatul de oxizi din grupa fierului, prin evaporări repetitive cu acid fluorhidric, silicea a fost insolubilizată dela început, prin evaporația prealabilă a filtratului obținut dela tratarea caolinului cu acid sulfuric și acid clorhidric concentrat la sec și uscarea reziduului la 120°C. Reziduul a fost tratat cu puțin acid clorhidric concentrat pentru solubilizarea oxizilor, s'a diluat apoi cu apă și soluția s'a filtrat. De asemenea am văzut că este necesară și o dozare a titanului care trece odată cu caolinitul și mica în soluție. Dozarea titanului a fost făcută colorimetric prin oxidare cu apă oxigenată. Pentru dozarea lui s'a luat o cotă parte din soluția în acid clorhidric și s'a evaporat cu puțin acid sulfuric pentru a îndepărta acidul clorhidric. Soluția sulfurică, diluată cu apă s'a tratat cu apă oxigenată și coloarea obținută

s'a comparat cu coloarea unei soluții de titan standard. Procentul de  $TiO_2$  precum și cel de  $Fe_2O_3$  s'au scăzut din suma oxizilor obținuți dela precipitarea cu amoniac.

## 2. METODA DE ANALIZĂ KALLAUNER-MATEJKA (2)

*Principiul.* Solubilizarea caolinitului se face prin tratare cu acid clorhidric (1: 1) după calcinarea probei la  $710^{\circ}C$ .

*Modul de lucru.* Se iau la analiză 3 gr. caolin. Se usucă la  $105^{\circ}C$  și se determină în primul rând partea solubilă în acid clorhidric (1: 1) la rece. Se îndepărtează soluția prin decantare și spălare cu apă, iar reziduul se usucă la  $105^{\circ}C$ . Din pierdere în greutate se deduce partea solubilă în acid clorhidric la rece.

In reziduu se determină într'o porțiune pierderea prin calcinare, iar altă porțiune se calcinează timp de o oră la  $710^{\circ}C$  și se tratează la urmă cu 100 cmc. de acid clorhidric (1: 1) timp de trei ore pe baia de apă, având grija ca soluția să nu se concentreze. Se filtrează și se determină în filtrat aluminiul și fierul ca oxizi precum și potasiul, care corespunde muscovitului trecut în soluție. Din cantitatea de oxid de potasiu ( $K_2O$ ) obținută aflăm muscovitul prin înmulțire cu factorul 8,454. Calculăm apoi oxidul de aluminiu corespunzător cantității de muscovit aflată și-l scădem din cantitatea totală de oxid de aluminiu ( $Al_2O_3$ ), obținută după ce am scăzut din suma oxizilor valoarea fierului ( $Fe_2O_3$ ). Din procentul de  $Al_2O_3$  rămas calculăm caolinitul prin înmulțire cu factorul 2,533.

Nici în această metodă nu se ține seama de conținutul în titan, care se găsește uneori în cantități apreciabile în argile și caolinuri.

Reziduul rămas dela tratarea cu acid clorhidric pe baia de apă a probei calcinate la  $710^{\circ}C$  este tratat cu acid sulfuric concentrat și acid fluorhidric pentru îndepărțarea silicei, determinând apoi ca de obiceiu aluminiul corespunzător feldspatului.



Cuarțul se determină prin diferență scăzând din 100: porțiunea solubilă în acid clorhidric la rece, caolinitul, feldspatul și muscovitul.

### 3. METODA DE ANALIZĂ SEGER-BERDEL (3)

- *Principiul.* Solubilizarea caolinitului și micei se face cu acid sulfuric concentrat. Solubilizarea silicei corespunzătoare acestor doi compoziți se face prin tratări repetitive cu hidroxid de sodiu. Conținutul în mică nu este determinat.

*Modul de lucru.* 5 gr. caolin se tratează într-o capsulă de porcelan cu 100 cm<sup>3</sup> apă și câteva picături de hidroxid de sodiu. După cinci minute se fierbe bine, se tratează cu un amestec de 100 cmc acid sulfuric concentrat și 100 cmc apă și cu câteva picături de acid azotic concentrat. Se evaporă pe o baie de nisip până încep să iasă vaporii albi de trioxid de sulf, se răcește, se diluează cu apă și se decantează după lăptuire. Se umple din nou capsula cu apă și după ce soluția să se lăpteze se decantează. Silicea corespunzătoare caolinitului și micei, care eventual să ar găsi în caolin, e trecută în soluție prin fierberi și decantări succesive cu o soluție de 6—7% hidroxid de sodiu și cu acid clorhidric concentrat (câte două tratări cu fiecare reactiv). În filtratul dela tratarea caolinitului cu acid sulfuric se determină din conținutul de oxid de aluminiu procentul de caolinit, care în acest caz cuprinde și conținutul în mică. Reziduul, constituit din cuarț și feldspat, e calcinat și cîntărit. Se determină apoi feldspatul din cantitatea de oxid de aluminiu pe care o conține acest rezidu.

### 4. PARTEA EXPERIMENTALĂ

În lucrarea de față am analizat câteva probe de caolin, ocupându-ne în special de metoda HARKORT. Câteva din problemele analizate au fost tratate și după celelalte două metode pentru a vedea diferențele ce se obțin.

În cazul metodei HARKORT, pentru a vedea dacă mica poate fi dată sub formă de muscovit, am dozat și potasiul



care se găsește în soluție după tratarea cu acid sulfuric și acid clorhidric. Din procentul de oxid de potasiu obținut am calculat muscovitul după formula teoretică  $6 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Observăm în acest loc că valorile obținute pentru muscovit, fie pe această cale, fie după HARKORT, nu pot fi riguroșe exacte, decât dacă presupunem că muscovitul s-ar afla în caolin în stare nealterată. După unii autori (4,7) însă, muscovitul din caolinuri ar fi deosebit de mineralul obișnuit, fiind într-o stare de hidratare mai înaintată.

Pentru a calcula caolinitul, atunci când muscovitul este determinat din cantitatea de potasiu aflat în soluția acidă, trebuie să scădem din cantitatea de aluminiu ce se găsește în această soluție cantitatea de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  corespunzătoare muscovitului. Restul de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  înmulțit cu factorul 2,533 ne dă caolinitul.

TABELA I

Proba	După HARKORT		Din cantitatea de $\text{K}_2\text{O}$		Diferența între rezultate	
	(H)		(K)		(K — H)	
	Caolin %	Muscov. %	Caolin %	Muscov. %	Caolin %	Muscov. %
Parva . . . . .	17,38	1,43	16,87	1,94	- 0,51	+ 0,51
Pietriș . . . . :	19,90	2,35	20,95	1,22	+ 1,05	- 1,13
Caolin A . . . . .	26,95	41,67	26,24	42,42	- 0,71	+ 0,75
Şorecani . . . . .	80,01	5,14	80,01	4,98	0	- 0,16
Aghireş-Cluj . . .	90,44	2,58	90,58	2,24	+ 0,14	- 0,34
Zettlitz . . . . .	89,46	4,92	90,05	4,14	+ 0,59	- 0,78
Ledecer (Pilsen) . .	80,29	6,10	82,04	4,14	+ 1,75	- 1,96
Măcin . . . . .	41,02	9,33	42,78	7,44	+ 1,76	- 1,89
Amestec I . . . . .	46,20	19,49	48,00	17,75	+ 1,80	- 1,74
Amestec II . . . . .	80,49	7,71	80,32	7,78	- 0,17	+ 0,07

Din rezultatele date în tabela I se poate vedea că diferențele între determinările de muscovit după cele două metode, au variat între - 1,96% și + 0,75%.

Tinând seama de erorile maxime ce se pot face la determinarea muscovitului, care sunt de  $\pm 1,53\%$  după HARKORT și de  $\pm 1,69\%$  în cazul când muscovitul e calculat pe baza conținutului în potasiu, pentru care trebuie admis o toleranță de  $\pm 0,2\% K_2O$ , socotim concordanța între rezultatele obținute după cele două metode în cazul probelor analizate destul de multumitoare.

Pentru probele analizate de HARKORT rezultatele obținute pentru caolinit și muscovit prin analiza ratională ar concorda cu cele obținute din calculul pe baza pierderii suferite de caolin prin calcinare la  $500^{\circ}C$  și  $1000^{\circ}C$ .

Din curbele de deshidratare date însă de CL. Ross și PAUL KERR (4), reiese că la caolinit are loc în adevăr o pierdere bruscă de apă în jurul lui  $500^{\circ}C$ , însă deshidratarea completă are loc la o temperatură mai ridicată (în jurul lui  $700^{\circ}C$ ), ceea ce este în concordanță și cu rezultatele noastre. La  $500^{\circ}C$  nu s'a putut obține o deshidratare completă a caolinurilor studiate, rămânând între  $500^{\circ}C$  și  $1000^{\circ}C$  o cantitate de apă, care, dacă este considerată ca aparținând muscovitului, iar nu caolinitului, conduce la rezultate cu totul eronate.

Procentele de caolinit și de muscovit determinate după conținutul în apă la  $500^{\circ}C$  și  $1000^{\circ}C$  sunt trecute în tabela II.

TABELA II

Proveniența probei	$H_2O$ ( $500^{\circ}$ )	Caolinit determ. din % de $H_2O$		Caolinit determ. după analiza ratională		$H_2O$ ( $1000^{\circ}$ — $500^{\circ}$ )	Muscovit determ. din % de $H_2O$	Muscovit determ. după analiza ratională	$C + M$
		%	%	%	%				
Parva . . . . .	2,02	14,52	17,38	0,46	10,12	1,43	24,64		
Pietriș . . . . .	1,02	7,31	19,90	1,85	40,89	2,35	48,20		
Sorecani . . . . .	10,01	71,67	81,08	1,49	32,93	5,21	104,60		
Aghireș-Cluj . .	10,78	77,08	90,44	1,90	41,99	2,58	119,07		
Ledecer . . . . .	9,89	70,81	80,29	1,54	34,03	6,10	104,84		
Zettlitz . . . . .	11,08	79,33	89,46	1,57	34,70	4,92	114,03		
Argilă refracțară									
Wildstein Eger .	9,98	71,46	80,59	1,65	36,47	9,58	107,93		



După cum se vede din rezultatele date în tabela II, din conținutul în apă determinat prin calcinare la  $500^{\circ}\text{C}$  și  $1000^{\circ}\text{C}$ , se obțin rezultate prea mici pentru caolinit și excesiv de mari pentru muscovit, suma caolinit + muscovit ( $\text{C} + \text{M}$ ) depășind în multe cazuri 100%, fără a mai socoti și ceilalți compoziții obișnuite ai caolinurilor.

Pentru a stabili o altă temperatură optimă la care caolinitul să piardă toată apa, fără ca muscovitul să fie atacat, am încălzit trei din probele luate la analiză timp de câte cinci ore la diferite temperaturi. Încălzirea s-a făcut într-un cupor electric prevăzut cu un pirometru. Temperatura la care caolinitul ar pierde toată apa corespunzătoare procentului de caolinit găsit prin analiza rațională diferă însă dela caz la caz. Astfel pentru caolinul de Parva această temperatură este  $710^{\circ}\text{C}$  pe când pentru caolinul dela Piețriș temperatura optimă este de  $900^{\circ}\text{C}$ , iar pentru caolinul A este numai de  $500^{\circ}\text{C}$ . În tabela III A sunt trecute procente de apă pierdută prin

TABELA III A

Probă	Temperatura de încălzire	Apa pierdută la dif. temperaturi %	Caolinit corespunzător apei pierdute %	Caolinit după HARKORT %
Caolin (Parva) . . . . .	$500^{\circ}$	2,02	14,46	17,38
	$600^{\circ}$	2,30	16,47	
	$710^{\circ}$	2,39	17,11	
	$800^{\circ}$	2,48	17,76	
Caolin (Piețriș) . . . . .	$500^{\circ}$	1,02	7,31	19,90
	$710^{\circ}$	2,43	17,40	
	$800^{\circ}$	2,69	19,26	
	$850^{\circ}$	2,71	19,40	
	$900^{\circ}$	2,76	19,76	
Caolin A . . . . .	$500^{\circ}$	3,52	25,20	26,95
	$600^{\circ}$	4,52	32,51	
	$710^{\circ}$	4,71	33,72	

încălzirea probelor de caolin la diferite temperaturi și cantitatea de caolinit corespunzătoare, calculată pe baza procentului de apă.

In tabela III B, sunt trecute procente de apă pierdute de o probă de muscovit curat prin încălzire la diferite temperaturi și procente de muscovit ce corespund la aceste procente.

După cum se vede încă dela  $500^{\circ}\text{C}$  muscovitul începe să piardă o cantitate destul de însemnată de apă, care corespunde la peste 30% muscovit.

TABELA III B

Probă	Temperatura de încălzire	Apa pierdută la diferite temperaturi %	Muscovit coresp. apei pierdute %
Muscovit curat . . . . .	$500^{\circ}$	1,45	32,05
	$710^{\circ}$	3,00	66,30
	$800^{\circ}$	3,85	85,10

Dăm în tabela IV rezultatele obținute la analiza câtorva probe de caolin după metoda HARKORT. Trei din probe și anume: un caolin dela Șorecani, unul spălat dela Aghireș-Cluj și o probă de caolin dela Zettlitz, au fost analizate și după metoda KALLAUNER-MATEJKA și SEGER-BERDEL.

## 5. CRITICA REZULTATELOR

*Metoda Kallauner-Matejka.* Cu această metodă se obțin valori mai mici pentru caolinit. Probabil că prin calcinare are loc o insolubilizare parțială a caolinului, care rămâne în reziduu, ducând astfel la valori prea mari pentru feldspat, acesta fiind determinat din cantitatea de aluminiu din reziduu. Totodată se obțin valori greșite și pentru cuarț, care este calculat prin diferență din 100.

Dintre probele analizate, numai în cazul caolinului dela Șorecani, valoarea cuarțului se apropie de cea obținută după



TABELA IV

Probă	Metoda	Calinit	Muscovit	Feldspat	Quar	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Solutibil în HCl rece	Umiditate	Sumă
Sorecani . . . . .	Harkort	80,01	5,14	0,75	11,29	1,89	0,32	—	1,34	100,74
	Seger-Berdel	83,95	—	4,86	8,33	—	—	—	1,22	98,48
	Kallauner-Matejka	71,94	5,16	7,59	11,45	1,39	—	—	—	100,00
Zettlitz . . . . .	Harkort	89,46	4,92	1,45	1,44	1,14	0,30	—	—	99,48
	Seger-Berdel	95,17	—	3,99	0	—	—	—	0,77	99,93
	Kallauner-Matejka	81,84	5,66	10,76	0	0,96	—	—	1,37	101,36
Aghireş-Cluj . . . . .	Harkort	90,44	2,58	1,69	1,20	1,18	0,30	—	—	98,57
	Seger-Berdel	98,53	—	2,73	0,19	—	—	—	1,10	102,63
	Kallauner-Matejka	82,25	3,50	14,53	0	0,88	—	—	—	103,44
Măcin . . . . .	Harkort	41,02	9,33	12,02	35,00	1,30	0,15	—	0,51	99,33
	Lederer-Pilsen . . . . .	80,29	6,10	2,51	8,00	1,24	0,90	—	0,43	99,47
Argila refractară Wildstein Eger . . . . .	Harkort	80,59	9,58	3,69	1,12	1,80	0,70	—	1,67	99,15

HARKORT. În celelalte cazuri suma componenților trece de 100%, fără să mai socotim cuarțul care trebuie trecut în acest caz cu valoarea zero. Pentru muscovit, determinat din potasiul trecut în soluție, se obțin valori apropiate de cele obținute prin metoda HARKORT.

Și A. ABEL și K. UTESCHER (6) găsesc pentru caolinit valori mai mici cu această metodă în comparație cu alte metode.

*Metoda Seger-Berdel.* Cu această metodă se obțin în schimb valori prea mari pentru caolinit. Acest rezultat se explică prin faptul că în valoarea caolinitului este cuprinsă și mica, și că nu se ține seama de valoarea fierului și a titanului, aceștia fiind incluși în caolinit. Și aci se obțin valori mai mari pentru feldspat, deși suma cuarț + feldspat este aproape aceeași cu cea obținută prin metoda HARKORT. Acest fapt s-ar explica printr'o solubilizare incompletă a caolinitului în același timp cu trecerea în soluție a unei mici cantități de cuarț prin tratarea cu hidroxid de sodiu.

În sfârșit, am analizat după metoda HARKORT și SEGER-BERDEL un amestec făcut în laborator din caolin (cu un conținut de 93% caolinit), muscovit, feldspat și cuarț.

Pentru facerea amestecului am întrebuințat caolin de Aghișeu, care a fost spălat în aparatul SCHÖNE pentru a-l curăța cât mai mult de impurități. Caolinul obținut avea după metoda HARKORT, și după analiza chimică circa 93% caolinit, o curățire mai bună fiind anevoieasă din cauza muscovitului, care se găsește într'o stare foarte fină, fiind astfel greu de separat de caolinit.

Caolinul obținut a fost în urmă analizat și chimic și după analiza rațională. De asemenea feldspatul și muscovitul adăgați au fost în prealabil analizați chimic, pentru determinarea impurităților. În același timp aceste minerale au fost analizate și după metoda HARKORT.

Muscovitul luat la analiză nefiind în aceeași stare în care se găsește în caolinuri, nu se solubilizează complet prin tratare cu acid sulfuric și acid clorhidric. Pentru a-l aduce com-

plet în soluție a fost nevoie ca el să fie calcinat în prealabil la  $900^{\circ}\text{C}$ — $1000^{\circ}\text{C}$ . Amestecurile au fost făcute cu muscovitul calcinat la această temperatură.

Feldspatul întrebuițat era un feldspat sodicopotasic. Prin tratare cu acid sulfuric și acid clorhidric nu suferă nici o alterare (în soluție nu s'a găsit aluminiu). Numai prin tratare cu acid fluorhidric 0,5%, aproximativ 10% din feldspat trece în soluție.

Cuarțul întrebuițat nu suferă nicio schimbare în analiza după metoda HARKORT.

Din aceste substanțe am făcut două amestecuri: unul cu circa 50% caolinit și altul cu circa 80% caolinit. Fiecare ame-

TABELA V

Ame-stecul	Componenții	Procentelete calculate din amestec	Procente găsite după:	
			Metoda HARKORT	Metoda SEGER-BERDEL
I	Caolinit . . . . .	46,55	46,20	66,31
	Muscovit . . . . .	20,00	19,49	—
	Feldspat . . . . .	19,57	17,92	20,76
	Cuarț . . . . .	10,50	10,56	7,05
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,04	1,20	—
	$\text{TiO}_2$ . . . . .	0,27	0,25	—
	Umiditate . . . . .	0,40	0,40	0,40
	Nedozate . . . . .	1,67	1,67	1,67
Total . . .		100,00	97,69	96,19
II	Caolinit . . . . .	79,13	80,49	86,20
	Muscovit . . . . .	7,70	7,71	—
	Feldspat . . . . .	5,21	5,46	6,88
	Cuarț . . . . .	5,86	4,90	2,52
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,00	1,30	—
	$\text{TiO}_2$ . . . . .	0,32	0,30	—
	Umiditate . . . . .	0,60	0,63	0,63
	Nedozate . . . . .	0,18	0,18	0,18
Total . . .		100,00	100,97	96,41

stec a fost analizat după metodele HARKORT și SEGER-BERDEL. Rezultatele obținute sunt trecute în tabela V.

Deși compoziții acestor amestecuri nu se găsesc exact în starea în care ei se află în caolinuri, totuși, din rezultatele obținute se poate vedea eroarea ce se poate face în determinarea valorii caolinitului atunci când nu se ține seama de prezența muscovitului, ca în metoda SEGER-BERDEL. Această eroare este și mai evidentă atunci când muscovitul se găsește în cantitate mai mare, ca în cazul primului amestec.

La analiza primului amestec după metoda HARKORT, s'a obținut pentru feldspat o valoare mai mică decât corespunde la amestec. Aceasta se datorează faptului că feldspatul întrebunțat era solubil în parte în acid fluorhidric 0,5%, după cum am spus mai sus.

## 6. CONCLUZIUNI

Din datele obținute în lucrarea de față reiese că dintre metodele HARKORT, KALLAUNER-MATEJKA și SEGER-BERDEL pentru analiza ratională a caolinurilor, metoda lui HARKORT conduce la rezultatele cele mai mulțumitoare. Din rezultatele obținute pentru procentul de mică calculate de o parte după HARKORT, de altă parte din conținutul în  $K_2O$ , pe baza formulei muscovitului, reiese că mica în caolinurile studiate se apropie din punct de vedere al compoziției chimice, de acest mineral.

In ceea ce privește rezultatele deduse din pierderea prin calcinare se vede că nu se poate pune nicio bază pe aceste rezultate deoarece ele conduc la valori cu totul eronate.

## ÜBER DIE RATIONELLE ANALYSE DER KAOLINE (ZUSAMMENFASSUNG)

Es gibt mehrere Methoden für die rationelle Analyse der Kaoline. Unter den bekanntesten erwähnen wir: die SEGER'sche Methode modifiziert von BERDEL (3), die Methode von KALLAUNER und MATEJKA (2) und eine neuere von H. HARKORT (1) bearbeitete Methode, welche die Bestimmung des Kaolinites neben der des Glimmers gestattet.

Zum Zwecke der Überprüfung dieser Methoden, und zwar zur Feststellung, welche von diesen Methoden zu den besten Resultaten führt, haben wir sie einem kritischen Studium unterworfen, dessen Resultate in dieser Veröffentlichung dargelegt werden. Im Folgenden bringen wir in Kürze die erhaltenen Ergebnisse.

Die rationelle Schnellanalyse der Kaoline nach HARKORT führt zu den zufriedenstellendsten Resultaten, mit der Bedingung jedoch, dass der Kaolinit- und Glimmergehalt nach den HARKORT'schen Formeln (3) und (4) oder (7) und (8) (Seite 6) bestimmt werden muss und nicht aus den Glühverlusten nach den Formeln (9) und (10), die ebenfalls von demselben Autor aufgestellt sind, da die letzteren zu ganz falschen Resultaten führen können.

Bei der Kontrolle dieser Methode sind wir außerdem zu der Feststellung gelangt, dass die Bestimmung des Titanoxydes ( $TiO_2$ ), welches sehr oft einen abschätzbareren Bestandteil der Kaoline bildet, notwendig ist.

Die Bestimmung der organischen Substanz soll nach der Methode von SCHOLLENBERGER (9, 10) durch Oxydation



mittels Chromsäure in Schwefelsäurelösung ausgeführt werden. Der von HARKORT angegebene Weg, den organischen Anteil der Kaoline aus der Differenz der Verluste bei 220°C und 105°C zu bestimmen, führt zu keinen eindeutigen Resultaten.

Der Gehalt der Kaoline an Glimmer kann auch aus dem Kaligehalt ( $K_2O$ ) der Kaoline bestimmt werden. Die so erhaltenen Resultate stimmen mit jenen nach der Methode von HARKORT überein.

Was die anderen Methoden anbelangt, so sind wir zum Schlusse gekommen, dass die Methode KALLAUNER-MATEJKA zu geringe Werte für den Gehalt an Kaolinit ergibt. Hingegen ergibt die Bestimmung nach der Methode SEGER-BERDEL zu hohe Werte, da nach dieser Methode der Gehalt an Kaolinit auch gleichzeitig den Gehalt an Glimmer einschliesst.

Zur Kontrolle der oben angegebenen Methoden für die rationelle Analyse der Kaoline haben wir ein künstliches Gemisch aus reinem Kaolin, Kalifeldspat, Muskovit und Quarz hergestellt und dieses Gemisch nach diesen Methoden analysiert. Die erhaltenen Resultate sind in der Tafel V angegeben. Bei der Vergleichung dieser Resultate für die Mischungen I und II sieht man, dass die günstigeren Ergebnisse wohl nach der Methode von HARKORT erhalten wurden.

Die Resultate der Analyse einiger Kaoline (Şorecani, Aghires und Zettlitz) nach den Methoden HARKORT, SEGER-BERDEL und KALLAUNER-MATEJKA sind in der Tafel IV angegeben. Dort findet man noch die Resultate der Analyse der Kaoline von Măcin, Ledecer Pilsen sowie eines feuerfesten Tones von Wildstein Eger, die bloss nach der HARKORT'schen Methode analysiert wurden.

## BIBLIOGRAFIE

1. H. HARKOT und H. J. HARKORT. «Eine rationelle Schnellanalyse». *Sprechsaal* (1932), Nr. 39—41.
2. LUNGE-BERL. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, T. II (1922), 623.
3. — Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, T. II (1922), 618.
4. CLARENCE S. ROSS and PAUL F. KERR. The kaolin minerals. Shorter contributions to general geology (1930), 151.
5. G. KEPPELER und H. GOTTHARDT. Untersuchungen über Kaoline und Tone. *Sprechsaal* (1930).
6. A. ABEL und K. UTESCHER. Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Tonsubstanz in Kaolinen, Tonen und Böden, unter besonderer Berücksichtigung der Methode Kallauner-Matejka, Z. f. Pflanzenern., Düngung und Bodenkunde (1936), 42, 277.
7. W. von ENGELHARDT. Über silikatische Tonminerale. *Fortschritte der Min. Kristall. und Petrographie* (1937), 21, 276.
8. W. D. TREADWELL. Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie (1927), Bd. II, 521.
9. K. GEDROIZ. Chemische Bodenanalyse (1929).
10. GH. PAVLOVSCHI și R. MAVRODINEANU. Metode chimice pentru cercetarea solului (1938).



## **CONTINUTUL ÎN GRAFIT AL ȘISTURILOR GRAFITICE DIN MUNȚII OLTEȚULUI (JUD. GORJ)**

Obiectul lucrării de față a fost determinarea conținutului în grafit a câtorva probe de roce grafitice recoltate de către d-l Șt. GHICA-BUDEȘTI.

Probele provin din județul Gorj, cu excepția uneia singure din județul Vâlcea. Sunt mai toate șisturi cu impregnațuni mai mult sau mai puțin bogate în grafit. Unele din aceste probe, cum sunt cele dela Beleoaia și Podul Ursului (Catalinul), sunt mai bogate în grafit, dar acesta e mai puțin bine cristalinizat decât cel din șisturile dela Râul Negovan, însă cu un conținut mult mai redus în grafit.

Greutatea specifică a probelor variază între 2,35 și 2,56.

S'a determinat la toate probele pierderea prin calcinare și cenușa, pentru a avea un prim indiciu asupra conținutului în grafit.

La trei din probe și anume la cele dela Beleoaia, Podul Ursului (Catalinul) și Râul Negovan s'a făcut și analiza elementară (conținutul în carbon și hidrogen). Din probele dela Podul Ursului (Catalinul) și Beleoaia, care erau mai bogate în carbon, s'a preparat acidul grafitic pentru a vedea cât din conținutul total în carbon se găsește sub formă de grafit. Acidul grafitic rezultat a fost comparat cu acidul grafitic obținut dintr'un grafit din comerț.

In tabela I sunt trecute rezultatele obținute pentru pierderea prin calcinare și cenușa probelor avute în studiu. Calcinarea s'a făcut în cuptorul electric la temperatura de 900°C.



TABELA I

Probă	Greutatea specifică (apă 4°C)	Umiditate %	Pierdere prin calcinare %	Cenușă %
Grafit din comerț . . . . .	—	1,16	65,51	33,33
Belenoaia . . . . .	2,38	—	43,48	56,52
Podul Ursului Catalinul I <sup>1)</sup>	2,35	0,08	29,20	70,72
"    "    "    " II <sup>2)</sup>	—	—	57,63	43,37
Râul Negovan I . . . . .	—	—	7,36	92,64
"    "    " II . . . . .	2,56	0,09	6,58	93,33
Râbari I . . . . .	—	0,14	51,65	48,21
"    "    " II . . . . .	—	—	49,82	50,18
Baia de Fer (Gura Potecului)	—	0,10	17,63	82,27
Piscul Miruși I . . . . .	—	0,30	9,59	90,11
"    "    " II . . . . .	—	0,43	9,32	90,25
Milescu (Vâlcea) . . . . .	—	3,06	5,06	91,86

Pierdere prin calcinare nu ne poate da exact conținutul în carbon (grafit), deoarece ea mai poate fi datorată și altor transformări chimice survenite în timpul calcinării. Astfel la proba II de la Râul Negovan, pierdere prin calcinare este de 6,58 gr. %, pe când din analiza elementară rezultă un conținut în carbon numai de 3,21 gr. %, restul pierderii prin calcinare trebuind să fie atribuit conținutului în apă (2,41 gr. %) precum și eventual pierderii de substanțe volatile sau care se degajă în urma unor procese chimice ce au loc în timpul calcinării. Se obțin deci prin calcinare valori în general mai mari decât conținutul real în carbon, respectiv în grafit. Ne putem însă folosi de aceste valori pentru a ne da seama de conținutul aproximativ în grafit, în cazul când carbonul dozat se găsește exclusiv sub forma de grafit. După cum se vede din tabela I, probele cele mai bogate în carbon, respectiv

<sup>1)</sup> Probă recoltată în anul 1934.<sup>2)</sup> Probă recoltată în anul 1937.

în grafit, sunt cele dela Beleoaia, Podul Ursului (Catalinul) și Răbari. Mai puțin bogată este proba dela Baia de Fier (Gura Potecului). Celelalte probe au un conținut sub 10% grafit.

Pentru o dozare exactă a conținutului în carbon trebuie să se recurgă la analiza elementară. Analiza elementară a probelor dela Beleoaia, Podul Ursului (Catalinul) și Râul Negovan s'a făcut prin ardere în curent de oxigen, în tub de sticlă, în furnal electric la cca 700°C.

Tabela II cuprinde rezultatele obținute pentru conținutul în carbon și hidrogen al probelor analizate, precum și conținutul în apă determinat prin încălzire la aceeași temperatură la care a avut loc combustia.

TABELA II

Probă	Carbon	Hidrogen	Apă (total)
	%	%	%
Beleoaia . . . . .	42,39	0,30	0,90
Podul Ursului, Catalinul I. . . . .	27,31	0,15	0,96
Râul Negovan, Proba II . . . . .	3,21	0,07	2,41

Pentru a determina cantitativ dacă tot carbonul determinat prin analiza elementară este datorit grafitului sau dacă el este datorit în parte și prezenței în rocă a cărbunelui sub formă de antracit, singura cale spre a rezolva această chestiune este aceea a identificării grafitului prin transformarea lui în acid grafitic. Prin oxidare cu clorat de potasiu și un amestec de acid azotic și acid sulfuric grafitul e transformat în acid grafitic. În schimb cărbunele cu un grad de incarbonizare mai puțin înaintat decât grafitul dă naștere la produse cu totul deosebite de acidul grafitic, complet solubile în apă (1). Astfel o probă de antracit dela Schela, tratată la fel cu grafitul a dat naștere la un produs gălbui, solubil în apă.

Acidul grafitic obținut din probele analizate a fost comparat cu acidul grafitic obținut dintr'un grafit luat din comerț.



Pentru determinări cantitative, grafitul trebuie mai întâi curățat de substanțele minerale. Curățirea se bazează pe proprietatea grafitului de a nu suferi nicio alterare prin topire cu hidroxid de potasiu și prin tratare cu apă regală și acid fluorhidric. Din contra, prin aceste tratări, celelalte elemente care impurifică grafitul sunt solubilizate.

Metoda întrebunțată la separarea grafitului din roce și la purificarea lui constă din următoarele operațiuni:

Se iau 2 gr. grafit foarte fin măruntit și se amestecă bine într'un creuzet de nichel cu 6 gr. carbonat de sodiu și de potasiu. Deasupra se pune un strat de 2 gr. hidroxid de potasiu. Se încalzește la roșu închis până ce amestecul se topește și se ține la această temperatură timp de o jumătate de oră. După topire se lasă creuzetul să se răcească și se ia topitura cu apă. Se fierbe și se filtreză spălând cu apă caldă. Filtrul cu precipitat este uscat la  $105^{\circ}\text{C}$  și conținutul e trecut cantitativ într'un pahar. Dacă a mai rămas încă grafit pe filtru, acesta este ars la o temperatură cât mai joasă și reziduul este amestecat cu restul grafitului din pahar. Grafitul este tratat apoi cu apă regală și lăsat să digereze una până la două ore. Se diluează cu apă și se filtreză la trompă spălând bine cu apă fierbinte. Filtrul este uscat și grafitul trecut într'un creuzet de platină. Aci se tratează de două ori cu acid fluorhidric, (fără acid sulfuric), pentru a îndepărta silicea eventual rămasă. Dacă, luând o mică porțiune din grafitul astfel curățat și calcinându-l, mai rămâne un reziduu, atunci operațiile de curățire se repetă. După curățirea completă se cîntărește creuzetul cu grafitul curățat în acest mod.

Au fost curățate astfel porțiuni din probele dela Beleoaia (Catalinul), Podul Ursului, Răbări, Baia-de-Fier, Miruși, Anina-toaia și Cujba, precum și o probă de grafit din comerț (tabelă III). Greutatea specifică a grafitului astfel curățat a fost de 2,10 pentru grafitul din comerț și de 2,3 pentru cel separat din primele două roce. Privit la microscop grafitul din comerț se prezintă sub formă de lamele cristalizate mult mai mari decât cel separat din roce. Deosebirea e mai mare între

grafitul din comerț și cel dela Baia-de-Fier. Proba dela Podul Ursului se apropie cel mai mult de grafitul din comerț. În planșa alăturată se poate vedea reproducerea fotografică a lamelelor de grafit separate din aceste două probe, văzute la microscop în lumină naturală și mărite de 40 ori.

Din grafitul curățat dela Beleoaia, Podul Ursului (Catalinul) și din cel din comerț s'a preparat acidul grafitic prin oxidare după metoda lui STAUDENMAIER (2). S'a procedat în modul următor: 0,25 gr. grafit se pun într'o capsulă în care se găsește un amestec de 10 cmc. acid sulfuric concentrat și 5 cmc. acid azotic concentrat. Se amestecă bine. Cloratul de potasiu (9—10 gr.) se adaogă, după cum recomandă H. THIELE (3), în porțiuni mici și la intervale mai mari. STAUDENMAIER lucrează la temperatura camerii. THIELE lucrează între 25°C și 30°C. La această temperatură oxidarea merge însă prea încet. Ridicând temperatura la 40°—50°C oxidarea merge ceva mai repede, fără pericol de explozie când se lucrează cu cantități atât de mici. Se ține amestecul 3—4 ore la această temperatură pe baia de apă, amestecând din când în când. Se lasă apoi până a doua zi să stea la temperatura camerii. Prin această tratare grafitul capătă o colorație verde albăstruie. După 24 de ore se toarnă totul în multă apă se amestecă și se lasă să se depună pe o baie de apă caldă. Se filtrează printr'o pâlnie mică de porcelan (Buchner) și se spală cu apă fierbinte acidul grafitic reținut pe filtru. Dacă mai există puncte negre de grafit neoxidat se repetă tratarea cu acid sulfuric, acid azotic și clorat de potasiu, până la oxidare completă. Se repetă operațiunea filtrării și a spălării și dacă nu se mai observă puncte negre de grafit neoxidat, se încheie operațiunea de oxidare a grafitului prin tratarea acidului grafitic cu permanganat de potasiu, operațiune prin care acidul grafitic trece dela coloarea albastră la o coloare gălbue. Pentru aceasta se trece acidul grafitic într'o capsulă, se tratează cu 3—5 cmc. dintr'o soluție de permanganat de potasiu cu acid sulfuric (7 gr. permanganat de potasiu se disolvă la cald în 120 cmc. apă, se răcește și se tratează cu un amestec de 75 cmc. apă și 15



cmc. acid sulfuric concentrat). Se ține capsula pe baia de apă, amestecând din când în când, până ce dispără coloarea roșie a permanganatului. Se adaugă câteva picături de apă oxigenată pentru aducerea în soluție a binoxidului de mangan format, după care operație acidul grafitic apare colorat în galben. Se lasă puțin să stea, amestecând din când în când și se filtrează printr'un creuzet de sticlă Jena cu placă filtrantă (10 G. 3/5—7), făcut în prealabil constant. Se spală precipitatul cu acid azotic ( $d = 1,28$ ) cald, până ce filtratul nu mai dă reacția acidului sulfuric. Se spală apoi de repetate ori cu alcool până se îndepărtează acidul azotic și în urmă cu eter. Creuzetul cu precipitat se usucă în vid până la greutate constantă, într'o etuvă încălzită la  $70^{\circ}\text{C}$ .

Când se lucrează cu cantități mai mari de grafit se vor lua și reactivii în cantități proporțional mai mari. În acest caz trebuie lucrat cu precauție pentru a evita eventuale explozii.

Pentru a vedea dacă acidul grafitic obținut mai conține ceva impurități, se tratează acesta într'un creuzet de porcelan cu puțin acid sulfuric concentrat (sau mai bine fumans) și se calcinează după îndepărțarea acidului sulfuric. Reziduul obținut este scăzut din greutatea acidului grafitic.

Acidul grafitic obținut din grafitul din comerț și din grafitul separat din probele Beleoaia și Podul Ursului (Catalinul) a fost analizat din punct de vedere al conținutului în carbon, hidrogen și oxigen. În același timp s-au făcut și unele reacțiuni caracteristice pentru acidul grafitic.

Analiza elementară a acidului grafitic s'a făcut tot prin combustie în curent de oxigen, însă acidul grafitic a fost amestecat în prealabil cu oxid de cupru pulverizat într'o nacelă de cupru. Fără această precauție se produc în tubul de combustie mici explozii, care împiedică mersul normal al combustiunii. Acidul grafitic fiind foarte higroscopic trebuie să fie bine uscat în vid la  $70^{\circ}\text{C}$ , înainte de a face combustia. De asemenea trebuie evitat ca el să stea în contact cu aerul, putând absorbi umiditatea din atmosferă.

Tabela III cuprinde procente de grafit obținut prin curățire, greutatea specifică a acestui grafit și procentul de grafit transformat prin oxidare în acid grafitic.

TABELA III

Probă	Grafit curat %	Greutatea specifică a grafitului curat	Grafit transf. în acid grafitic %
Grafit din comerț . . . . .	54,12	2,10	92,48
Bleoaia . . . . .	41,85	2,30	96,80
» (malul stâng) . . . . .	19,00	—	—
Podul Ursului. Catalinul I . . . . .	26,27	2,30	98,26
» » » II . . . . .	50,00	—	—
Râbări I . . . . .	44,53	—	—
Miruși (în plai) . . . . .	3,73	—	—
Aninătoaia . . . . .	45,61	—	—
Cujba . . . . .	15,82	—	—

Din procente de carbon transformat în acid grafitic putem deduce că aproape totalitatea carbonului se găsește sub formă de grafit. Diferențele față de sută (care sunt mai mari la grafitul din comerț) pot fi datorite și formării de acid melitic solubil.

In tabela IV sunt date rezultatele obținute la analiza elementară a acidului grafitic obținut.

TABELA IV

	Grafit din comerț %	Bleoaia %	Podul Ursului (Catalinul I) %	După H. THIELE (3) %
Carbon . . . . .	56,55	57,75	57,97	57,9—59,7
Hidrogen . . . . .	3,97	2,70	3,51	1,9—2,6
Oxigen . . . . .	39,48	39,55	38,52	38,2—39,7



După formula:  $C_6H_3O_3$  stabilită pentru acidul grafitic, raportul C: H: O este de 2: 1: 1. În analizele noastre valoarea hidrogenului este ceva mai mare decât cere acest raport. Aceasta se datorează probabil faptului că acidul grafitic reține cu multă tenacitate urme de apă și că probele supuse analizei nu erau complet anhidre. Nu este de asemenea exclus ca în timpul amestecării cu oxid de cupru probele să fi absorbit ceva umiditate din atmosferă. Valoarea carbonului se apropie de cea dată de H. THIELE pentru acidul grafitic.

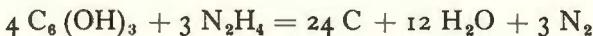
Din reacțiile calitative caracteristice pentru acidul grafitic (4) am încercat următoarele reacții obținând rezultate pozitive:

a) O mică probă de acid grafitic încălzită slab într-o eprubetă deasupra unei mici flăcări se descompune cu mici explozii și scânteie, lăsând un cărbune fără voluminos și poros.

b) Difenilamina în acid sulfuric dă cu acidul grafitic o colorație albastră. Acidul grafitic nu trebuie însă să conțină urme de acid azotic, căci după cum se știe și acesta dă coloarea albastră cu difenilamina. De aceea se încearcă mai întâi cu brucină dacă nu există acid azotic (acidul grafitic nu reacționează cu brucina) și apoi cu difenilamina.

c) Încălzit cu diferiți oxidanți, ca apă oxigenată, hipoclorit de calciu, persulfat de sodiu în soluție alcalină, acidul grafitic trece în acid humic, dacă nu se oxidează și mai departe cu formare de boxid de carbon sau carbonați.

d) Tratând o probă de acid grafitic cu puțină apă și cu un reducător, ca hidratul de hidrazină, și lăsând amestecul să stea timp de mai multe ore pe baia de apă, acidul grafitic este redus din nou în grafit. Reducerea are loc cantitativ.



e) Acidul grafitic poate reacționa ca oxidant punând în libertate iodul din iodura de potasiu într-o soluție 2 n de acid sulfuric. Soluția trebuie puțin încălzită și lăsată câteva minute în repaos.

## CONCLUZIUNI

Rezultatele acestui studiu ne-au permis identificarea pe cale chimică a grafitului în probele de șisturi dela Beleoaia, Podul Ursului (Catalinul), Râbări, Miruși, Aninătoaia și Cujbă. Conținutul maxim în grafit al acestor probe este de circa 50%.

Identificarea grafitului în probele dela Beleoaia și Podul Ursului (Catalinul) s'a făcut prin transformarea grafitului în acid grafitic.

In comparație cu o probă de grafit din comerț, a cărei origină nu o cunoaștem, grafitul separat din șisturile ce au făcut obiectul acestui studiu se prezintă ca lamele mai puțin desvoltate.



# DER GRAPHITGEHALT EINIGER GRAPHITSCHIEFER AUS DEM OLTEȚUL-GBEIRGE (JUD. GORJ, RUMÄNIEN)

(ZUSAMMENFASSUNG)

Es wurde der Graphitgehalt mehrerer Proben von Graphitschiefern bestimmt, die von Herrn St. GHİKA-BUDEŞTI aus den Orten Beleoaia, Podul Ursului (Catalinul), Râbări, Piscul Miruși, Aninătoaia und Cujbă, in dem Oltețul-Gebirge (jud. Gorj, Rumänien) gesammelt wurden. Die Bestimmung des Graphits erfolgte auf gewichtsanalytischem Wege, durch Verschmelzen der gepulverten Gesteinproben mit Natriumcarbonat und Ätnatron und nachher durch Behandeln des ungelösten Rückstandes mit Königswasser und Fluorwasserstoffsäure. Der Gehalt an Graphit schwankt zwischen 3,7% (Piscul Miruși) und 50% (Podul Ursului. Catalinul II). Gleichzeitig wurde auch eine Graphitprobe aus dem Handel untersucht mit dem Resultat, dass dieselbe 54% Graphit enthielt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der Tafel III, Seite 27 angeführt.

Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint der Graphit, welcher aus den untersuchten Schiefern stammt, in Form von Blättchen, die jedoch kleiner ausgebildet sind als jene des Handelsgraphits. Fig. 1 und 2.

Einige Schieferproben wurden der Elementaranalyse unterworfen und der Kohlenstoff- sowie Wasserstoffgehalt bestimmt (Tafel II, Seite 23). Gleichzeitig wurde die Feuchtigkeit durch Erhitzen bei 105°C und die Asche durch Glühen bestimmt. (Tafel I, Seite 22).



Der aus den untersuchten Schiefern sowie aus der Handelsprobe isolierte Graphit wurde durch seine Umwandlung in Graphitsäure, nach der Methode von STAUDENMEIER (2) und THIELE (3) identifiziert. Die Ausbeute betrug 92—98% Graphitsäure. Bei der Elementaranalyse zeigte diese Graphitsäure einen Gehalt von 56,5—58% Kohlenstoff und 2,7—4% Wasserstoff (Tafel IV, Seite 27).

Verschiedene charakteristische Reaktionen für die Graphitsäure, wie die Bildung eines schwammigen, porösen Kohlenstoffes beim Erhitzen im Reagenzglas, die Reaktion mit Diphenylamin oder jene mit Jodkalium u. a. zeigten unwiderlegbar die Anwesenheit von Graphitsäure in den untersuchten Körpern.



## BIBLIOGRAFIE

1. LE CHATELIER. Leçons sur le carbone, p. 85.
2. L. STAUDENMAIER. Berichte d. d. chem. Ges. 31 (1898), 1481.
3. H. THIELE. Graphit und Graphitsäure. *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* 190 (1930), 145.
4. — Über Salzbildung und Basenaustausch der Graphitsäure. *Kolloid Z.* 80 (1937), 1.
5. A. HAENIG. Der Graphit.
6. ED. DONATH. Der Graphit.
7. O. KAUSCH. Der Graphit.
8. LUNGE-BERL. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, vol. 4, p. 850.
9. I. STINGL. *Berichte d. d. chem. Ges.* (1873), 391.
10. L. STAUDENMAIER. *Berichte d. d. chem. Ges.* 32 (1899), 1394.
11. — *Berichte d. d. chem. Ges.* 32 (1899), 2824.

## EXPLICATIA PLANSEI

Fig. 1. — Grafit curățat, separat din șistul dela «Podul Ursului» (Catalinul I). Lumină naturală, mărit de 40 ori.

Fig. 2. — Grafit din comerț. Lumină naturală, mărit de 40 ori.



S. BĂLĂNESCU. Șisturi grafitice din Munții Oltețului



1



2

Inst. Geol. Rom. St. Techn. și Econ., Ser. B. Nr. 16.



Institutul Geologic al României

## CUPRINSUL

	<u>Pag.</u>
<b>I. ASUPRA ANALIZEI RAȚIONALE A CAOLINURILOR .</b>	3
1. Metoda de analiză rapidă Harkort . . . . .	3
2. Metoda de analiză Kallauner-Matejka . . . . .	8
3. Metoda de analiză Seger-Berdel . . . . .	9
4. Partea experimentală . . . . .	9
5. Critica rezultatelor . . . . .	13
6. Concluziuni . . . . .	17
<i>Rezumat în limba germană (Zusammenfassung)</i> . . . . .	18
Bibliografie . . . . .	20
<b>II. ANALIZA CHIMICĂ A ȘISTURILOR GRAFITICE DIN MUNȚII OLTEȚULUI (JUD. GORJ) . . . . .</b>	21
1. Pierderi prin calcinare. Umiditate și cenușă. Tabela I . . . . .	22
2. Analiza elementară % C și % H. Tabela II . . . . .	23
3. Procentul de grafit curat și procentul de grafit transformat în acid grafitic. Tabela III . . . . .	27
4. Analiza elementară a acidului grafitic. %C și %H. Tabela IV	27
5. Concluziuni . . . . .	29
<i>Rezumat în limba germană (Zusammenfassung)</i> . . . . .	30
Bibliografie . . . . .	32





Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

C. 67.242



Institutul Geologic al României