

Sectie Paleontologie

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 22

LUCRĂRI EXECUTATE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

STUDIU ASUPRA PĂMÂNTURILOR
DECOLORANTE DIN ROMÂNIA

(MIT DEUTSCHER ZUSAMMENFASSUNG)

DE

ING. ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU

63372

MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1943



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 22

LUCRĂRI EXECUTATE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

STUDIU ASUPRA PĂMÂNTURILOR
DECOLORANTE DIN ROMÂNIA

(MIT DEUTSCHER ZUSAMMENFASSUNG)

DE

ING. ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1943



Institutul Geologic al României

*Lucrarea de față a fost comunicată la Institutul Geologic, în
ședința din II Martie 1941.*



Institutul Geologic al României

INTRODUCERE

Intrebuițarea argilelor cu proprietăți decolorante, denumite și pământuri decolorante sau active, datează de mai multe secole. Așa chinezii întrebuițau astfel de argile pentru rafinarea uleiurilor grase. În Europa s-au întrebuițat pentru prima oară la adsorbții de grăsimi (degresare), apoi în industria săpunului, iar la începutul secolului al XIX-lea la rafinarea uleiurilor vegetale. În 1868 chimistul englez JOHN FORDRED a luat cel dintâi brevet pentru decolorarea vaselinei și a uleiurilor medicinale.

Intrebuițarea industrială a acestor pământuri în rafinăriile de petrol datează din 1881 în Europa și din 1891 în Statele Unite. În Germania exploatarea rațională a pământurilor decolorante (Bleicherden) datează din 1913, deși zăcămintele din Moosburg (Bavaria) erau exploataate din 1906 pentru industria ceramică. De atunci s-au întrebuițat tot mai intens în industria petrolului, a uleiurilor vegetale, a grăsimilor, a zahărului, a cauciucului și în alte industrii. Pământurile decolorante naturale sunt cunoscute în Franța sub numele de « terres à foulon », în Anglia sub acela de « fuller's earths », iar în Germania sub numele de « Füllererde » sau « Bleicherden ». Prin analogie li s'a dat și la noi denumirea de « pământuri decolorante ». În Franța, cele mai cunoscute sunt argilele plastice din basinul parizian Chartres, Ivry, Bagneux, Montereau și pământurile din Provence și Languedoc (Mormiran, Gargas, Apt-Sommières). În Germania cele mai bune pământuri active se găsesc în Bavaria, la Moosburg, Landau



și Limbach, iar în Anglia, în regiunea Surray din Kent și din Bedford, în apropiere de Londra. Cele mai importante zăcăminte de pământuri decolorante se găsesc în Statele Unite, unde unele din aceste pământuri, ca floridina (pământ din Florida) sunt întrebuițate direct, sub formă granulară, iar altele, ca bentonitul (găsit pentru prima oară la Fort Benton, Bock Creek, Wyonning) nu sunt întrebuițate decât după activare, în stare naturală neavând decât o putere decolorantă foarte mică.

Această activare constă în tratarea pământului natural cu soluții de acizi minerali de diferite concentrații, la rece sau la cald, apoi după filtrare, spălarea până la neutralizare, uscarea și încălzirea la diferite temperaturi. Acești factori ca: concentrația și natura acidului, durata și temperatura la care reacționează acidul, temperatura de încălzire a pământului uscat, etc., depind de natura și compoziția mineralologică a pământului. Cele mai multe pământuri decolorante nu-și capătă adevărata lor valoare comercială decât după acest proces al activării.

Despre existența acestor argile sau pământuri decolorante în România am avut prea puține cunoștințe până acum vreo douăzeci de ani. Dovadă importul din America și Germania al acestor pământuri necesare în industria de petrol. Cam prin anul 1925 Soc. Phönix din Baia Mare a pus pentru prima oară în comerț un produs obținut din activarea pământului dela Tufări (jud. Severin). Acest pământ activat, denumit «Sondafin», este de o calitate comparabilă cu aceea a celor mai bune pământuri active din străinătate și se bucură azi de o reputație mondială. Studiul ce am întreprins a dus la concluzia că în România, astfel de pământuri, care sunt niște produse de alterare a diferitelor roci vulcanice, ca andezite, riolite, porfirite, etc., sunt foarte răspândite și că ele ar prezinta multă importanță pentru economia națională dacă ar fi valorificate.

Probele care au făcut obiectul acestui studiu mi-au fost puse la dispoziție de către d-nii ing. T. GHÎȚULESCU, ing. M. SOCOLESCU, ing. CIOC, d-l MAIER și de către d-nii geologi



Dr. G. MURGEANU, D. ȘTEFĂNESCU, Dr. E. JEKELIUS, Dr. A. CODARCEA și Dr. M. PAUCĂ, cărora le aduc și pe această cale viile mele mulțumiri.

Studiul de față cuprinde două părți. În prima parte s'a studiat puterea de adsorbție și de decolorare a diferitelor pământuri atât în stare naturală cât și după activare față de: o soluție centinormală de iod; o soluție de roșu de Sudan în benzen și față de soluții de păcură în benzină de diferite concentrațiiuni.

S'a studiat în același timp procesul de rafinare asupra uleiurilor minerale și vegetale precum și regenerarea pământurilor.

In partea două a studiului s'a făcut asupra pământurilor decolorante naturale și activate o serie de încercări, care au avut de scop lămurirea proceselor ce stau la baza fenomenului de decolorare sub acțiunea acestor pământuri.





Institutul Geologic al României

PARTEA I

I. CAPACITATEA DE ADSORBTIE A PĂMÂNTURILOR FAȚĂ DE O SOLUȚIE CENTINORMALĂ DE IOD

Soluția de iod a fost obținută disolvând 1,27 gr. iod și 2,8 gr. iodură de sodiu în 1000 cmc. de apă.

Având în vedere gradul mare de porozitate al diatomitelor, era interesant de urmărit modul cum se comportă aceste roci față de soluția de iod. Am examinat, în consecință, din acest punct de vedere, următoarele probe de diatomite: Minis din regiunea Arad și probele F₁, F₂, F₃ și F₄ dela Filia (Brașov); iar dintre pământurile active următoarele probe: bentonit Bavaria), «Sondafin» (Soc. Phönix), steatit (Dobrogea), o probă dintr'un pământ dela Feneș, din apropierea minei de cărbuni Jurova (jud. Severin). În afară de aceste probe au mai fost examineate un pământ cu infuzorii din M-ții Hărghita și trei probe de șisturi menilitice din jud. Neamț.

Modul de lucru a fost următorul: 1 gr. de substanță, fin pulverizată, s'a tratat într'un cilindru cu dop șlefuit cu 10 cmc. soluție centinormală de iod. Cilindrul a fost apoi pus la un agitator mecanic și agitat timp de o jumătate de oră. S'a titrat apoi excesul de iod rămas neadsorbit cu o soluție centinormală de tiosulfat de sodiu. Rezultatele obținute sunt trecute în tabela Nr. I. Din această tabelă reiese că diatomitul Filia 2 a adsorbit cantitatea cea mai mare de iod (5,91%).

S'a căutat a se mări capacitatea de adsorbție variindu-se condițiile de lucru. În acest scop s'a făcut încercări cu



TABELA I
*Capacitatea de adsorbție a pământurilor față de o soluție
 continormală de iod*

Nr. crt.	Natura și proveniența rocii	Coloarea	Starea rocii în determinarea capacității de adsorbție	Capacitatea de adsorbție în gr. iod la 100 gr. roca
	<i>Bentonite</i>			
1	Bavaria	Albă	Naturală	1,44
2	"	"	Activată în laborator	0,21
	<i>Diatomite</i>			
3	Filia - (Brașov) .	Brună	Naturală	5,80
4	"	"	" încălzită la 120°C	5,91
5	"	"	Activată încălzită la 120°C	5,58
6	"	"	Naturală, calcin. la 800°C	1,02
7	"	"	Calcin. la 800°C, activată, încălz. la 150°C	0,85
8	"	"	Calcin. la 800°C, activată, încălz. la 200°C	0,87
9	"	"	Calcin. la 800°C, activată, încălz. la 300°C	0,92
10	"	"	Calcin. la 800°C, activată, încălz. la 400°C	1,25
11	" I "	Cenușie	Stare naturală	2,65
12	" 3 "	Albicioasă	" "	1,93
13	" 4 "	Cenușie	" "	2,77
14	Minis (jud. Arad) .	Albă	" "	0,41
15	" " "	"	Activată	0,31
	<i>Pământ cu infuzorii</i>			
16	M-ții Hărghita . .	Albă	Naturală	0,21
17	"	"	Activată	0,27
	<i>Pământuri decolor.</i>			
18	Phönix	Verzuie	Naturală	0,88
19	Sondafin	Albicioasă	Activată	0,26
	<i>Sisturi menilitice</i>			
20	Valea Cracăului (bază)	Cenușie închisă	Naturală	1,77
21	" " "	Cenușie închisă	Activată	0,62
22	Suha Mică. Găinești	Cenușie	Naturală	2,89
23	" " "	Cenușie	Activată	0,28
24	" " "	Brună	Naturală	2,85
	<i>Steatit</i>			
25	Dobrogea	Gălbuiie	Naturală	0,13
26	"	Albicioasă	Activată	0,19
27	Pământ argilos. Feneș-Jurova (jud. Severin)	Brună	Naturală	0,74
28	" " "	Cenușie	Activată	0,02

rocile activate, fără a fi fost în prealabil calcinate, și cu rocile calcinate, apoi activate și încălzite la diferite temperaturi. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu diatomitul F 2 în stare naturală, neactivat, uscat două ore la 120°. Cum această probă conține substanțe organice, care ar putea influența în special adsorbția de iod, ne-am propus să încercăm acțiunea soluției centinormală de iod și asupra cătorva probe de șisturi menilitice, originare din jud. Neamț, precum și asupra unei probe de pământ din localitatea Feneș, din regiunea carboniferă Jurova. Șisturile menilitice Nr. 22 și Nr. 24 (Suha Mică, dela centru și dela suprafață), neactivate, ocupă locul al doilea în adsorbția de iod (2,89 și 2,85%). Tot din această tabelă constatăm că pământul « Sondafin », recunoscut ca unul din cele mai bune pământuri decolorante în industria de petrol, adsoarbe iod în cantitate foarte mică. La fel se comportă și steatitul din Dobrogea. În schimb, diatomitul Filia 2, care a adsorbit cantitatea cea mai mare de iod, adsoarbe mai puține materii colorante din păcură, după cum se va vedea mai târziu.

Rezultă deci că același pământ poate avea o putere de adsorbție diferită pentru fiecare substanță în parte. În consecință puterea de adsorbție a unui pământ depinde nu numai de constituția sa dar și de aceea a substanței ce este adsorbită.

II. CAPACITATEA DE ADSORBȚIE A CĂTORVA ROCI ȘI PĂMÂNTURI FAȚĂ DE O SOLUȚIUNE DE 0,1% ROŞU DE SUDAN IN BENZEN

Încercările s-au făcut cu diferite roci: argile, bentonite, diatomite, andezit și porfirit caolinizat, steatit, brecie andezitică, diferite pământuri decolorante precum și cu un pământ din regiunea carboniferă Jurova și cu un pământ sărat din regiunea Căzănești.

După CARLSONH (6) modul de lucru este următorul: la un gram din roca activată și uscată timp de trei ore la



TABELA II

Capacitatea de adsorbție a catorva pământuri și roci față de o soluțiune de 0,1% roșu de Sudan în benzen

Nr. curent	Denumirea probei	Proveniența	Cmc. sol. de 0,1 % roșu de Sudan în benzen la 1 gr. substanță	Observații
1	Argilă activă . . .	Caraș, jud. Severin	0,8	
2	» » . . .	Valea Slătinicul, Tufări, jud. Severin	9,6	
3	» comună . . .	Mina de cărb. Feneș, Jurova, jud. Severin	3,4	
4	Bentonit	Bazargic	4,3	
5	» 	Carali, Dobrogea	—	
6	» 	M-tele Balaban, Bran	6,5	
7	» 	M-ții Hărghita	6,5	
8	» «Sondafin».	Tufări, jud. Severin	11,8	
9	» «Marga» . . .	» »	6,7	
10	» alb	Rugi, jud. Severin	0,6	
11	» verzui	» »	6,3	
12	» » 	» »	0,2	
13	» roșietic	» »	9,5	
14	» Valea Jiului	» »	4,4	
15	» «Terrana»	Bavaria	7,1	
16	» 	»	—	
17	Camptonit	M-ții Hărghita	2,6	
18	Caolinit	Caliacra	8,8	
19	Diatomit	Filia, jud. Brașov	0,9	
20	» activat	» »	—	» »
21	» (slab)	M-ții Hărghita	—	» »
22	» (2013)	Minis, jud. Arad	2,5	» »
23	Infuzorii gălbui	M-ții Hărghita	—	
24	Marnă ponțiană	Leasa, jud. Arad	2,8	
25	Pământ argilos	? jud. Vâlcea	3,5	
26	» » 	? Valea Oltului	0,5	
27	» » 	Vaduri, Bihor, Soc. «Lutul»		
28	» sărat	Căzănești, j. Hunedoara	1,7	
29	Porfirit caolinizat	Câmpulung, j. Muscel	0,7	
30	Rocă alterată	M-ții Hărghita	2,6	
31	» » 	M-ții Vrancei	2,9	
32	» » 	Buru, jud. Turda	0,3	
33	» argiloasă	Bahna Rusului	—	
34	Steatit	Dobrogea	1,1	
35	Tuf andezitic caoliniat	M-ții Hărghita	3,3	
			5,3	



250°C, se adaugă într'un pahar Erlenmeyer 10 cmc. benzen, uscat peste clorură de calciu. Apoi se lasă să curgă dintr'o biuretă, picătură cu picătură, o soluție de 0,1% roșu de Sudan în benzen anhidru, agitându-se ușor. La început soluția se decolorază, materia colorantă fiind adsorbită de pământ. Se adaugă atâtia cmc. din soluția de roșu de Sudan până ce soluția rămâne slab colorată în roz. Cu cât pământul are o putere de adsorbție mai mare față de roșul de Sudan cu atât numărul de cmc. din soluția întrebuințată la această titrare e mai mare. Rezultatele obținute sunt trecute în tabela II.

Datele obținute ne arată că dintre rocile studiate, cele cu capacitatea de adsorbție mai mare pentru roșul de Sudan sunt: pământurile din regiunile Tufări și Rugi (probele Nr. 2, 8 și 13), apoi pământul caolinizat dela Caliacra (proba Nr. 18) și în al treilea rând unele pământuri din grupa « bentonitelor » (probele Nr. 6, 7, 9 și 11).

III. ACȚIUNEA PĂMÂNTURILOR IN STARE NATURALĂ ASUPRA UNEI SOLUȚIUNI DE 0,25% PĂCURĂ IN BENZINĂ

S'a întrebuințat o soluție de 0,25% păcură neparafinoasă, de densitate 0,953, în benzină. Coloarea acestei soluțiuni, exprimată în unități Lovibond, pentru o grosime a stratului de lichid de 1/4 (țoli), era de 3,25 unități orange și 13,25 unități galbene.

Modul de lucru a fost următorul: într'un cilindru de sticlă, cu dop șlefuit, s'a agitat timp de o oră, câte 1 gr. de pământ cu 25 cmc. din soluția de păcură în benzină. După ce s'a lăsat cilindrul în repaos timp de 18—20 ore, s'a pipetat din soluția limpede cantitatea necesară pentru a se umple cuveta de 1/4" dela aparatul Lovibond, cu care s'a determinat coloarea soluției, pentru această grosime a stratului de lichid.

La câteva pământuri s'a căutat să li se mărească puterea de decolorare prin calcinare. În acest scop s'a încălzit în etuva



TABELA III

Incerții de decolorare cu diferite roci și pădmănturi în stare naturală a unei soluții de 0,25% păcură în benzina (1 g.
subst. la 25 cmc. soluție). Coloarea soluției inițiale 3,25 unit. orange + 13,75 unit. galben. Colorimetru Lovibond, cuveta 1/4'')

Nr.	Natura rocii	Proveniența	Col. în unit. Lovibond (1/4'')		Observații
			orange	galben	
1	Argilă activă	Soc. Lutul. Vaduri, jud. Bihor	2,45	6,35	
2	"	Valca Slătinicul. Tufări	0,85	2,05	
3	"	Tufări, jud. Severin	2,95	8,05	
4	" comună	Sisești, jud. Mehedinți	0,55	1,50	
5	"	Feneș-Jurova, jud. Severin	2,15	5,65	Incălz. la 700°C
6	Bauxită galbenă	Călătea, jud. Bihor	0,55	0,40	" " 700°C
7	" roșie	Ponorasă "	0,55	0,95	" " 700°C
8	" albă	Brignoles, Franța	0,27	0,43	
9	Bentonit	Soc. Phoenix Tufări, jud. Severin	2,15	4,85	
10	"	" "	1,90	4,10	Incălz. la 200°C
11	"	" "	1,90	3,60	" 300°C
12	"	" "	1,40	2,30	" 500°C
13	"	" "	0,85	1,35	" 700°C
14	"	" Marga ", Dâma, jud. Severin	1,95	5,05	Incălz. la 100°C
15	" T "	Bazaric, Dobrogea	2,70	8,30	" 200°C
16	"	Carali, Dobrogea	1,90	5,30	
17	alb	Rugi, jud. Severin	0,55	1,45	
18	"	" "	0,27	0,23	
19	"	" "	1,65	3,35	
20	(verzui)	" "	2,45	7,55	
21	"	Valea Jiului	1,60	3,40	
22	"	M-tele Balaban, Bran	2,95	8,05	
	"	" "	1,60	4,40	
23	"	" "	" "	" "	



TABELA III. — (urmare)

Nr. ct.	Natura rocii	Proveniență	Col. în unit. Lovibond (1/4'')		Observații
			orange	galben	
56	Diatomit	M-tele Bușuroiu	0,55	1,15	
57	Infuzorii galbui	M-ții Hărghita	0,27	0,23	
58	"	"	0,0	0,0	
59	Marnă	Câmpulung, jud. Mușcel	2,95	9,05	
60	Marnă nisipoașă	"	1,35	3,60	
61	Marnă pontiană	Leasa, jud. Arad	1,87	3,63	
62	Pământ argilos.	" Vâlcea	2,97	10,83	
63	" albicioș compact.	Câmpulung, jud. Mușcel	0,55	2,20	
64	" galben, verzui	" "	1,10	2,20	
65	Porfirit alterat	M-ții Hărghita	2,70	9,20	
66	Rocă caolinizată	"	2,17	5,17	
67	" sericitosă	Câmpulung, jud. Mușcel	2,95	7,80	
68	" alterată	Buru, jud. Turda	0,27	0,73	
69	"	M-ții Vrancea	0,57	1,50	
70	Serpentină	Ogradiina, Orsova	2,30	5,80	
71	Șist menilitic	Agapia, jud. Neamț	2,70	7,30	
72	"	" "	2,70	8,10	
73	"	" "	2,70	8,30	
74	Steatit	Dobrogea	2,70	7,80	
75	"	"	2,70	6,60	
76	"	"	2,45	6,80	
77	"	"	2,17	4,83	
78	Tuf caolinitic.	" "	2,15	3,85	
79	" andezitic caolinizat	M-ții Hărghita	1,30	1,90	
80	"	" "	0,50	1,00	

Incălz. la 250°C

Incălz. la 200°C

" " 300°C

" " 500°C

" " 700°C

" " 250°C



electrică, timp de două ore, probele: bentonit (Tufări, proba Nr. 10), steatit (Dobrogea, proba Nr. 75), caolinit (Caliacra, proba Nr. 31), la temperaturile de 200°C, 300°C, 500°C și 700°C, precum și bentonitul alb dela Rugi (proba Nr. 19), însă numai până la 200°, întrucât această probă s'a comportat mult mai slab în încercarea de decolorare a soluției de păcură în benzină decât proba încălzită la 100°C. În afară de aceste probe au mai fost încălzite la 250°C următoarele probe: pământ cu infuzorii (proba Nr. 58), diatomite (probele Nr. 48, 50 și 54) și tuful andezitic caolinizat (proba Nr. 80), provinând toate cinci din M-ții Hărghita, apoi proba de pământ din M-tele Balaban (Bran, proba Nr. 23). Rezultatele obținute sunt date în tabela III.

Urmărind rezultatele din această tabelă se constată următoarele:

1. Cele mai multe probe din rocile încercate reacționează asupra soluției de 0,25% păcură în benzină. Gradul de decolorare variază însă foarte mult dela o probă la alta și depinde de natura și compoziția chimică a rocii.
2. Unele diatomite, mai ales după ce au fost încălzite la 250°C, reacționează puternic asupra soluției de păcură, decolorând-o complet (probele Nr. 50 și 58).

Alte diatomite (probele Nr. 47, 48, 49, 51, 54 și 57) nu decolorează complet soluția de păcură în benzină, totuși gradul de decolorare este foarte pronunțat.

3. Dintre bentonitele din regiunile Rugi și Tufări, numai bentonitul alb dela Rugi (proba Nr. 18) s'a arătat a reacționa, după ce a fost încălzit la 100°C, decolorând soluția de păcură până la 0,27 unități orange și 0,23 galben (unități Lovibond în cuveta 1/4"). Se observă că bentonitul italian din Insulele Pontine (proba Nr. 26), luat spre comparare, are o putere decolorantă foarte mare asupra soluției de păcură în benzină.

4. Unele roci, ca bauxitele din regiunea Bihor, încălzite la 700°C se deosebesc de cele mai multe roci trecute în tabelă printr'o putere de decolorare destul de remarcabilă. În schimb cromitul dela Cârnecica nu decolorează decât foarte slab.



5. In concluzie putem spune că din punct de vedere industrial, dintre rocile analizate, care ar putea fi întrevăzute pentru a fi întrebuințate în stare naturală, eventual după încălzire la 250°C , ca medii decolorante în diferite industrii, nu pot fi luate în considerare decât diatomitele din M-ți Hărghita.

IV. ACȚIUNEA PĂMÂNTURILOR IN STARE ACTIVATĂ ASUPRA A DOUĂ SOLUȚIUNI DE PĂCURĂ IN BENZINĂ, DE CONCENTRAȚIILE 0,25% și 1,7%.

Cum decolorarea produsă de diferitele roci și pământuri în stare naturală, de care ne-am ocupat în capitolul precedent, a fost destul de slabă, aceleași încercări s-au repetat cu pământurile ce au fost în prealabil activate.

Prin activarea pământurilor se înțelege transformarea lor din starea naturală — sub care formă, de cele mai multe ori, ele nu au decât o acțiune foarte slab decolorantă asupra diferitelor soluțiiuni de natură organică colorate — în o stare mult mai activă față de aceste soluțiiuni. Unele pământuri cu anumite însușiri fizico-chimice capătă în această stare proprietatea de a decolora complet astfel de soluțiiuni și prin aceasta devin de un interes deosebit pentru anumite industrii ca: industria petrolului, a uleiurilor vegetale, a zahărului, etc., unde găsesc un important debușeu.

Procesul de activare a pământurilor constă în tratarea lor la cald, cu soluțiiuni de diferite săruri, ca: clorură de potasiu, clorură de amoniu, clorură de magneziu, clorură de calciu, bifosfat de potasiu și altele. Încercările cu hidrat de sodiu sau cu carbonat de sodiu nu au condus la rezultatele dorite, și aceasta datorit faptului că în această reacțiune se îndepărtează o bună parte din silice, care joacă un rol important în fenomenul decolorării. Mult mai importante sunt însă rezultatele ce s-au obținut prin tratarea pământurilor cu acizi organici, ca acidul sulfosalicilic sau acidul acetic, și mai ales



cu acizi minerali, ca acizii fosforic, azotic, clorhidric și sulfuric. În industrie s'a introdus mai ales tratarea pământurilor cu acizii clorhidric și sulfuric.

In încercările noastre de activare am întrebuităt acid sulfuric (22°Bé) și acid clorhidric de concentrațiile: 1:5; 1:4 și 1:3¹⁾.

Numai asupra caolinului activarea cu acid sulfuric pare să fi avut o influență ceva mai bună decât activarea cu acid clorhidric; în schimb acidul clorhidric reacționează mai bine decât acidul sulfuric asupra diatomitelor și celor mai multe pământuri.

Activarea cu săruri, ca clorura de amoniu și clorura de potasiu, a dat rezultate mult mai puțin bune decât activarea cu acizi. Dacă activările se fac în general tot atât de bine, indiferent dacă se lucrează cu acid sulfuric sau cu acid clorhidric, concentrația acidului însă are o influență foarte importantă. Încercări de activare cu acid clorhidric concentrat făcute cu bentonitul dela Tufări, cu « Marga bentonit » și cu diatomitul 2008, au dat rezultate mai slabe decât în cazul întrebuiențării acestui acid în concentrațiile mai sus indicate. Activările cele mai bune făcându-se cu un acid mai diluat, s'au făcut încercări de activare și cu un acid slab, cum este acidul acetic. Zece grame pământ « Marga bentonit » a fost tratat cu câte 50 cmc. acid acetic de concentrațiunile 90%, 60% și 30%. Rezultatele obținute cu pământurile uscate la temperatură de 250° au fost destul de slabe. Cu cât concentrația acidului a fost mai mică, cu atât decolorarea s'a făcut în condiții mai bune, după cum reiese din următoarele date obținute la colorimetru Lovibond.

Conc. acid acetic 90%	1,87	unit. orange	+	4,18	unit. galbene
» » » 60%	1,10	»	+	2,16	»
» » » 30%	0,50	»	+	1,70	»

¹⁾ Aceste concentrații reprezintă raporturile dintre vol. HCl (1,19) și vol. apă.

Încercările s-au făcut cu pământul încălzit la 250° , fiindcă la această temperatură, pământul « Marga bentonit » activat cu acid clorhidric a dat rezultatele cele mai bune.

O importanță deosebită pentru activare prezintă și cantitatea de acid întrebuințată precum și durata activării. Pentru ca silicea să fie adusă în stare de gel nu trebuie că durata activării la temperatura de fierbere a acidului să fie mai mare ca șase ore; o încălzire mai prelungită opalizează silicea și produce o scădere a puterii decolorante. Cantitatea de acid diferă dela un pământ la altul. Atât întrebuințarea unui exces cât și a unei cantități insuficiente de acid, influențează în rău puterea de decolorare a pământurilor. La pământurile care conțin carbonați trebuie ținut seama și de cantitatea necesară pentru descompunerea acestora.

Pentru a lucra în condițiile cele mai favorabile, s'a încercat să se vadă dacă pământurile saturate cu vapozi de apă la temperatură camerii influențează decolorarea. Încercările de decolorare făcute cu diatomitele F 2 dela Filia și 2008 dela Minis (Arad) precum și cu bentonitele dela Tufări (Sondafin), cel din Bavaria și bentonitul din Muntele Balaban (Bran), activate și lăsate într-o atmosferă saturată de vapozi de apă timp de 24, 48 ore, 7, 14 și 21 zile au dat rezultate negative¹⁾.

In încercările noastre de activare s'a supus activării 70 probe de roci și pământuri din diferite regiuni și cu compozitie foarte variată: argile active, bauxite, bentonite, caolinite, diatomite, roci caolinizate, etc. Drept mediu de activare am întrebuințat acid clorhidric în concentrațiile indicate. Roca fin pulverizată a fost supusă la fierbere acțiunii acidului, timp de 6 ore, într'un balon de sticlă prevăzut cu un refrigerent ascendent. După răcire, s'a filtrat la trompă, s'a spălat cu apă până la reacțiune complet neutrală. Produsul obținut s'a

¹⁾ In aceste încercări pământurile studiate au adsorbit următoarele cantități de apă: diatomitul dela Filia, după 24 ore 8,9% și după 48 ore 10,7%. După o expunere de 7 zile au adsorbit: diatomitul dela Minis 12,3%, bentonitul dela Bran 17,2%, pământul « Sondafin » 20%, iar bentonitul din Bavaria 58,1% apă.

TABELA IV

Incercări de decolorare făcute cu roci și pământuri activate. Cantitatea de substanță: 1 gr.; volumul soluției de 0,25% păcurd în benzindă: 25 cmc. Cifrele din coloane reprezintă unități în colorimetru Lovibond cu cuveta de 1/4'')

Nr. curent	Natura rocii	Proveniența probei	TEMPERATURA DE INCALZIRE																	
			100°C		150°C		200°C		300°C		400°C		500°C		600°C		700°C			
			orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben		
1	Argilă comună	Sisești (j. Mehedinți)	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—		
2	» »	Mina de cărb. Feneș-Jurova (j. Severin)	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—		
3	» activă	Aghires (j. Cluj)	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,5	1,7	0,55	1,95	0,55	1,95	0,55	1,95	—	—		
4	» » (M)	Tufări (j. Severin)	0,27	0,73	0,27	0,73	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—		
5	»	Tufări, Valea Slătinicul	0,27	0,23	0,27	0,23	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	—	—		
6	»	Idem. Gal. princip.	0,27	0,23	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,27	0,23	0,27	0,23	—	—	
7	»	Vadul Carol II. Bihor	0,27	0,23	0,27	0,23	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,27	0,73	0,27	0,73	—	—	
8	Bauxită (galbenă)	Călătea (j. Bihor)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,55	3,15	0,55	
9	» (roșie)	Dealul Ticlu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,7	8,3	1,7	5,5	5,5	
10	» (albă)	Brignolles (Franța)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,27	1,6	0,27	
11	Bentonit	M-tele Balaban, Bran	0,27	0,5	0,27	0,5	0,27	0,5	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	
12	» (T)	Bazargic, Dobrogea	0,27	0,25	0,5	0,5	0,23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,27	0,23	—	—	
13	»	Carali, Dobrogea	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,5	—	—	
14	»	« Marga ». Dâlma (j. Severin)	0,27	0,23	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	—	—	—	
15	»	« Sondafin ». Tufări	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	
16	»	Tălmaciuc, Piatra-Chiorului, j. Sibiu	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
17	»	Idem. Dealul Kerpoch	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
18	»	? Valea Jiului	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—	
19	» alb	Rugi (j. Severin)	0,3	0,4	0,27	0,4	0,27	0,40	0,27	0,23	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	—	—	—	
20	» roșietic	»	0,1	0,3	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	
21	» verzui	»	0,1	0,3	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	
22	»	Bavaria	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	
23	»	Grezza (Italia)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	
24	Caolinit « S »	Caliacra, Dobrogea	0,27	0,23	0,27	0,23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
25	»	? j. Ciuc	0,27	1,23	0,27	1,0	0,1	0,1	0,1	0,7	0,27	0,73	0,27	0,73	0,87	0,73	—	—	—	
26	Dobrogea	Dobrogea	0,27	0,73	0,27	0,73	0,3	0,7	0,3	0,27	0,5	1,2	0,55	2,7	—	—	—	—	—	
27	Camptonit	M-tii Hărghita	0,27	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,27	0,73	0,27	0,73	—	—	
28	Cromit	Cârnecica (Banat)	—	—	—	—	2,15	5,5	2,15	5,5	2,45	4,75	2,45	4,75	2,45	4,75	2,45	4,7	2,15	
29	»	Coziliște (Banat)	1,1	2,6	1,1	2,6	1,1	2,6	1,1	2,6	1,1	2,6	1,1	2,6	1,1	2,6	1,1	2,6	2,6	
30	Diatomit (2004)	Kavna, V. Bremia (j. Arad)	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,73	
31	» (2008)	Minis (Idem)	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	Apr. incolor	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
32	» (2013)	Minisel, Pâr. Osîta (Idem)	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,23	
33	» (2016)	Minisel, Pâr. Surlut Idem	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,55	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	
34	Diatomit (F1)	Filia (j. Brașov)	0,55	0,95	0,55	0,95	0,55	0,95	0,55	0,95	0,55	0,95	0,55	0,95	0,55	0,95	0,55	0,95	0,95	
35	» (F2)	»	0,77	1,93	0,77	1,93	0,3	0,9	0,3	0,9	0,3	0,9	0,3	0,9	0,3	0,9	0,3	1,2	—	
36	» (F3)	»	0,55	0,95	0,55	0,95	0,55	0,95	0,3	1,2	0,3	1,2	0,3	1,2	0,3	1,2	—	—	—	
37	» (F4)	»	0,3	1,2	0,3	1,2	0,27	0,43	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	—	—	—	
38	»	»	0,55	0,95	0,5	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	—	
39	» argilos	Proba dela bază. M-tii Hărghita	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	
40	»	Proba dela mijloc. M-tii Hărghita	0,3	2,4	0,27	1,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	—
41	»	Proba sup. M-tii Hărghita	0,3	0,7	0,3	0,7	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,27	0,73	0,73	
42	» feruginos	M-tii Hărghita	0,1	0,5	0,1	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	—
43	»	M-tele Bușuoriu	0,55	2,7	0,55	2,7	0,55	0,7	0,55	2,7	0,55	2,7	0,55	2,7	0,55	2,7	0,55	2,7	0,55	—
44	Grohotiș-Conglomerat	M-tii Hărghita	0,27	0,33	0,27	0,3	0,17	0,3	0,1	0,4	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,3
45	Hidroxid de calciu (praf)	Din CaO stropit cu apă 1 g	—	—	2,45	5,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		5	—	—	0,87	1,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		10	—	—	0,55	1,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	Loess	? Câmpia Română	1,65	5,0	1,65	5,0	1,65	5,5	1,65	5,5	1,65	5,5	1,65	5,5	1,65	5,5	1,65	5,5	5,5	—
47	Marnă	Câmpulung (j. Mușcel)	0,27	0,5	0,27	0,5	0,27	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	» nisipoasă	»	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,3	1,0	0,3	1,0	—	—	—	—	—	—
49	» ponțiană	Leasa (j. Arad)	0,27	0,23	0,27	0,23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	—
50	Pământ argilos	Bratca (j. Bihor)	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,27	0,23	0,23	—
51	»	Tufări. Og. Ivan Jos	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,27	0,73	0,27	0,73	0				

uscat apoi în etuva electrică la temperaturile: 110° , 150° , 200° , 250° , 300° , 400° , 500° și 600° .

Temperatura de încălzire a pământului după activare are o influență foarte mare asupra decolorării. Fiecare pământ își are temperatura caracteristică la care trebuie să fie încălzit pentru a căpăta proprietăți maxime de decolorare. La majoritatea pământurilor temperatura de 250° s'a arătat temperatură optimă de încălzire. Serpentinele și bauxitele trebuie însă încălzite la temperaturile de 700° și 800° . Asupra bauxitelor activarea nu influențează rezultatele. Sunt bauxite care chiar neactivate, dar numai încălzite la temperatura de 700° , decolorează mai bine decât cele activate și încălzite la aceeași temperatură. Decolorarea cu aceste roci nici chiar pentru raportul pământ păcură de 12:1 nu se face complet.

Cu fiecare probă, încălzită la diferite temperaturi, s'au făcut încercări de decolorare. Modul de lucru a fost același ca și în cazul încercărilor de decolorare făcute cu pământurile naturale. Rezultatele obținute sunt trecute în tabela IV.

Comparând tabela III cu tabela IV ne putem da ușor seama de efectele minunate ale activării asupra pământurilor. Majoritatea pământurilor, care în stare naturală nu decolorau decât slab, căpătă prin activare proprietăți decolorante remarcabile. Așa de ex. din tabela III, la Nr. 20 se vede că bentonitul verzui dela Rugi, neactivat, a decolorat foarte puțin. (Coloarea soluției inițiale a fost de 3,25 un. orange și 13,75 un. galbene; după tratare cu acest bentonit coloarea soluției a fost de 2,45 un. orange și 7,55 un. galbene. Colorim. Lovibond). Activat și încălzit la temperaturile 100° și 150° , bentonitul dela Rugi, decolorează aproape complet, soluția rămânând foarte slab gălbuiie. Acest pământ activat și încălzit la temperatura de 200° a decolorat complet, soluția rămânând absolut incoloră. Același rezultat s'a obținut și pentru temperaturile mai înalte de 200° . (Tabela IV, Nr. 21). Tot din tabelele III și IV se poate vedea că bentonitul dela Tufări, și bentonitul italian Grezza (tabela III, probele Nr. 9 și 25, care neactivează au decolorat foarte slab, activate și în-

călzite numai la temperatura de 100° dobândesc proprietăți maxime de decolorare. (Tabela IV, Nr. 15 și 23). Unele pământuri decolorează complet numai pentru o anumită temperatură. Așa de ex. marna pontiană Leasa (Arad), roca caolinizată Nr. II și tuful andezitic caolinizat Nr. II din Mării Hărghita (Tabela IV, probele Nr. 49, 60 și 70), nu decolorează complet decât la temperatura de 200° . Caolinitul dela Caliacra (proba Nr. 24) decolorează la temperaturile de 200° și 300° , pe când probele « Marga bentonit » (Dâlma—Tufări) și argila activă (Tufări) nu decolorează complet decât începând dela 300° și până la 600°C (probele Nr. 5 și 14). Aceste încercări, pe lângă rezultatele practice la care ele conduc, ne arată rolul deosebit de important al temperaturii în procesul de activare al unei roci.

Asupra diatomitelor activarea are o influență foarte mică, iar asupra diatomitului F 2, care conține substanțe organice, activarea a avut un rezultat și mai slab. Asupra cromitelor activarea a avut de asemenea o acțiune foarte slabă, iar asupra sisturilor menilitice efectul activării a fost nul.

Din aceste exemple putem conchide că numai anumite roci și pământuri, în general argile brute, capătă prin activare proprietăți decolorante. Cele mai bune pământuri decolorante au rezultat din argile care în stare naturală nu decolorează.

In clasificarea pământurilor, din punct de vedere al puterii decolorante, joacă un mare rol cantitatea de pământ cu care se poate obține efectul maxim de decolorare. Încercările de decolorare trecute în tabela IV s-au făcut cu câte 1 gr. pământ; sunt pământuri însă care cu o cantitate mai mică decolorează complet. Așa de ex. aceeași cantitate de soluție păcură în benzină a fost decolorată complet de jumătate gram de pământ « Marga Bentonit », jumătate gram argilă activă (M) Tufări, un gram pământ Bahna Rusului și un sfert de gram din argila activă Tufări (Ogașul Slătinicul, galeria principală), deci puterea de decolorare a pământurilor « Marga Bentonit » și a argilei active dela Tufări este de două ori mai mare ca aceea a pământului dela Bahna Rusului, iar



T A B E L A V

Aceiunea decolorantă a cătorva pământuri asupra unei soluțiuni de 1,7% păcură în benzindă în funcție de raportul dintre cantitățile de pământ și păcură.
(Coloarea soluției: 42 unit. orange + 138 unit. galbene. Lovibond, cuveta 1/4'')

Nr. current	Roca întrebuințată	Proveniență	Raportul între cantitățiile de pământ și păcură												Lovibond									
			I : I		2 : I		3 : I		4 : I		5 : I		6 : I		7 : I		8 : I		9 : I		10 : I			
			Unități în colorimetru												Lovibond									
			orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben		
1	Argilă activă	Tufări	—	—	17,9	62,1	3,22	13,98	0,55	1,65	0,27	0,73	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0
2	» comună	Feneș-Jurova (j. Severin)	—	—	16,0	49,0	6,0	21,0	0,55	2,62	0,55	2,65	0,55	2,2	0,3	1,9	0,3	1,7	0,27	1,0	0,0	1,0	0,27	0,73
3	Bentonit	M-tele Balaban, Bran	15,0	133,0	1,1	5,4	0,55	3,15	0,3	1,9	0,27	1,07	0,27	0,93	0,0	0,5	0,0	0,2	0,0	0,0	—	—	—	—
4	»	Carali, Dobrogea	19,7	123,0	6,95	21,25	2,5	9,3	0,27	0,73	0,27	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—	—
5	» « Sondafin » .	Tufări (j. Severin)	10,8	53,2	0,55	5,0	0,3	2,3	0,27	1,23	0,27	0,73	0,0	0,5	0,0	0,3	0,0	0,0	—	—	—	—	—	—
6	» Proba verzuie	Rugi (j. Severin)	16,4	121,6	1,0	5,5	0,3	1,9	0,27	0,53	0,0	0,5	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,0	—	—	—	—	—	—
7	»	Tălmaciu-Kerpoch (j. Sibiu)	17,9	49,1	5,8	8,4	0,55	1,0	0,27	0,23	0,0	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	Caolinit « S »	Caliacra, Dobrogea	—	—	19,7	64,3	7,8	19,2	3,55	12,45	0,3	1,2	0,27	0,85	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0
9	Marnă ponțiană	Leasa (j. Arad)	—	—	27,0	68,0	7,75	35,7	1,95	11,25	1,0	5,5	0,3	2,4	0,3	1,7	0,3	1,7	0,3	1,2	0,0	1,2	0,3	1,2
10	Pământ sărat	Căzănești (j. Hunedoara)	33,3	138,5	16,0	43,0	6,95	28,0	2,7	15,0	1,6	10,18	1,3	8,8	—	—	1,1	6,0	—	0,8	5,5	0,3 ¹⁾	0,2 ¹⁾	0,5
11	Rocă caolinizată	Buru (j. Turda)	color. intens	—	11,5	68,5	2,45	9,75	0,55	4,45	0,5	3,2	0,3	1,5	0,3	1,2	0,3	1,2	0,3	1,2	0,0	1,0	0,0	0,5
12	Steatit	Dobrogea	28,2	138,0	16,0	83,3	3,97	20,6	1,35	4,65	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,2	0,0	0,0	—	—	—	—	—	—

puterea de decolorare a argilei active dela Ogașul Slătinicului este de două ori mai mare ca aceea a pământului « Marga Bentonit » și a argilei active dela Tufări și de patru ori mai mare decât aceea a pământului dela Bahna Rusului.

In industrie, prezentând un deosebit interes cantitatea de pământ necesară pentru o decolorare cât mai bună, s'au făcut încercări cu probe de pământ ce s'au dovedit a avea proprietăți decolorante, variindu-se raportul de pământ la păcura dela 1:1 la 11:1 (cu excepția probei Nr. 10 unde s'a mers până la 15:1). S'a lucrat în aceleași condiții, întrebuintându-se același volum din o soluție de 1,7% păcură în benzina și variind cantitatea de pământ, aşa ca să corespundă la raporturile pământ : păcură indicate în tabela V.

Rezultatele din această tabelă pot fi mai bine interpretate dacă se clasează probele într'o tabelă după gradul de decolorare a soluției de pământ asupra căreia ele au acționat. (Tabela VI). Din această tabelă se pot trage unele concluziuni interesante cu privire la calitatea pământurilor. Astfel se observă că proba Nr. 6 (bentonitul dela Rugi) și proba Nr. 7 (bentonitul dela Tălmaciul) sunt în fruntea clasamentului, ceea ce arată că aceste pământuri, chiar și în cantități mici, sunt mai active decât celelalte pământuri. Cel mai activ este bentonitul dela Tălmaciul, care în proporție numai de 5 pământ: 1 păcură decolorează complet soluția de păcură, pe când alte pământuri active, ca bentonitele dela Carali, Rugi și Tufări, nu decolorează complet această soluție decât în proporție de 8:1.

Din tabela VI se mai poate observa cum clasamentul pământurilor la valori mai mici ale raportului pământ: păcură poate fi altul decât la valori mai mari. De exemplu, bentonitul dela Carali (proba Nr. 4) față de cel dela Bran (proba Nr. 3). Interesantă este de asemenea observația că pământuri foarte slabe, din punct de vedere al decolorării, atunci când sunt întrebuită în cantități mici, ca proba Nr. 12 (steatitul din Dobrogea) sar brusc în clasamentul nostru, când trecem la raportul 5:1, iar la raportul 8:1 decolorează complet



TABEĽA VI
Clasificarea pământurilor în raport cu gradul de decolorare a soluției de păcură în benzina

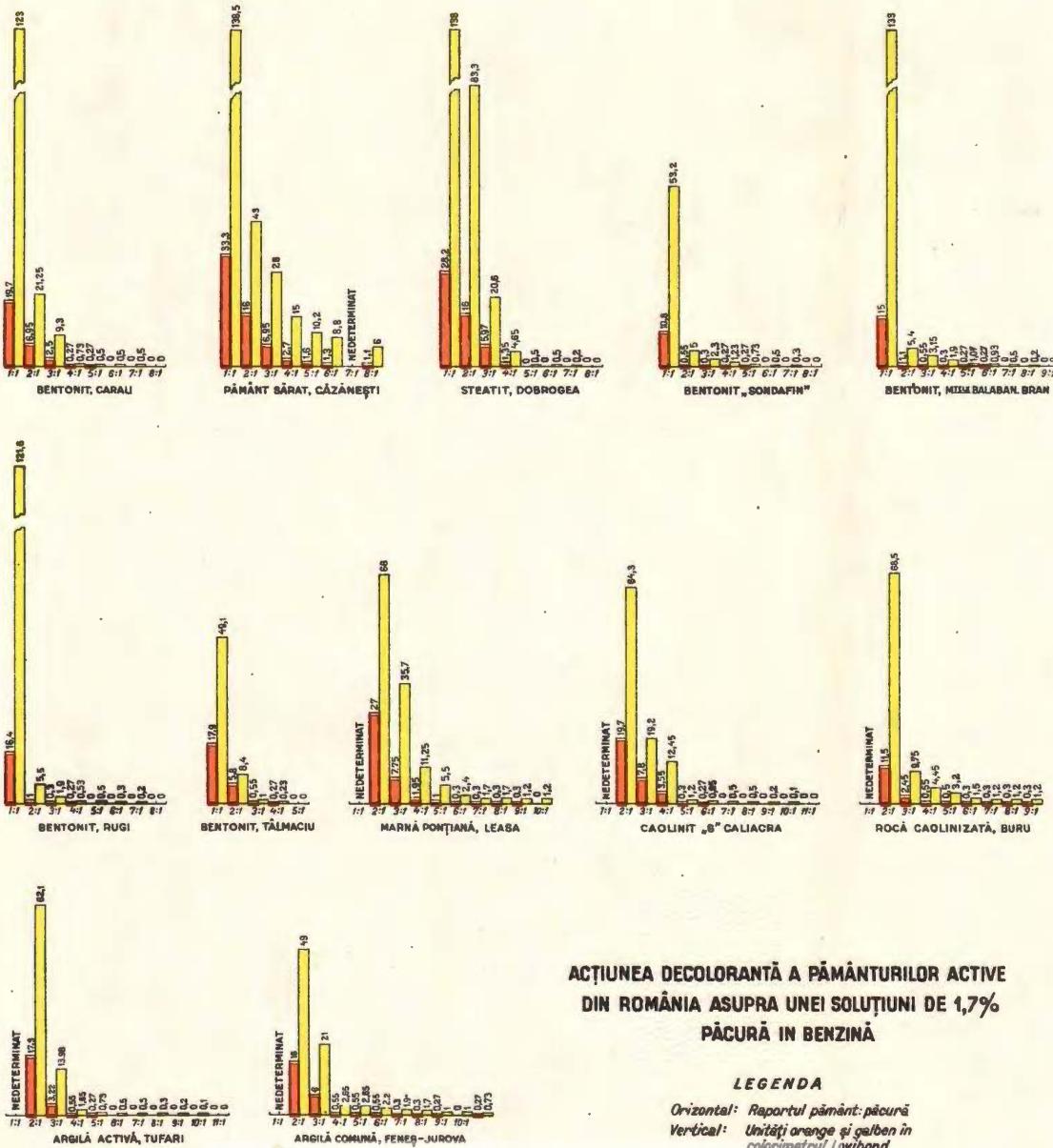
Rap. pământ păcură	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1	8:1	9:1	10:1	11:1
Proba Nr..	5	7	7	7	—	—	—	—	—	—
»	6;3	6	6	6;12	6	6;12	6	3	—	—
»	7	5	4	4	1;4;5;12	5	1	1;8	1;8	1;8
»	4	3	5	1;5	8	1;3;4;8	8	2	2;11	2
»	10	4	3	3	3	11	11	9	9	9
»	2	11	1	8	11	9	2;9	—	10	10
»	1;11	1	2	2	9	2	10	—	—	—
»	8	12	12	11	2	—	—	—	—	—
»	9	2;8	11	9	10	—	—	—	—	—
»	12	10	9	10	—	—	—	—	—	—
»	—	—	9	8	—	—	—	—	—	—
»	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—

Observație: Probele care au decolorat complet sunt indicate prin semnul



INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI
GRAFIC No 1

Inq. ELIZA ZAMFIRESCU: Studiul pământurilor decolorante din România.



ACȚIUNEA DECOLORANTĂ A PÂMÂNTURILOR ACTIVE DIN ROMÂNIA ASUPRA UNEI SOLUȚIUNI DE 1,7% PÂCURĂ IN BENZINĂ

LEGENDA

Orizontal: Raportul pământ: păcură

Vertical: Unități orange și galben în colorimetru Lovibond (cuvete 1/4")

soluția de păcură; în mod analog se comportă și proba Nr. 8 (caolinul «S» dela Caliacra), pe când alte pământuri, ca probele Nr. 2, 9, 10 și 11 rămân chiar și pentru valori mari ale raportului pământ: păcură la urma clasamentului.

In rezumat, datele din tabelele IV—VI ne arată că pentru a obține aceeași intensitate de coloare a soluției de păcură în benzină, proporția de pământ față de această soluție variază după natura fiecărui pământ în parte. Cu datele din tabela IV s'a construit graficul Nr. 1. Cu ajutorul acestui grafic se poate observa foarte bine diferențele care există în puterea decolorantă a pământurilor studiate. Așa de exemplu, se vede cum dela un anumit raport, decolorarea se face foarte încet, urmând de substanțe care colorează soluția îndepărându-se numai cu multă greutate. Pentru o decolorare completă este necesară o cantitate de pământ corespunzătoare la raportul pământ: păcură de 5:1, ca în cazul bentonitului dela Tălmaciu, sau de cantități mai mari corespunzătoare la valorile pentru acest raport de 8:1 (bentonitele dela Carali, Tufări, Rugi și steatitul din Dobrogea), de 9:1 (bentonitul dela Bran) și de 11:1 (argila activă dela Tufări și caolinul «S» din Dobrogea).

Calitatea inferioară a unor pământuri din punct de vedere al acțiunii decolorante am căutat să o îmbunătățim prin spălare mecanică, admitând a priori că părțile cele mai fine trebuie să fie mult mai active decât pământul brut. Rezultatele obținute cu roca caolinizată dela Buru (proba Nr. 11) au verificat supozitia noastră.

Dăm în tabela VII rezultatele obținute cu 1 gr. pământ și 25 cmc. soluție de 0,5% păcură în benzină. În aceste condiții, soluția de păcură în benzină tratată cu roca brută s'a decolorat până la 0,27 unit. orange și 0,73 unit. galben (Color. Lovibond. Cuveta 1/4").

Aceste rezultate arată că prin spălarea mecanică a intervenit în adevăr o ameliorare în calitatea decolorantă a pământului studiat. În cazul nostru se poate obține 50% din pământ cu o putere decolorantă mai mare decât a pământului brut: 0,0

TABELA VII
Rezultatul analizei mecanice a rocii alterate dela Buru (jud. Turda)

Fracțiuni obținute prin spălare	Cantitatea obținută		Coloarea în unități Lovibond (Cuveta 1/4'')	
	gr.	%	orange	galben
1. Grăunțe mari	10	20	0,3	1,4
2. " mijlocii	3	6	0,27	1,0
3. " fine	18	36	0,0	0,5
4. " foarte fine	10	20	0,0	0,2
5. Nämol foarte fin antrenat de currentul de apă	9	18	—	—
	50	100		

unit. orange + 0,4 unit. galbene față de 0,27 unit. orange + 0,73 unit. galbene.

In ce măsură o îmbunătățire a unui pământ decolorant poate fi realizată în practică, aceasta depinde de considerații locale, de compozitia mineralogică a pământului și în primul rând de randamentul în pământ ameliorat ce poate fi obținut pe această cale.

Concluziuni. În Țară se găsesc destule pământuri care după activare pot fi întrebuintate cu succes ca pământuri decolorante. Această activare se face prin tratare la cald cu acid sulfuric sau clorhidric, în concentrație diluată.

Temperatura la care sunt încălzite pământurile activate este de cea mai mare importanță pentru proprietățile lor decolorante. Această temperatură este cuprinsă la pământurile studiate între 100° și 200°C. O temperatură peste 400°C poate influența în rău aceste proprietăți.

Recunoașterea proprietăților decolorante ale unui pământ activat se poate face cu ajutorul unei soluții de păcură în benzină, de concentrație convenabilă. Se va urmări acțiunea pământului asupra acestei soluții mărind treptat cantitatea de pământ până la cantitatea optimă cu care se poate obține decolorarea completă a soluției.

Deasemenea s'a cercetat influența ce eventual ar putea avea durata de agitare asupra rezultatelor.

In cazul pământurilor cu proprietăți decolorante pronunțate, o agitare de câteva minute este suficientă; în cele mai multe cazuri însă este nevoie de o agitare de 30 minute. O agitare mai îndelungată de o oră la unele probe în loc să mărească efectul a avut o influență contrară. După agitare problele trebuie lăsate în repaos cel puțin 12 ore. Rezultatele obținute cu pământurile care au stat 7—8 zile în contact cu soluția de păcură au fost mai satisfăcătoare decât cele obținute imediat după agitare.

In aprecierea calității unui pământ decolorant trebuie studiate și posibilitățile de regenerare a pământului.

V. INCERCĂRI DE RAFINARE A ULEIURILOR MINE-RALE CU PĂMÂNTURI ACTIVATE

In încercările de rafinare a uleiurilor minerale cu diferite pământuri activate am întrebuințat două uleiuri, unul mai puțin vâscos, având viscozitatea $8,5^{\circ}$ Engler la 20°C (uleiul I), celălalt, mai vâscos, având viscozitatea $7,2^{\circ}$ Engler la 50°C (uleiul II). Încercările de rafinare au fost făcute asupra unei soluții de 50% ulei în benzină cât și direct asupra uleiurilor.

1. Incercări de rafinare a soluțiunilor de uleiuri în benzină.

In aceste încercări cantitatea de pământ față de păcură a variat între 25% și 50%. In cazul pământului « Sondafin » raportul pământ: păcură a variat între 5% și 50%. Tratarea soluțiunilor s'a făcut în cilindre de sticlă cu dopuri şlefuite, luându-se de fiecare dată câte 25 cmc. din soluția de 50% ulei în benzină. S'a agitat la agitatorul mecanic timp de o oră, apoi s'a lăsat în repaos timp de douăsprezece ore și în urmă s'a pipetat din soluția limpede cantitatea necesară pentru umplerea cuvetei de $1/4''$ dela colorimetru Lovibond și s'a determinat coloarea în unități orange și galben.

Rezultatele acestor încercări sunt consemnate în tabelele VIII și IX. Din aceste tabele se vede că ordinea în care se

TABELA VIII

Incer cări de rafinare a solutiei de 50% ulei mineral I (V/20°C = 8,5°E) în benzina cu diferite pământuri activate

Natura și proveniența pământului curent	Cantitatea de pământ raportată la uleiul					
	Coloarea în colorimetru Lovibond			50%		
	5%	15%	25%	35%	50%	50%
orange galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben
1 Argilă activă. Tufări	—	—	—	1,87	14,63	1,1
2 Argilă comună. Feneș-Jurova	—	—	—	2,77	21,03	2,7
3 Bentonit « Sondafin ». Tufări	5,35	35	2,91	31,0	2,45	17,7
4) verzui. Rugi	—	—	—	—	1,1	9,4
5 Camptonit. M-tii Hărghita	—	—	—	3,5	18,7	2,7
6 Diatomit argilos Proba dela bază feruginos. ? V. Oltului	—	—	—	2,7	19,5	1,4
7 Infuzorii gălbui. M-tii Hărghita	—	—	—	3,25	27,95	2,95
8 Idem. Neactivat. Uscat la 250°C	—	—	—	4,65	24,45	2,7
9 Rocă caolinizată. M-tii Hărghita	—	—	—	5,0	25,0	2,95
10 Steatit. ? Dobrogea	—	—	—	—	—	—
11 Tuf andezitic. caolin. M-tii Hărghita	—	—	—	2,15	15,05	1,87

Observație. Coloarea în colorimetru Lovibond (cuveta 1/4'') a soluției inițiale de ulei în benzинă: 12,6 unit. orange + 28,4 unit. galben.



Incercări de rafinare a soluțiunii de 5% ulei mineral II (V/50°C = 7,2°E) în benzină cu diferite pământuri activate

Nr. curent	Natura și proveniența pământului	Cantitatea de pământ raportată la uleiul					
		Coloarea în colorimetru Lovibond					
		5%	15%	25%	35%	45%	50%
		orange galben	orange galben	orange galben	orange galben	orange galben	orange galben
1	Argilă activă. Tufări	—	—	—	6,4	46,6	27,1
2	„Soc. «Lutul» Vaduri (Bihor)	—	—	—	—	5,1	4
3	Bauxită. Brignolles (Franta) ¹⁾	—	—	—	—	24,0	3,5
4	Bentonit. M-telie Balabán (Bran)	—	—	—	—	22,6	5,7
5	„Sondafin”. Tufări.	—	—	—	—	1,6	23,0
6	verzui. Rugi (J. Severin)	—	—	—	—	13,4	0,85
7	Diatomit argilos. Proba de la bază M-tii Hărghita	5,6	35,5	3,45	32,2	26,2	8,95
8	Hărghita	—	—	—	2,7	20,5	1,92
9	Bentonit feruginos. Valea Oltului	—	—	—	—	18,63	19,5
10	Infuzorii gălbui. M-tii Hărghita	—	—	—	—	—	0,55
11	Marnă ponjană. Leasa (J. Arad)	—	—	—	—	—	10,45
12	Rocă alterată. M-tii Hărghita	—	—	—	—	—	—
13	Serpentină. Ogradiina (Orșova)	—	—	—	—	—	—
14	Steauit. ? Dobrogea. M-tii Hărghita	—	—	—	—	—	—
	Tuf andezitic. M-tii Hărghita	—	—	—	—	—	—

Observație. Coloarea în colorimetru Lovibond (cuveta I/4") a soluției inițiale de ulei în benzină: 15,75 unit. orange + 94,0 unit. galben.

¹⁾ S'a ales această bauxită pentru motivul că conține un procent foarte mic de fer și titan.



clasează pământurile, din punct de vedere al acțiunii decorante, depinde de proprietățile uleiului. În cazul celor două uleiuri, pământurile studiate se clasează astfel:

ULEIUL I

<u>Ordinea de clasificare</u>	<u>Pământul</u>	<u>Proveniența</u>
I . . .	Bentonit verzui	Rugi
	Steatit	? Dobrogea
II . . .	Argilă activă	Tufări
III . . .	Tuf andezitic caolinizat	M-ții Hârghita
	Diatomit argilos	» »
	Rocă caolinizată	» »
	Bentonit « Sondafin »	
IV . . .	Camptonit	M-ții Hârghita
V . . .	Argilă comună	Feneș-Jurova
	Diatomit feruginos	? V. Oltului
	Infuzorii gălbui	M-ții Hârghita
	Idem (pr. neactiv.)	» »

ULEIUL II

<u>Ordinea de clasificare</u>	<u>Pământul</u>	<u>Proveniența</u>
I	Bentonit	M-tele Balaban (Bran).
	» verzui	Rugi
II	Diatomit feruginos	? V. Oltului
III	Tuf andezitic caolinizat	M-ții Hârghita
	Diatomit argilos	» »
	Marnă ponțiană	Leasa (j. Arad)
	Rocă alterată	M-ții Hârghita
	Bentonit « Sondafin »	
IV	Argilă activă « Lutul »	Vaduri (Bihor)
V	Bauxită	Brignolles
	Serpentină	Ogradina (Orșova)
	Argilă activă	Tufări
	Infuzorii gălbui	M-ții Hârghita

Examinând această clasificare, putem face unele observații interesante și anume:

1. Din seria de pământuri studiate, cele mai bune ca efect decolorant asupra celor două soluții de uleiuri minerale, s'au

arătat a fi bentonitele din M-tele Balaban (Bran) și dela Rugi și steatitul din Dobrogea. Efectul lor este superior aceluia al pământului « Sondafin » introdus în comerț, care se clasează în încercările noastre de abia în grupa III-a.

2. Este interesantă comportarea deosebită față de cele două uleiuri a argilei active dela Tufări și a diatomitului feruginos din Valea Oltului. Se vede din clasificarea de mai sus cum aceste două pământuri se comportă diferit față de cele două uleiuri.

3. Acțiunea decolorantă a pământurilor înregistrează o variație bruscă în efectul lor decolorant, când trecem dela grupa II la grupa III-a:

	Uleiul I			Uleiul II		
	orange	galben	total	orange	galben	total
Grupa II-a . . .	0,55	+	5,94	=	6,5	
» III-a . . .	1,1	+	10,4	=	11,5	
				1,4	+	10,6 = 12,0
				1,9	+	18,6 = 20,5

Adaosul de mici cantități de acid sulfuric la sfârșitul agitării soluțiunii de uleiuri cu pământuri mărește efectul decolorant al acestora și grăbește clarificarea soluției. Aceasta s'a putut observa în cazul rafinării uleiului II cu diatomitul feruginos din Valea Oltului. În acest caz prin adăugare de 0,2 cmc. de acid sulfuric, colorarea în colorimetru Lovibond a trecut dela

2,17 unit. orange + 15,03 unit. galbene.

la

1,95 » + 14,05 » »

2. *Încercări de rafinare directă a uleiurilor minerale cu pământuri activate.* În cazul rafinării directe a uleiurilor minerale cu pământuri activate, pentru ca contactul între pământ și ulei să fie cât mai intim, rafinarea s'a făcut la temperatura de 80°C. S'a adăugat treptat cantitatea de pământ, care a variat între 25 și 50% față de ulei. S'a agitat cu ajutorul unui agitator electric timp de 30 minute, apoi s'a filtrat uleiul printr'o pâlnie încălzită cu vaporii de apă și s'a determinat colorarea în colorimetru Lovibond, în cuveta de 1/4". Rezultatele obținute



TABELA X
Incerările de rafinare directă a uleiurilor minerale I și II cu pământuri activante

Nr. curent	Natura și proveniența pământului	Cantitatea de pământ raportată la uleiul					
		Coloarea în colorimetru Lovibond			50%		
		orange	galben	orange	galben	orange	galben
<i>Incerări cu uleiul I (V 20°C = 8,5°C)</i>							
1	Bentonit verzui Rugi	—	—	2,45	18,55	—	0,82
2	» « Sondafin »	5,0	35,0	2,7	25,3	1,35	10,00
3	Seatit. ? Dobrogea	—	—	1,9	16,3	1,35	—
4	Tuf andezitic caolin. M-fii Hârghita	—	—	6,94	25,3	5,0	13,65
						25,0	2,45
							17,45
<i>Incerări cu uleiul II (V 50°C = 7,2°C)</i>							
5	Bentonit « Sondafin »	—	—	6,45	25,75	5,0	—
6	Seatit. ? Dobrogea	—	—	1,9	16,3	1,35	—
						26,2	—
						13,65	—

Observație. Coloarea în colorimetru Lovibond (cuveta 1/4'') a uleiurilor: uleiul I (V 20°C = 8,5E) = 13,1 unit. orange + 89,9 unit. galben; uleiul II (V 50°C = 7,2E) = 20,3 unit. orange + 106,5 unit. galben.



sunt trecute în tabela X. Comparând colorația intensă a uleiurilor cu aceea după ce ele au fost tratate cu pământ, ne putem da seama de efectul minunat al pământurilor asupra uleiurilor. Din tabela X se vede că și în cazul rafinării directe a celor două probe de uleiuri minerale, pământurile: steatitul din Dobrogea și bentonitul verzui dela Rugi sunt superioare pământului din comerț « Sondafin ».

VI. INCERCĂRI DE RAFINARE A ULEIURILOR VEGETALE CU PĂMÂNTURI NATURALE ȘI ACTIVATE

In seria aceasta de încercări am utilizat două uleiuri vegetale: uleiul de rapiță și cel de floarea soarelui.

Rafinarea cu pământuri s'a făcut la temperatura de 100°C , agitându-se cu un agitator electric timp de 30 minute. Cantitatea de pământ a variat între 3% și 10% în cazul uleiului de rapiță, și între 0,5% și 1% în acela al uleiului de floarea soarelui. După filtrare s'a determinat coloarea uleiului în colorimetru Lovibond în cuveta de $1/4''$. Rezultatele acestor încercări sunt trecute în tabelele XI și XII, unde se poate vedea cum activarea pământurilor, în cele mai multe cazuri, mărește considerabil puterea de decolorare. Numai în cazul diatomitelor, activarea nu mărește decât puțin puterea lor de colorantă, sau se poate întâmpla chiar ca să o micșoreze (tabela XI, Nr. 17 și 18; 21 și 22; tabela XII, Nr. 12 și 13). În schimb, încălzirea la 250°C îmbunătățește calitatea acestor pământuri, mărindu-le puterea lor de decolorare. Dintre pământurile studiate, cele care au dat rezultatele cele mai bune la rafinarea uleiurilor vegetale sunt următoarele: bentonitele « Sondafin », proba dela « Rugi » și acea din M-tele Balaban (Bran), tuful andezitic (M-ții Hărghita), argila activă Soc. « Lutul » (Vaduri, Bihor), steatitul (Dobrogea), caolinul (Aghires jud. Cluj), diatomitele din M-ții Hărghita (tabela XI, probele Nr. 12 și 16; tabela XII, proba Nr. 10), argila dela Feneș—Jurova și roca caolinizată din M-ții Hărghita (tabela XII, Nr. 2 și 14).



TABE
Incercări de rafinare a uleiului de rapiță

Nr. curent	Natura și proveniența pământului	Starea pământului la rafinare
1	Argilă comună. Feneș-Jurova	Neactivat
2	Idem	Activat
3	Argilă activă, Soc. «Lutul». Vaduri (Bihor)	Neactivat
4	Idem	Activat
5	Argilă refractară. M-ții Hârghita	»
6	Bentonit. M-tele Balaban (Bran)	Neactivat
7	Idem	Activat
8	Bentonit verzui. Rugi (j. Severin)	»
9	» «Sondafin». Tufari	»
10	Caolinit. Aghireș (j. Cluj)	Neactivat
11	Idem	Activat
12	Diatomit argil. M-ții Hârghita	»
13	Diatomit Filia (3). Brașov	Neactivat
14	Idem	Activat
15	Diatomit (slab). M-ții Hârghita	Neactivat
16	Idem	Activat
17	Diatomit 2009. Miniș (j. Arad)	Neactivat
18	Idem »	Activat
19	Grohotiș-conglomerat. M-ții Hârghita	»
20	Infuzorii gălbui. M-ții Hârghita	Neactivat
21	Idem	Idem uscat la 250°C
22	Idem	Activat
23	Păm. argil. V. Oltului. M-ții Hârghita	»
24	Steatit. ? Dobrogea	»
25	Tuf andez. caolin. (Proba Nr. 1). M-ții Hârghita	Neactivat
26	Idem	Activat
27	Idem (Proba Nr. 2)	Neactivat
28	Idem	Activat

Observație. Coloarea inițială a uleiului de rapiță: 2,15 unități

LA XI

cu diferite pământuri naturale și activate

Cantitatea de pământ raportată la uleiul					
3%		5%		10%	
Coloarea în colorimetru Lovibond					
orange	galben	orange	galben	orange	galben
—	—	1,6	11,4	—	—
—	—	2,15	8,85	—	—
—	—	1,6	28,4	—	—>
—	—	0,55	2,15	—	—
1,35	13,65	1,35	13,65	—	—
—	—	1,9	30,1	—	—
—	—	0,3	1,9	—	—
0,85	4,65	—	—	—	—
0,55	3,45	—	—	—	—
—	—	1,1	11,1	—	—
—	—	0,55	2,65	—	—
—	—	0,55	2,65	—	—
—	—	2,15	37,8	—	—
—	—	1,6	33,4	—	—
—	—	0,55	5,45	—	—
—	—	0,55	2,65	—	—
2,15	28,85	1,9	28,1	0,55	6,45
—	—	2,19	28,81	—	—
1,6	38,4	0,3	3,4	—	—
1,35	18,65	0,5	3,2	—	—
1,6	28,4	0,77	4,83	—	—
—	—	1,1	9,9	—	—
—	—	0,85	4,65	—	—
0,55	3,0	0,55	2,45	—	—
1,35	23,85	0,55	36,45	—	—
—	—	0,3	1,9	—	—
—	—	1,6	23,6	—	—
—	—	0,3	1,9	—	—

orange + 47,85 unități galbene.



Incerări de rafinare a uleiului de floarea soarelui cu diferite pământuri naturale și activate

Nr. curent	Natura și proveniența pământului	Starea pământului la rafinare	Cantitatea de pământ raportată la uleiul		
			0,5%		1%
			orange	galben	
1	Argilă com. Feneș-Jurova, j. Severin	Neactivat	0,3	3,4	—
2	Idem	Activat	0,3	2,4	—
3	Bauxită Brignolles (Franța)	Neactivat	0,55	0,1	—
4	Idem	Activat	0,55	3,4	—
5	Bentonit "Sondafin" Tuffari	"	0,27	1,93	—
6	Caolinit. ? j. Ciuc	Neactivat	0,55	3,15	—
7	Idem	Activat	0,55	2,65	—
8	Diatomit (slab). M-jii Hărgita	Neactivat	0,55	2,66	—
9	Idem	Activat	0,55	1,65	—
10	Diatom. argilos. M-jii Hărgita	Neactivat	0,55	3,15	—
11	Idem	Activat	0,3	1,9	—
12	Infuzorii gălbui. M-jii Hărgita	Neactivat	0,55	2,7	—
13	Idem	Activat	0,55	3,15	—
14	Rocă caolinizată. M-jii Hărgita	Neactivat	0,3	1,9	—
15	Serpentină. Ogradina (Orsova)	Neactivat	0,3	3,4	—
16	Idem	Activat	0,3	3,4	—
17	Steatit. Dobrogea	Neactivat	—	0,55	—
18	Idem	Activat	0,27	1,93	—
19	Tuf andez. caolin. (Pr. Nr. 1). M-jii Hărgita	Neactivat	—	0,27	1,93
20	Idem	Activat	0,27	1,93	—
21	Tuf andez. caolin. (Pr. Nr. 2). M-jii Hărgita	Neactivat	0,55	2,66	—

Observație. Coloarea inițială a uleiului de floarea soarelui: 0,55 unit. orange + 8,45 unit. galbenă.



In general este de observat că efectul decolorant al pământurilor se manifestă mai puțin intens la uleiurile vegetale decât la cele minerale, cum de altminteri e și natural, dat fiind colorația mult mai intensă a uleiurilor minerale.

Bentonitul dela Tălmaciu (jud. Sibiu), care în încercările de rafinare a soluției de păcură în benzină s'a arătat a fi cel mai bun pământ din cele 70 de probe studiate (tabela IV), nu este trecut printre pământurile cu care am făcut încercările de rafinare a uleiurilor minerale și a celor vegetale, întru cât acest bentonit ne-a fost trimis spre examinare numai în ultimul timp, când studiul nostru era aproape încheiat și manuscrisul redactat, așa că nu am mai putut relua toate încercările și cu acest pământ. Din modul cum s'a comportat la rafinarea soluției de păcură în benzină cât și din proprietățile sale fizice, rezultă că nu poate exista nici o îndoială asupra proprietăților optime ale acestui pământ și în cazul rafinării uleiurilor minerale și a celor vegetale.

VII. REGENERAREA PĂMÂNTURILOR

Regenerarea pământurilor prezintă o mare importanță în utilizarea lor în diferite industrii, întru cât ea oferă posibilitatea întrebunțării lor de mai multe ori și în consecință face procedeul rafinării prin acest mijloc mai economic. Era deci interesant de studiat această proprietate și la pământurile noastre, pentru a vedea cum se comportă din acest punct de vedere. Încercările de regenerare au fost făcute cu câteva pământuri decolorante, care în studiul nostru au fost clasate printre cele mai bune. Am ales următoarele pământuri: bentonitele: Bran (M-tele Balaban), « Sondafin » (Tufări) și Rugi, apoi steatitul (Dobrogea). Pentru comparație am supus regenerării și bentonitul din Bavaria.

Modul de lucru a fost următorul: pământurile rezultate dela rafinare au fost mai întâi extrase cu benzină pentru îndepărtarea uleiurilor solubile adsorbite de pământ, apoi s'au

TABELA XIII
*Acțiunea pământurilor regenerate astupra unei soluții de 5% păcură în benzind.
 Raportul pământ: păcură = 3:1*

Nr. curent	Starea pământului la rafinare	Coloarea în colorim. Lovibond. Cuveta 1/4'								
		Bentonit Bran (M-tele Balabani)	Bentonit « Son- dafin » (Tufări)	Bentonit din Bavaria	orange	galben	orange	galben	orange	galben
1	In stare naturală. Activat	0,55	6,0	0,55	4,95	0,3	1,9			
2	Regenerat prima dată	0,55	6,0	0,30	5,20	0,3	1,9			
3	» a doua oară	0,55	6,65	0,55	4,15	0,3	1,9			
4	» a treia »	0,80	6,65	0,55	4,65	0,3	2,5			
5	» a patra »	0,85	6,65	0,55	4,95	0,3	2,5			
6	» a cincea »	0,85	6,65	0,55	4,95	0,3	3,4			
7	» a șasea »	0,85	6,65	0,55	4,95	0,3	3,4			
8	» a șaptea »	0,85	6,65	0,55	5,45	0,3	3,4			
9	» a opta »	0,85	6,65	0,55	5,45	0,3	3,4			
10	» a noua »	0,85	6,65	0,55	5,45	0,3	3,4			
11	» a zecea »	0,85	6,65	0,55	5,45	0,3	3,4			



TABELA XIV
Aciunea pământurilor regenerate asupra uleiurilor minerale

Nr. curenț	Starea pământului la rafinare	Cantitatea de pământ raportată la uleiul %	Incerări asupra uleiului având viscozitatea $V/20^\circ = 8,5^\circ E$.						
			Coloarea în colorimetru Lovibond. Cuveta 1/4"			Incerări asupra uleiului având viscozitatea $V/20^\circ = 8,5^\circ E$.			
			Bentonit «Sondafin»	Bentonit (Rugi)	Steatit (Dobrogea)	orange	galben	orange	galben
1	In stare naturală activat	25	1,1	11,0	0,55	5,95	0,57	5,93	
2	Regenerat prima oară.	25	1,1	11,0	1,6	15,0	0,57	7,7	
3	" a treia	25	1,1	11,0	1,6	16,0	0,57	7,7	
4	" a patra	25	1,1	12,0	1,6	15,0	0,57	7,7	
5	" a cincea	25	1,35	13,2	1,9	17,2	0,80	8,0	
6	" a șasea	25	1,35	13,2	1,9	17,2	0,82	8,0	
7	" a șaptea	25	1,35	13,2	1,9	17,2	0,82	8,0	
8	" a opta	25	1,35	16,0	1,9	17,2	0,82	8,8	
9	" a nouă	25	1,35	16,0	1,9	18,2	0,82	8,8	
10	" a zecea	25	1,35	16,0	1,9	18,2	0,82	8,8	
Incerări asupra uleiului având viscozitatea $V/50^\circ = 7,2^\circ E$									
11	Proaspăt activat	25	2,45	25,0	2,7	20,5	2,7	20,5	
12	Regenerat	25	2,5	25,2	5,7	30,0	5,7	30,0	
13	Proaspăt activat	25	2,5	21,0	1,9	18,7	1,9	18,7	
14	Regenerat	35	2,5	29,0	3,22	30,0	2,15	20,0	



încălzit în cuptorul electric la 600°C pentru oxidarea resturilor de substanțe organice (timpul necesar: aprox. 3 ore). Încercările de rafinare cu pământurile regenerate au fost făcute asupra unei soluțiuni de 5% păcură în benzină (tabela XIII) și asupra uleiurilor minerale având viscozitățile: $8,5^{\circ}\text{E}$ la 20°C și $7,2^{\circ}\text{E}$ la 50°C (tabela XIV). În încercările făcute asupra soluției de păcură în benzină și asupra uleiului mai puțin vâscos, pământurile au fost regenerate de câte zece ori. După a zecea regenerare, pământurile au în general o coloare mai închisă decât acea inițială, datorită foarte probabil urmelor de substanțe organice mai rezistente la oxidare și care nu au fost îndepărtate la temperatura de 600°C , la care a avut loc arderea. Numai bentonitul dela Bran și-a păstrat coloarea inițială.

Din rezultatele consemnate în tabelele XIII și XIV, observăm că în genere pământurile își păstrează proprietățile lor decolorante în urma regenerării. Prin regenerare, efectul decolorant al pământurilor este mai puțin influențat în cazul încercărilor făcute asupra soluției de păcură în benzină decât în cazul uleiurilor minerale, unde, la bentonitul dela Rugi și la steatitul din Dobrogea, se observă o slabire a puterii lor decolorante, chiar după prima regenerare, spre deosebire de bentonitul « Sondafin », la care de abia după a patra regenerare se observă o foarte slabă diminuare a puterii sale decolorante, dar care rămâne apoi constantă, tot timpul, până la a zecea regenerare. Aceste rezultate ne arată că acțiunea decolorantă a pământurilor regenerate nu depinde numai de natura pământului și de condițiunile în care s'a făcut regenerarea, dar și de mediul asupra căruia se exercită această acțiune.

Pentru ca un pământ să poată fi regenerat cu succes trebuie ca el să nu suferă o schimbare în constituția sa chimică la temperatura la care are loc arderea. Am spus că această temperatură în cazul pământurilor cu care am lucrat este de 600°C . Această temperatură a fost stabilită în urma unor experiențe, care ne-au arătat că aceste pământuri pot fi încălzite la această

TABELA XV
Efectul calcinării pământurilor la 600°C asupra puterii lor decolorante

Natura și proveniența pământului Nr. curent	Starea pământului la rafinare	Soluție de 0,5% păcură în benzina ¹⁾		Soluție de asfalt în benzina ¹⁾ + 8 cmc. benzina ²⁾		Soluție de 50% ulei mineral (V 20°C = 8,5°E) în benzina ³⁾	
		Raport pământ/pământ	Unit. col. Lovibond orange	Raport pământ/asfalt	Unit. col. Lovibond orange	Cant. pământ în %	Unit. col. Lovibond orange
1 Bentonit (« Sondafin »)	Tufări.	Necalcinat	2 : 1	0,55	2,7	3 : 1	15,00
2	»	Calcinat	2 : 1	0,30	2,2	3 : 1	22,50
3	»	Necalcinat	—	—	—	4 : 1	4,35
4	»	Calcinat	—	—	—	4 : 1	6,95
5	»	Necalcinat	—	—	—	5 : 1	2,20
6	»	Calcinat	—	—	—	5 : 1	3,25
7	»	Necalcinat	—	—	—	25 : 1	1,30
8	»	Calcinat	—	—	—	25 : 1	1,6
9	(Rugi)	Necalcinat	—	—	—	—	21,0
10	»	Calcinat	—	—	—	—	—
11	Steatit (Dobrogea)	Necalcinat	—	—	—	—	—
12	»	Calcinat	—	—	—	—	—

Observații. Coloarea s'a determinat cu cuyața de 1/4".

- ¹⁾ Coloarea soluțiunii: 3,25 unit. orange + 12,0 unit. galben.
²⁾ Nu s'a putut determina fiind prea închisă.
³⁾ 10,8 unit. orange + 32,2 unit. galben.



temperatură fără risc pentru proprietățile lor decolorante. În acest scop cu cele trei pământuri: « Sondafin » (Tufări), bentonitul dela Rugi și steatitul din Dobrogea, activate și uscate la temperatură optimă ($200-300^{\circ}\text{C}$), de o parte, și calcinate în cuptorul electric la 600°C , de altă parte, s-au făcut încercări de decolorare a următoarelor produse: 1. o soluție de 0,5% păcură în benzină; 2. o soluție de asfalt în benzină (1 gr. asfalt în 8 cmc. benzină); 3. o soluție de 50% ulei mineral ($V_{20} = 8,5^{\circ}\text{E}$) în benzină, cu rezultatele arătate în tabela XV.

Urmărind rezultatele din această tabelă, observăm că în cazul soluțiunilor de păcură în benzină și de ulei mineral în benzină, calcinarea pământurilor la 600°C nu a avut un efect dăunător asupra decolorării acestor soluții, ba din contra, acțiunea lor decolorantă a fost întru câtva intensificată. În cazul soluției de asfalt în benzină, însă, nu s'a obținut același rezultat. Cu toate cele trei pământuri se observă o diminuare a puterii lor decolorante asupra acestei soluții, prin efectul calcinării. Rezultatele diferite obținute în acest caz trebuie puse pe seama proprietăților specifice ale substanței în cauză (asfalt), nefavorabile pentru acțiunea pământurilor calcinate la temperatura de 600°C . Trebuie să observăm, însă, că în practică nu sunt supuse acțiunii decolorante a pământurilor soluții care să fie atât de intens colorate și atât de concentrate în substanțe asfaltoase ca soluționea cu care am lucrat.

Din rezultatele obținute, reiese că la alegerea temperaturii, la care trebuie să se facă calcinarea pământurilor, trebuie ținut seama nu numai de proprietățile pământurilor, dar și de natura substanțelor asupra cărora ele urmează a fi întrebuințate ca medii decolorante. În fiecare caz aparte, trebuie determinată experimental temperatura optimă de regenerare, pentru ca decolorarea unei substanțe cu un anumit pământ să aibă maximul de efect dorit. În cazul pământurilor noastre această temperatură variază între 500° și 600°C . (A se vedea tabela IV).



PARTEA II

In această parte a studiului nostru ne-am ocupat cu următoarele chestiuni în legătură cu fenomenul de decolorare a soluțiunilor organice cu ajutorul pământurilor active:

- I. Analiza chimică.
- II. Determinări de silice coloidală.
- III. Determinări de pH.
- IV. Fenomenul de tixotropie.
- V. Deshidratări parțiale.
- VI. Determinarea capacității totale de schimb (T), a bazelor schimbabile (S) și a ionilor de hidrogen deplasabili (H^+).
- VII. Schimbări produse în constituția pământurilor prin activare.
- VIII. Considerații teoretice asupra fenomenului de decolorare la pământuri naturale și activate.

I. ANALIZA CHIMICĂ A CÂTORVA PĂMÂNTURI DECOLORANTE ROMÂNEȘTI ȘI STRĂINE

Rezultatele analizelor chimice a câtorva pământuri din cele studiate de noi — 5 bentonite și câte o probă de caolinit, steatit, tuf andezitic caolinizat și pământ argilos — sunt date în tabela XVI. Pentru comparare, dăm în această tabelă rezultatele analizei chimice a montmorillonitului, a pământului din Florida (America) și a unui pământ decolorant neactivat din Bavaria.



TABELA XVI
Analiza chimică a cătorva pământuri decolorante din tard și străinătate

Nr. curent	Natura și proveniența pământului	Raportul: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$									
		Oxid de fer (Fe_2O_3)	Oxid de aluminiu (Al_2O_3)	Oxid de calciu (CaO)	Oxide de magneziu (MgO)	Oxizi alcalini ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)	Oxide de mangan (MnO_2)	Bioxid de carbon (CO_2)	Raportul: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$		
1	Argilă activă « Phänix ». Tufări	20,94	47,97	17,44	4,61	1,98	3,49	0,67	2,90	1 : 2,7	
2	Bentonit alb. Rugi. j. Severin	16,47	59,83	17,58	3,45	1,94	0,56	0,17	abs.	1 : 3,4	
3	Verzui. j. Severin	22,95	48,49	19,05	3,28	1,60	3,28	1,35	»	1 : 2,5	
4	roșietic. j. Severin	26,25	47,89	17,87	1,92	2,34	3,41	0,32	»	1 : 2,7	
5	M-tele Balabani. Bran	22,04	49,43	17,71	1,69	3,06	4,54	0,83	0,70	1 : 2,8	
6	Caolinit. Caliacra	22,66	51,13	18,87	1,40	0,91	3,37	1,66	abs.	1 : 2,7	
7	Pământ argilos. ? jud. Vâlcea	11,67	47,08	19,10	9,30	2,98	nedoz.	nedoz.	3,37	1 : 2,4	
8	Steatit. ? Dobrogea	22,48	50,97	14,19	3,45	1,74	6,04	1,13	abs.	1 : 3,5	
9	Tuf andez. caolin. M-tii Hârghita	21,60	43,40	27,54	4,29	0,53	0,67	1,30	0,67	1 : 1,5	
10	Montmorillonit Unterrüpsroth (Rhön) ¹⁾	23,71	49,21	22,61	0,43	1,95	2,13	0,45	—	1 : 2,1	
11	Montmorillon (Franta) ¹⁾	21,52	48,6	20,03	1,25	1,72	5,24	—	—	1 : 2,4	
12	Bentonit Otay San Diego (California))	23,61	50,03	15,96	0,86	1,24	6,53	1,64	—	1 : 3,1	
13	Păm. decolor. neactivat din Bavaria ²⁾ .	17,0	53,00	19,2	3,9	1,7	3,5	0,6	—	1 : 2,7	

¹⁾ W. v. ENGELHARDT. Ueber silikatische Tonminerale. Fortschritte der Mineralogie, Kristall. u. Petrographie, 1397, Vol. 21.
²⁾ Zschrf. f. angew. Chemie 1935, p. 188.



Din examinarea acestei tabele se vede că între pământurile decolorante din țară: bentonit, steatit, caolinit și tuf andezitic caolinizat, de o parte, și pământul argilos cu proprietăți decolorante mediocre, de altă parte, nu există deosebiri esențiale în compoziția chimică, decât numai în ceea ce privește conținutul în apă de constituție și conținutul în fer. În prima grupă de pământuri, conținutul în apă variază între 16,5 și 26% și cel în oxid de fer între 1,7 și 4,6%, pe când în cazul pământului argilos datele respective sunt 11,7% H_2O și 9,3% Fe_2O_3 . Conținutul mai mare în apă al pământurilor din prima grupă aproape aceste pământuri de montmorillonit, cu 24% apă, care este, după ultimele cunoștințe, unul din constituenții principali ai bentonitelor.

Principalii constituenți ai pământurilor analizate fiind silicea și oxidul de aluminiu, ele pot fi considerate ca fiind constituite din hidrosilicați de aluminiu cu un conținut apreciabil de oxid de magneziu. Analiza chimică singură este însă insuficientă pentru a ne lămuri complet asupra cauzelor care stau la baza fenomenului de decolorare a soluțiunilor organice cu ajutorul pământurilor activate, pentru care motiv ne-am propus să studiem constantele fizico-chimice în legătură cu acest fenomen.

II. DETERMINĂRI DE SILICE COLOIDĂ LA CÂTEVA PĂMÂNTURI DECOLORANTE NATURALE ȘI ACTIVATE

Pentru a ne putea da seama de acțiunea activării asupra silicei s'a determinat silicea coloidă, după metoda VAN BEMELEN (silicea solubilă în soluție de 5% hidrat de potasiu) la câteva pământuri atât în stare naturală cât și după activare. Rezultatele acestor determinări sunt date în tabela XVII.

Examinând aceste date, observăm în primul rând conținutul extrem de ridicat în silice coloidă la diatomitul dela



Minis, chiar în stare naturală, pe când pământurile active cele mai bune ca bentonite, nu ating decât excepțional acest conținut (bentonitul dela Tufări) și numai după activare. Conținutul ridicat în silice coloidă al diatomitelor ar explica de ce aceste substanțe posedă în stare naturală proprietăți decolorante destul de remarcabile, fără a atinge însă puterea de decolorare a pământurilor decolorante activate.

TABELA XVII
Determinări de silice coloidă la câteva pământuri decolorante

Nr. curent	Natura pământului	Localitatea	Silice coloidă		Observ.
			Pământ neactiv. %	Pământ activ. %	
1	Bentonit	M-tele Balaban (Bran)	1,46	35,6	
2	»	Rugi	1,70	24,2	
3	»	Tufări	3,46	41,5	
4	»	Bavaria	—	25,4	
5	Caolinit	Aghireș (Cluj)	2,25	3,9	
6	Diatomit 2016	Minis (Arad)	43,36	62,6	
7	Infuzorii gălbui	M-ții Hărghita	8,28	43,8	
8	Rocă caolinizată.	Buru (Turda)	14,05	40,6	
9	» » »	» »	16,00	—	In partea cea mai fină obt. din spălarea mecan. a pământ.

Din aceste rezultate se poate trage concluzia că proprietățile decolorante ale pământurilor sunt în general legate în oarecare măsură de conținutul lor în silice coloidă. Comparația între proprietățile decolorante ale celor mai bune pământuri, ca bentonitele de o parte și diatomitele de altă parte, ne arată însă că aceste proprietăți nu pot fi explicate numai prin conținutul diferit în silice coloidă al acestor pământuri.



III. DETERMINĂRI DE pH LA CÂTEVA PĂMÂNTURI DECOLORANTE NATURALE ȘI ACTIVATE

Pentru a putea cunoaște modul cum reacționează pământurile bune pentru decolorare, s-au făcut determinări de pH pe cale colorimetrică la câteva pământuri, atât în stare naturală cât și după ce au fost activate.

Un gram de pământ s'a tratat cu 100 cmc. de apă distilată având pH = 7,1, s'a agitat o jumătate de oră, apoi s'a centrifugat soluția tulbure timp de 20 minute și s'a determinat pH cu comparatorul Hellige. Rezultatele sunt trecute în tabela XVIII.

Pământurile cu o reacție vădită alcalină sunt: argila activă dela Tufări, bentonitul din Bavaria, caolinul din Dobrogea și unele diatomite. Celelalte pământuri în stare naturală sunt sau complet neutrale (pH = 7) sau cu o reacție extrem de slab alcalină (pH = 7,2—7,5). Prin activare se observă că pH scade sub 7, luând valori cuprinse între 6,7 și 6,3 de unde rezultă că pământurile activate au un caracter slab acid.

S'au făcut de asemenei determinări de pH asupra aceluiași pământ încălzit la diferite temperaturi, după activare. Rezultatele obținute ne arată că pH nu variază decât foarte puțin cu temperatura, după cum se poate vedea din următoarele date:

	Temper.	pH.
Bentonit alb (Rugi).	100°C	6,5
» » »	300 °	6,7
» » »	500 °	6,8
» roșietic (Rugi)	100 °	6,6
» » »	300 °	6,6
» » »	500 °	6,6
Caolinit (Caliacra)	100 °	6,3
» » »	200 °	6,1
» » »	400 °	6,0
Diatomit 2008 Miniș	200 °	6,4
» 2008 »	500 °	6,8

După DAVIS pământurile naturale active s-ar distinge prin lipsa de săruri solubile în apă și printr'o mare aciditate hidrolitică.



TABELA XVIII

Constanta pH la câteva pământuri decolorante naturale și activate

Nr. crt.	Natura și proveniența pământului	Starea pământului	pH
1	Argilă activă. Tufări . . .	Naturală	8,3
2	» »	Activat cu acid sulfuric (22° Bé)	6,3
3	» »	Activat cu acid clorhidric (1 p. acid clorhidric, con- centr. la 4 p. apă)	6,3—6,6
4	» »	Idem (1 p. acid clorhidr. concentr. la 3 p. apă)	6,7
5	» »	Calcinat și activat cu acid clorhidr. (10%), uscat la 200°C	
6	Bentonit alb. Rugi . . .	Naturală	6,5
7	» roșietic. Rugi . . .	»	7,2
8	» verzui. Rugi . . .	»	7,3
9	» »	Activat	7,3
10	» « Marga » . Tufări	Naturală	6,5
11	» »	Activat cu acid acetic (60%)	7,0
12	» »	» » » » (90%)	6,8
13	» Bavaria	Naturală	6,7
14	Caolin ? Dobrogea. . . .	»	9,5
15	» »	Activat	9,0
16	Diatomit 2008 Minis . . .	Naturală	6,3
17	» 2009 » . . .	»	9,0
18	» Brașov	»	9,5
19	» Filia. Brașov . . .	»	9,5
20	»	Activat	7,0
21	Steatit (Dobrogea) . . .	Naturală	6,5
			7,5

Din datele noastre rezultă că pH nu poate da indicații precise asupra proprietăților decolorante ale pământului, căci sunt pământuri naturale cu reacție alcalină, cu pH între 8 și 9, cum sunt unele bentonite, diatomite, caolinuri, care chiar în stare naturală pot decolora destul de bine, alături de pământuri cu pH sub 7, de asemenea decolorante.



In general, însă, pământurile cu pH cuprins între 6,3 și 6,8 decolorează cel mai bine; de altmintreala valoarea aceasta o au toate pământurile după ce au fost activate.

IV. FENOMENUL DE TIXOTROPIE

Fenomenul de tixotropie se manifestă la unele pământuri prin proprietatea ce are sistemul pământ — apă de a trece, pentru anumite proporții între pământ și apă, din starea rigidă (hidrogel) în stare lichidă (hidrosol) și de a reveni, atunci când se află în repaos, la starea rigidă, acest fenomen putându-se repeta de nenumărate ori¹⁾. Această însușire, într'un grad mai mult sau mai puțin desvoltat, o au pământurile de tipul bentonitelor.

Am făcut câteva încercări pentru a constata dacă pământurile noastre decolorante posedă această proprietate și în ce măsură. Am ales în acest scop probe de pământuri decolorante din țară, și ca termeni de comparație am luat un bentonit din Bavaria și două bentonite italienești, unul dela Caf-faro și celălalt din Insulele Pontine. Fenomenul tipic de tixotropie în gradul cel mai înalt îl posedă bentonitul din Bavaria.

Modul de lucru. În lipsa unui aparat, care ne-ar fi permis să urmărim cantitativ fenomenul de tixotropie la pământurile decolorante luate în studiu, am imaginat următorul mod de lucru pentru a determina, măcar aproximativ, gradul de tixotropie al acestor pământuri.

Intr'un cilindru de sticlă cu dop șlefuit s'a luat 3 gr. de pământ peste care s'a turnat 5 cmc. de apă. S'a notat la început volumul pământului depus din cilindru, apoi s'a agitat, energetic cu mâna cilindrul și s'a lăsat în repaos timp de 30 de secunde. S'a examinat la urmă starea conținutului din

¹⁾ I. DUCLAUX. Rigidité, thixotropie, coacervation. Leçons de chimie physique appliquée à la biologie. Herman & Cie. Edit. (1934), p. 20.



cilindru și anume: dacă apa a fost adsorbită de toată masa pământului sau numai la suprafață și dacă sistemul pământ-apă formează un gel rigid sau numai o suspensie. Prin înclinare, eventual prin răsturnarea cilindrului făcută cu pricauțiune, s'a putut constata acest lucru. La pământurile unde s'a constatat fenomenul de tixotropie s'a continuat cu adăugarea de apă, din 5 în 5 cmc., până la 50 cmc., repetându-se de fiecare dată agitarea și ținerea în repaos în condițiunile arătate mai sus.

Rezultate. Primii cinci cmc. de apă sunt adsorbiți de toate pământurile, la majoritatea probelor apa împrăștiindu-se în toată masa. La probele Nr. 4, 5, 7 și 8 (tabela XIX), cu caracter tixotropic mai pronunțat, s'a constatat că numai partea de deasupra a pământului a fost umezită.

In proporția de 3 gr. pământ la 5 cmc. apă, toate problele prezintă fenomenul de tixotropie. Dintre toate probele examineate, bentonitul din Bavaria, posedă în cel mai înalt grad proprietatea de tixotropie. Această proprietate se manifestă chiar și pentru un volum de apă de 50 cmc., pe când la pământurile românești, ca și la cele italienești, această proprietate nu se menține decât pentru un volum de apă de 5—6 cmc. Numai în cazul bentonitului dela Tălmaciu, pământul și-a păstrat proprietățile tixotropice până la un volum de 8—10 cmc. de apă.

Rezultatele determinărilor sunt trecute în tabela XIX. În această tabelă, pe lângă numărul total de cm.c. de apă ce s'a adăugat, care reprezintă limita până la care fenomenul de tixotropie s'a mai putut constata, s'a mai trecut volumul ocupat de pământ înainte de a fi tratat cu apă, ca și volumul ce rezultă după ce pământul a stat în contact cu un exces de apă (50 cmc.). Acest volum corespunde la o adsorbție a apei de către masa pământului și este în general în strânsă legătură cu fenomenul de tixotropie. Creșterea volumului pământului — sau « gonflarea » — este mai pronunțată la pământurile neactivate decât la cele activate.



Citirea s'a urmărit timp de o lună de zile; la majoritatea probelor, pământul s'a depus după două sau trei zile. Numai la probele dela Rugi, Tălmaciu și la cele italienești pământul a rămas câteva săptămâni în suspensie fină.

TABELA XIX

Fenomenul de tixotropie urmărit la pământuri decolorante românești în comparație cu trei probe străine

Nr. curent	Natura și proveniența pământului	Vol. a 3 gr. păm.		Limita până la care se mai constată fenomenul de tixotropie cmc. H ₂ O
		Inițial cmc.	In contact cu apa cmc.	
1	Argilă activă « Phönix ». Tufări .	4	8	6
2	Bentonit. M-tele Balaban. Bran .	3,5	10,5	6
3	» Carali	4	9	5
4	» verzui. Rugi	3,5	8	6
5	» Tălmaciu (Sibiu)	4	18—20	8—10
6	» Valea Jiului	2,5	5	4
7	» Bavaria	4	50	50
8	» Caffaro	3,5	8	6
9	» Insulele Pontine	3,5	5	4
10	Caolinit « S ». Caliacra	3,5	10	5
11	Steatit. Dobrogea	3	8	6

Volumul inițial al pământurilor activate este mai mare decât la cele neactivate. Așa de ex. 3 gr. sondafin (pământ activat) ocupă un volum de două ori mai mare (8 cmc.) decât proba neactivată, care ocupă 4 cmc.; 3 gr. bentonit dela Bran activat ocupă 7,5 cmc., iar neactivat numai 3,5; 3 gr. bentonit dela Rugi activat ocupă 6 cmc., iar neactivat 3,5 cmc. În medie volumul unui pământ activat e de două ori mai mare decât a aceluiși pământ neactivat.

In concluzie, din încercările noastre reiese că pământurile decolorante românești ce am studiat nu posedă însușiri tixotropice decât în măsură redusă, dacă le comparăm cu bentonitul din Bavaria. Singurul pământ care prezintă fenomenul

de tixotropie mai desvoltat este bentonitul dela Tălmaciu, fără însă a putea fi comparat cu bentonitul bavarez, care este aproximativ de cinci ori mai tixotropic și de 8 până la 10 ori mai tixotropic decât celelalte pământuri studiate. Comparație cu bentonitele italienești, denumite și « bentonite tissotropa », pământurile noastre decolorante prezintă același grad de tixotropie.

V. DESHIDRATĂRI PARTIALE

Cum conținutul de apă al pământurilor pare să aibă o influență importantă asupra decolorării soluțiunilor organice, pentru a ne putea da seama de legătura ce există între conținutul în apă al unui pământ și procesul decolorării, s-au

TABELA
Conținutul în apă al cătorva pământuri din țară

Nr. curent	Natura pământului	Proveniența	Starea pământului
1	Argilă activă	Soc. « Phönix ». Tufări	Neactivat
2	» »	» » »	Activat
3	Argilă	M-ții Hărghita	Neactivat
4	Bentonit	M-tele Balabean. Bran	Neactivat
5	»	« T ». Dobrogea	»
6	» (proba albă).	Rugi	Activat
7	» (» verzuie)	»	Neactivat
8	»	« Marga » Tufări	»
9	»	» »	Activat
10	»	Carali. Dobrogea	Neactivat
11	Caolin	Aghires. Cluj	»
12	Caolinit	« S ». Caliacra	»
13	»	» »	Activat
14	Diatomit	Filia. Brașov	»
15	Steatit	Dobrogea	Neactivat
16	»	»	Activat
17	Tuf andezitic caolinizat	M-ții Hărghita	Neactivat
18	Montmorillonit	Unterrüpsroth (Germ.)	»



făcut pe lângă determinarea conținutului total de apă, deshidratări parțiale la 18 pământuri, determinându-se conținutul în apă rămasă în pământuri după încălzire în etuva electrică, timp de 2—3 ore, la temperaturi cuprinse între 100° și 800°C. (Tabela XX). Cu datele obținute la 10 pământuri mai caracteristice, s'a întocmit graficul Nr. 2.

In acest grafic s'au trasat curbele de deshidratare la următoarele pământuri naturale: caolinit «S» (Caliacra), stеatit (Dobrogea), caolin (Aghires), bentonit (M-tele Balaban, Bran), bentonit «Marga» (Tufări), argilă activă (Tufări), bentonit (proba verzuie, Rugi), bentonit «T» (Dobrogea). Pentru comparare, în fiecare grafic s'au trasat curbele de deshidratare a montmorillonitului și a caolinului dela Aghires, cu totul deosebită de aceea a montmorillonitului. De asemenea s'au mai trasat și curbele comparative de deshidratare pentru câteva

LA XX

prin efectul încălzirii între 100° și 800°C.

Apă totală %	Conținut în apă la:							
	100°C %	200°C %	300°C %	400°C %	500°C %	600°C %	700°C %	800°C %
19,2	10,90	10,60	9,07	7,21	5,69	4,88	2,48	1,2
—	12,14	10,57	10,05	8,56	7,70	6,05	—	—
16,3	12,40	11,80	10,90	10,72	8,61	4,30	3,47	—
22,4	11,40	8,90	6,55	6,10	4,77	3,35	2,07	0,5
22,7	16,86	9,90	6,40	6,23	5,08	4,38	2,07	—
—	9,65	7,30	6,70	6,20	3,63	—	—	—
23,0	12,30	7,30	6,20	6,00	5,60	4,36	3,07	1,04
18,4	15,50	12,80	10,61	8,08	7,15	4,61	3,90	—
—	14,30	12,30	10,00	9,43	7,75	6,77	—	—
23,6	14,69	14,40	14,20	9,90	7,23	4,70	3,4	1,3
14,15	14,00	13,70	13,30	12,58	3,50	1,93	0,71	0,5
20,98	14,70	13,20	12,80	9,70	7,80	5,96	3,43	0,2
—	19,51	13,97	12,86	11,53	10,30	7,87	—	—
10,50	9,80	9,10	5,66	4,88	4,68	3,31	—	—
22,75	15,05	11,40	10,18	7,30	7,15	5,23	2,9	0,96
—	18,97	16,62	14,12	12,90	11,05	11,05	—	—
22,27	21,98	21,18	16,07	15,90	10,57	8,19	—	—
24	12,50	7,50	6,20	5,40	5,00	4,00	1,5	0,0 (760°C)

4*



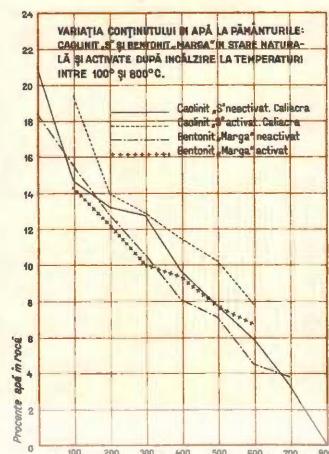
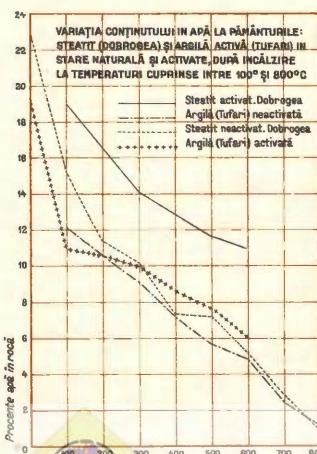
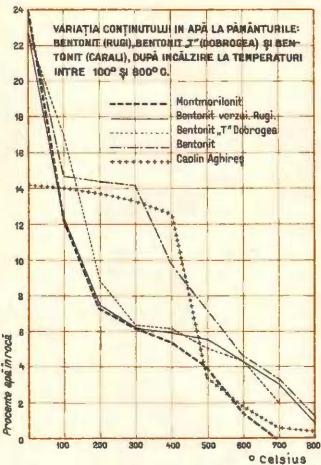
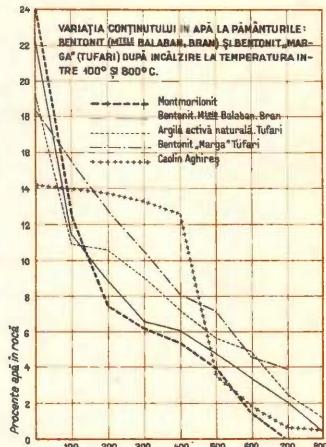
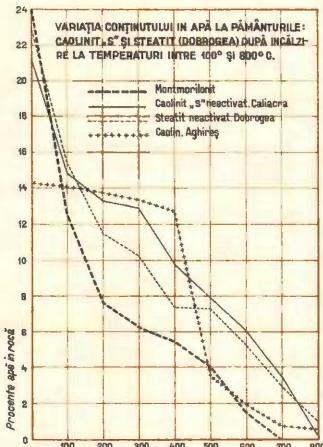
pământuri în stare naturală și apoi după activare. Determinările s-au făcut asupra următoarelor pământuri: steatit (Dobrogea), argila activă (Tufări), bentonit « Marga » (Tufări) și caolinit « S » (Caliacra).

Din încercările de decolorare făcute cu pământurile activate s'a constatat că puterea lor de decolorare e maximă pentru o anumită temperatură, care e temperatura optimă caracteristică pentru fiecare pământ; e probabil că pământul la această temperatură pierde în mod brusc o cantitate relativ mare de apă și în locul apei să fie adsorbite materiile colorate din soluțiunea în contact cu care se găsește pământul. Urmărind curbele din graficul Nr. 1 observăm că mai toate pământurile, afară de caolin, pierd la 200°C o cantitate mare de apă, dar această temperatură e tocmai temperatura la care majoritatea pământurilor studiate reacționează cel mai intens. Această pierdere bruscă de apă ne explică de ce unele pământuri, ca marna ponțiană, tuful andezitic caolinizat, etc., nu decolorează complet decât la 200°C , iar altele ca argila activă dela Tufări numai la 300°C . Trecând de această temperatură critică, deshidratarea se face într'un mod mai lent, iar puterea de decolorare la unele pământuri nu numai că nu se amelioră dar scade chiar. (A se vedea tabela Nr. IV).

Urmărind curbele de deshidratare din graficul Nr. 2 observăm diferențele mari între deshidratarea caolinului și a celorlalte pământuri. Caolinul de Aghireș de ex, cu un conținut în caolinit de cca. 90%, de abia la 400°C începe să piardă vădit apa, până la această temperatură nepierzând decât 11% din apă totală; între 400° și 500°C însă pierde brusc majoritatea apei (76%), la 600°C aproape 90%. Deosebirea mare ce există între curbele de deshidratare a caolinului și a unora din pământurile noastre ne arată dela început că aceste pământuri decolorante nu sunt de tipul caolinurilor, deshidratarea lor asemănându-se mai mult cu acea a montmorillonitului.

Tot din graficul Nr. 2 se vede și asemănarea mare ce există între curbele de deshidratare a bentonitelor dela Bran (M-tele Balaban) și dela Rugi (proba verzuie) cât și a ben-





tonitului «T» din Dobrogea, de o parte, și aceea a montmorillonitului, de altă parte, ceea ce ne conduce la concluzia că în compoziția mineralogică a acelor pământuri mineralul principal trebuie să fie montmorillonitul. Pe de altă parte se mai vede și o mare asemănare între curbele de deshidratare a bentonitului dela Carali (Dobrogea) și a caolinitului «S» dela Caliacra, de o parte, și aceea a caolinului dela Aghireș, de altă parte. Aceste curbe diferă net de curba de deshidratare a montmorillonitului, prin procente de apă ce se elimină până la 300°C. În compoziția mineralogică atât a «bentonitului» dela Carali cât și a caolinitului «S» dela Caliacra suntem deci nevoiți să admitem prezența caolinitului ca mineral principal constituent.

Cât privește celelalte pământuri examineate: argila activă dela Tufări, bentonitul «Marga» și steatitul din Dobrogea, după curbele lor de deshidratare, care se încadrează între acea a montmorillonitului și curba caolinului, s'ar părea că în compoziția mineralogică a celor două pământuri să intre aceste două minerale.

In concluzie deci, curbele de deshidratare ne arată că unele din pământurile decolorante românești, ca bentonitele dela Bran, dela Rugi și cel din Dobrogea («T»), sunt de tipul pământurilor cu montmorillonit, iar altele, ca argila activă dela Tufări, bentonitul «Marga» și steatitul din Dobrogea sunt de tipul pământurilor cu montmorillonit și caolinit. Mai bogate în caolinit trebuie să fie considerate «bentonitul» dela Carali și caolinitul «S» dela Caliacra.

Analiza röntgenografică ar folosi foarte mult la cunoașterea structurii cristaline a pământurilor decolorante dela noi. HOFMANN, ENDELL și WILM au făcut interesante studii röntgenografice asupra argilelor, studiind și bentonitul românesc dela Tomești. Ei au arătat că acest bentonit conține cristobalit și montmorillonit (20), care este constituentul principal al pământurilor decolorante de tipul bentonitelor.

După acești autori structura cristalină a montmorillonitului se aseamănă cu acea a caolinitului, cu deosebirea însă că la

montmorillonit, de ambele părți ale planului reticular de hidrat de aluminiu, se găsește simetric așezat, de o parte și de alta, planul reticular de SiO_2 , legat prin atomi de oxigen. Această simetrie lipsește la caolinit, după cum se poate vedea și din figura de mai jos (Fig. 1), în care este arătată în mod schematic structura cristalină a montmorillonitului și a caolinitului¹⁾.

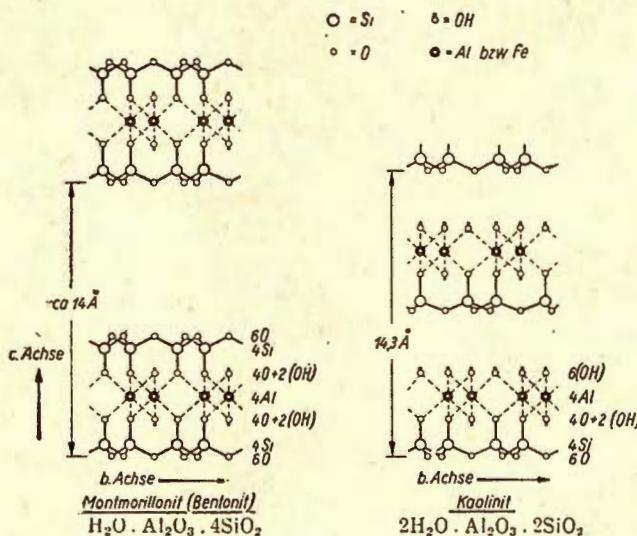


Fig. 1.

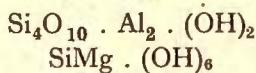
La montmorillonit, pachetele de strate reticulare sunt formate din atomi de aluminiu, siliciu, oxigen și grupuri de hidroxili. Aceste pachete sunt legate între ele prin forțe intramoleculare foarte slabe, așa că molecule de apă pot pătrunde între ele cu multă ușurință, producând o creștere a distanței dintre pachete.

Cu cât cantitatea de apă este mai mare cu atât e mai mare această distanță. Astfel, la montmorillonitul umed, distanța

¹⁾ După U. HOFMANN, K. ENDELL și D. WILM. *Ztschrft. f. angew. Chemie.* 1934, p. 539.

dintre două pachete de strate identice este de 30 \AA ¹⁾, la cel lăsat la aer este de 14 \AA și de 10 \AA la montmorillonitul uscat la 100°C .

Foarte interesante sunt contribuțiile pe care le aduce Prof. J. DE LAPPARENT (29) cu privire la constituția pământurilor active. El a studiat proprietățile fizice și chimice la o serie de pământuri din grupa smectitelor, ocupându-se și de pământurile cu caolinit și montmorillonit. Din examenul radio-gramelor DEBYE-SCHERRER a acestor pământuri, prof. DE LAPPARENT ajunge la concluzia că montmorillonitul, care este mineralul principal în o serie de pământuri decolorante, are următoarea formulă structurală²⁾:



Această formulă ar explica deosebirea între apa ce se degajă până la 250°C — ea provine din cei șase OH legați de SiMg — și apa care nu se degajă decât pe la 600°C și care provine din ceilalți doi OH.

După Prof. DE LAPPARENT deosebirea dintre pământurile cu caolinit, care are o putere de decolorare redusă, ce nu poate fi mărită prin activare, și pământurile cu montmorillonit, care sunt foarte activabile, constă în deosebirea de construcție a edificiului cristalin. La caolinit atomii de siliciu sunt legați de atomi de oxigen, pe când la montmorillonit ei sunt legați de grupele OH. Posibilitatea de activare a pământurilor cu montmorillonit este datorită, după Prof. DE LAPPARENT, legăturii intime a grupelor OH — respectiv a unei cantități de apă de constituție — de atomii de siliciu.

Proprietatea de «gonflare» («Quellung»; «Gonflement») într-o singură direcție a anumitor argile, aşa cum este lămurită de HOFMANN și ENDELL, ne explică forma curbelor de deshi-

¹⁾ $1 \text{ \AA} = \text{Angström} = 10^{-7} \text{ mm}$

²⁾ După autorii americanii, montmorillonitul are formula: $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_4 \cdot 7\text{--}8 \text{ H}_2\text{O}$.

dratare a pământurilor de tipul bentonitelor cu montmorillonit sau de tipul caolinurilor, precum și anumite proprietăți ale lor, ca de ex. schimbul de baze. Deosebirea între curbele de deshidratare a acestor pământuri poate fi explicată astfel: la pământurile de tipul caolinului, mineralul principal este caolinitul ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Acest mineral nu prezintă fenomenul de «gonflare» în contact cu apă, pentru că ea nu poate pătrunde între pachetele de strate reticulare ale caolinitului. Pentru acest motiv, la argile de acest tip, observăm că prin încălzire până pe la 400°C nu se pierde decât foarte puțină apă. La circa 450°C are loc, în schimb, o bruscă degajare de apă. Este apă de constituție, care ia naștere din hidroxilii legați de planurile reticulare și care corespunde la formula caolinitului.

La argilele de tipul montmorillonitului ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), unde avem în schimb o mare cantitate de apă pătrunsă între pachetele de straturi reticulare, observăm o degajare treptată de apă la încălzire până pe la 400°C , când această apă este eliminată aproape complet. Încălzind mai departe, între 500° și 600°C , are loc și degajarea apei de constituție, corespunzătoare la formula montmorillonitului. La aceste pământuri fenomenul de «gonflare» și de pierdere a apei prin încălzire este reversibil atât timp cât temperatura de încălzire nu a trecut de 550°C . Între această constatare și faptul că cele mai multe pământuri active își pierd proprietățile lor decolorante, atunci când sunt încălzite peste 600°C , trebuie să existe o strânsă legătură.

Theoria lui HOFMANN și ENDELL asupra structurii cristaline a argilelor decolorante ar explica valoarea mare a constantei bazelor schimbabile «S» (despre care ne vom ocupa în cap. următor), în cazul când pământul nu a fost încălzit mai sus de 400° – 500°C , precum și faptul că această valoare se reduce la $1/2$ dacă s'a trecut de această temperatură. Aceste rezultate ar putea fi puse în legătură cu distanța dintre pachetele de strate reticulare, care e mai mare în primul caz decât în celălalt.



Fenomenul de « gonflare » la bentonite are loc și cu alcool, eter, acetonă, etc., și se poate ușor recunoaște în fotografie röntgenografică după variația distanței dintre pachetele de strate reticulare. Analiza röntgenografică ne-ar fi de mare folos și la urmărirea proceselor de activare și de regenerare a pământurilor.

In graficul Nr. 2 se poate urmări din curbele de deshidratare modul cum variază acest proces la câteva pământuri după activare. In acest scop am ales pământurile: bentonit « Marga », argila activă dela Tufări, caolinitul « S » dela Caliacra și steatitul din Dobrogea. Pentru comparare, s'au trecut în grafic și curbele de deshidratare ale pământurilor în stare naturală.

După ALEXANIAN, curba de deshidratare a unui pământ activat e paralelă cu aceea a pământului în stare naturală. Aceasta ar însemna, după acest autor, că activarea chimică nu modifică structura internă a pământului. Autorul dă un singur exemplu: curbele de deshidratare a pământului bavarez « Tonsil » activat și neactivat, curbe ce se aseamănă mult cu curba de deshidratare a steatitului din Dobrogea.

In cazul acestui pământ se poate vorbi de un paralelism între cele două curbe ale pământului activat și neactivat, numai dela 200°C în sus. In cazul caolinitului dela Caliacra ar trebui să facem abstracție de mersul deshidratării între 200° și 400°C , iar în cazul bentonitului « Marga » observăm chiar o întretăiere a celor două curbe la cca. 330°C ; și în cazul argilei dela Tufări, nu se observă un paralelism între curbele de deshidratare la pământul activat și cel neactivat decât numai dela cca. 300°C în sus. La 200°C avem și aci o întretăiere a celor două curbe.

Chiar dacă am voi să admitem cu multă bunăvoieță un paralelism între curbele de deshidratare ale pământurilor active și neactive, nu putem trage concluzia generală că prin activare nu se modifică structura internă a pământurilor. Treacerea în soluție a diferitelor elemente, precum și descompunerea silicătilor cu formare de silice coloidală ne dovedesc contrariul.

Din examinarea acestor curbe în graficul Nr. 2 se constată că în urma procesului de activare apa de constituție este eliminată în general mai greu din pământurile activate decât din cele în stare naturală. Este aceasta, probabil, rezultatul unei gelificări, datorită formării de silice coloidă hidratată, la care degajarea apei de constituție se face mai lent ca în cazul pământurilor în stare naturală.

VI. DETERMINAREA CAPACITĂȚII TOTALE DE SCHIMB (T), A BAZELOR SCHIMBABILE (S) ȘI A IONILOR DE HIDROGEN DEPLASABILI (H^+)

Un factor care pune în evidență puterea de adsorbție a unui pământ este capacitatea de schimb a cationilor legați adsorbțiv de pământ. Însemnând prin T , suma acestor cationi, iar prin S suma cationilor Na, K, Ca și Mg, diferența $T - S$ reprezintă cationul de hidrogen deplasabil H^+ . Aceste valori sunt calculate în miliechivalenți pentru 100 gr. pământ uscat.

In aceste determinări am ales 34 probe de pământ, activat și neactivat. Metoda întrebunțată la determinarea constantelor T și S a fost aceea prin percolare cu acetat de amoniu, servindu-mă de indicațiile de lucru descrise de d-l N. CERNESCU¹⁾.

In principiu metoda ce am utilizat constă din următoarele operațiuni: se agită 10 gr. pământ timp de o oră cu 40 cmc. dintr-o soluție normală de acetat de amoniu (pH = 7), după 24 de ore se filtrează și pământul de pe filtru se spală cu câte 20 cmc. din această soluție, până ce filtratul e liber de calciu și până la reacțiunea pH = 7 a filtratului.

In filtrat s'a determinat suma cationilor legați adsorbțiv de pământ (S) după W. RICE. In acest scop filtratul s'a eva-

¹⁾ N. CERNESCU. Determinarea capacității de schimb și a cationilor schimbabili la sol. *Studii Tehnice și Economice, Inst. Geol. Rom.*, Seria C, Nr. 5. București, 1939.

porat până la sec, s'a calcinat și s'a titrat carbonații ce au luat naștere cu acid clorhidric (0,1 N) și hidrat de sodiu (0,1 N), în prezența fenolftaleinei ca indicator.

Pământul de pe filtru s'a spălat cu alcool (liber de amoniu) până ce s'a îndepărtat excesul de acetat de amoniu și până când reactivul lui NESSLER nu a mai dat reacțiunea amoniului. După ce s'a evaporat cea mai mare parte din alcool, s'a determinat amoniul în pământ prin distilare și prin titrare cu acid sulfuric (0,05 N) și s'a calculat valoarea capacitatei totale de schimb T , exprimată de asemenea în miliechivalenți.

Diferența $T - S$ reprezintă miliechivalenții de ion-hidrogen deplasăți din 100 g. pământ. Această valoare a fost determinată la unele pământuri și direct, prin tratarea pământului cu o soluție de acetat de potasiu neutrală față de fenolftaleină, în condițiunile metodei pentru determinarea bazelor schimbabile S . În filtrat s'a titrat acidul acetic, ce a luat naștere din deplasarea ionilor de hidrogen, cu o soluție de hidrat de sodiu (0,05 N) în prezență de fenolftaleină ca indicator. Rezultatele tuturor acestor determinări sunt treceute în tabela XXI.

În tabela XXII sunt indicate limitele între care variază valorile constantelor T , S și H la diferitele grupe de roci studiate.

În rândurile ce urmează vom face o serie de observații cu privire la valorile constantelor T , S și H la diferitele roci examineate în acest studiu.

Din tabelele XXI și XXII se observă în primul rând, că serpentina și caolinul, atât în stare naturală cât și în stare activată, se deosebesc de celelalte roci prin valorile mici ale constantelor T și S ; în schimb pământurile din grupele bentonitului și a steatitului, în stare neactivată, au cele mai mari valori pentru aceste constante, ajungând până la 100 de miliechivalenți. Urmează apoi, în ordinea de mărime a valorilor acestor constante, pământurile din grupele argilei, a diatomitului și a tufului andezitic.

Valorile T și S sunt mai mari la rocile neactivate decât la cele activate (cu excepția serpentinei). La unele roci acti-



TABELA
Capacitatea totală de schimb (T), bazele schimbabile (S) și ionii de hidro-

Nr. curent	Natura și proveniența probei	Starea probei la determinare	Capacit. totală de schimb (T)	Miliechivalenți
1	Argilă activă « Phönix ». Tufări	Neactivată	68,8	
2	» » » » »	Activată	34,1	
3	» comună Feneș Jurova	Neactivată	50,7	
4	» » » » »	Activată	51,1	
5	Bentonit. M-tele Balaban (Bran)	Neactivată	97,8	
6	» » » » »	Activată	76,0	
7	» « T » Dobrogea	Neactivată	93,0	
8	» « T » »	Activată	61,8	
9	» « Marga ». J. Severin	Neactivată	66,7	
10	» » » » »	Activată	48,3	
11	» (proba verzui). Rugi	Neactivată	74,5	
12	» » » » »	Activată	64,6	
13	» « Sondafin ». Tufări	Activată	32,5	
14	» din Bavaria.	Neactivată	99,3	
15	» » » » »	Activată	59,3	
16	Caolinit. Aghireș. jud. Cluj	Neactivată	8,6	
17	» » » » »	Activată	6,9	
18	» » jud. Ciuc	Neactivată	4,7	
19	» » » » »	Activată	5,0	
20	Diatomit slab M-ții Hărghita	Neactivată	—	
21	» » » » »	»	—	
22	» » » » »	Activată	—	
23	» gras » »	Neactivată	—	
24	» 2013. Minisel, jud. Arad	Neactivată	72,0	
25	» » » » »	Activată	13,6	
26	Infuzorii (pr. albă). M-ții Hărghita	Neactivată	—	
27	» (pr. galb.) » »	»	—	
28	Serpentină. Ogradina. jud. Severin.	»	1,8	
29	» » » » »	Activată	3,6	
30	»	»	11,2	
31	Steatit Dobrogea	Neactivată	103,0	
32	»	Activată	64,8	
33	Tuf andezitic caolinizat. M-ții Hărghita	Neactivată	45,9	
34	» » » » »	Activată	35,1	

¹⁾ Observație. Aceste valori, ca și celelalte din coloana S, au fost obținute (pH = 4,2–6,3) valorile S corespunzătoare sunt: 72,5 me. (benzotetraenă – S = 2,0 me. (bentonit Ruji) și 10,0 me. (steatit Dobrogea).

LA XXI

gen (H') deplasabili la o serie de roci și pământuri decolorante din țară

Suma bazelor schimb. (S)	T-S	Hidrogen deplasabil determ. direct (H')	Observațiuni	
			Miliechi- valenți	Miliechi- valenți
71,3	—	—		T < S
24,8	9,3	—		
2,79	47,9	—		
0,5	50,6	—		
97,0	0,8	2,1		
8,2	67,8	67,6		
89,0	4,0	3,0		
2,7	58,9	58,5		
48,1	18,6	12,5		
0,0	48,3	37,0	H' < T - S	
70,8 ¹⁾	3,7	1,0	H' determ. prin extracții repetate = 0,8	
4,1	60,5	59,2		
13,6	18,9	27		
100,0	—	—	T < S	
0,6	58,9	—		
13,5	—	alcalin	T < S	
1,6	5,3	7,6		
4,5	0,2	—		
0,0	5,0	—		
—	—	10,0		
—	—	8,8	Probă uscată la 250°C.	
—	—	21,6	„ „ „ „ 250°C.	
—	—	10,9		
36,4	35,6	2,8		
0,0	13,6	21,0	H' > T - S	
—	—	6,8		
—	—	7,2		
1,1	0,6	—		
1,6	2,0	—	Probă uscată la 200°C.	
2,8	7,4	—	„ „ „ „ 800°C.	
91,5, ¹⁾	11,5	0,5	H' determ. prin extracții repetate = 0,15	
0,0	64,8	66,0		
31,9	14,0	2,8	H' determ. prin extracții repetate = 2,08	
0,0	35,1	36,0		

ținute în prezența indicatorului fenolftaleină. Intrebuințând roșul de tonit Rugi) și 93,0 me. (steatit Dobrogea), de unde rezultă valorile

TABELA XXII

Limitele între care variază T, S și H pe categorii de roci

Denumirea rocii	Starea rocii	T Miliechi- val.	S Miliechi- val.	H Miliechi- val.
Argilă	Neactivată	50—70	3—71	—
	Activată	34—51	0,5—25	—
Bentonit	Neactivată	66—98	48—100	1—13
	Activată	32—76	0—14	27—68
Caolin	Neactivată	4—9	4—14	—
	Activată	5—7	0—2	7,6
Diatomit	Neactivată	72	36	3—11
	Activată	14	0	21—22
Serpentină	Neactivată	2	1	—
	Activată	4—12	3	—
Steatit	Neactivată	104	73	0,5
	Activată	65	0	66
Tuf andezitic . . .	Neactivată	46	32	3
	Activată	35	0	36

vate valoarea lui *S* poate să scadă până la 0. Acest rezultat este în legătură cu eliminarea cationilor deplasabili (K, Na, Ca și Mg) prin activare. Diatomitele se deosebesc de celelalte roci cu valori mari pentru *T* prin faptul că după activare valorile acestei constante scad foarte mult, atingând valorile joase caracteristice pentru rocile din grupele caolinului și a serpentinei.

Dacă ne referim la tabela VI cu clasificația probelor de pământuri după puterea lor decolorantă și ținem seama de



valorile constantelor T și S a acestor pământuri, observăm că cele mai bune pământuri decolorante se caracterizează prin valori mari ale acestor constante. Astfel, pentru pământul « Sondafin », argila activă « Phönix » (Tufări), bentonitul dela Bran și cel dela Rugi, ca și pentru steatitul din Dobrogea, valorile constantelor T și S , pentru pământurile în stare naturală, sunt mai mari decât 70, respectiv 60 miliechivalenți ($T > 70$; $S > 60$ me.).

Conținutul în ion-hidrogen H^+ deplasabil, determinat direct, este cu mult superior la rocile activate decât la cele neactivate, ceea ce este normal, dacă ținem seama de modul cum a fost făcută activarea. În cazul bentonitelor și a steatitului activate, valoarea acestei constante poate ajunge până la aprox. 70 me. Ea este mai mică în cazul diatomitelor (aprox. 20 me.) și este sub 10 me. la caolin.

În cazul rocilor activate, observăm de multe ori o concordanță mulțumitoare între valorile H^+ determinate direct și cele calculate din relația $T - S$, diferențele între aceste valori fiind cuprinse între 0,2 și 2,3 me. Numai în cazul probelor Nr. 10 și 25 diferențele sunt mai importante de 7,4 și 11,3 me. La rocile neactivate diferențele între valorile H^+ de o parte, și cele obținute din expresia $T - S$, de altă parte, sunt mai importante, ele fiind cuprinse între 1,0 me. și 2,7 numai în cazul a trei probe (Nr. 5, 7 și 11) și între 6,1 și 11,2 me. în cazul probelor Nr. 9, 13, 31 și 33. Diferența cea mai mare (22,8 me.) corespunde la proba Nr. 24. Valorile H^+ sunt uneori mai mari alte ori mai mici, ca valorile $T - S$.

Timpul nu ne-a permis să căutăm cauzele acestor deosebiri. Am căutat totuși să verificăm valorile pentru suma cationilor schimbabili (S) la două pământuri (steatit și bentonitul dela Rugi), determinând Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O și K_2O în filtratele obținute dela percolarea acestor pământuri cu soluția de acetat de amoniu. Suma acestor cationi reprezintă constanta S și valorile obținute pe această cale trebuie să corespundă cu cele determinate direct, în cazul când metoda cu care se determină valorile S este corectă.

	Steatit (Dobrogea) Miliechiv.	Bentonit (Rugi) Miliechiv.
Al_2O_3	1,45	1,41
CaO	59,90	49,40
MgO	31,70	21,90
Na_2O	0,40	0,30
K_2O	<u>0,30</u>	<u>0,30</u>
	$S = 93,75$	$S = 73,31$

Față de valorile determinate direct prin percolare cu acetat de amoniu, aceste valori sunt foarte apropiate: 93,75 față de 93,0¹⁾ me., în cazul steatitului, și 73,31 față de 72,5¹⁾ me., în cazul bentonitului dela Rugi.

ACESTE rezultate ne conduc la încheierea că diferențele ce se constată între valorile $T - S$ și H^{\cdot} nu trebuie puse pe seama valorilor constantei S , ci pe seama metodei cu care s'a determinat valorile celeilalte constante T .

La probele Nr. 12, 31 și 33 (tabela XXI) s'a determinat H^{\cdot} și prin metoda extractiilor repetate, obținându-se rezultate foarte apropiate de cele obținute direct prin metoda percolării cu acetat de potasiu.

Valorile mai mari ale constantei H^{\cdot} la pământurile activate decât la cele neactivate au făcut să ne punem întrebarea dacă între aceste valori și puterea decolorantă a unui pământ nu ar fi o relație cauzală. Ar rezulta, ca o consecință a acestei supozitii, că pământurile activate cu acizi organici (de ex. acidul acetic) sau cu soluțiuni de săruri (de ex. clorură de potasiu) să se comporte mult mai slab în procesele de decolorare a soluțiunilor organice decât pământurile activate cu acizi minerali tari, ca acidul clorhidric sau acidul sulfuric. Încercările făcute, ale căror rezultate le dăm în tabela XXIII, confirmă această supozitie.

Am făcut încercări cu bentonitul « Marga », ce a fost activat cu acid clorhidric și cu acid acetic de diferite concen-

¹⁾ Valori determinate în prezența indicatorului roșu de metil (Tabela XXI).

trații, precum și cu bentonitul verzui dela Rugi, care a fost activat cu acid clorhidric și cu o soluție normală de clorură de potasiu.

Se vede din această tabelă că cu acidul clorhidric s'a obținut o activare foarte bună a celor trei pământuri. Cu acidul acetic s'a obținut numai o activare parțială și ceea

TABELA XXIII

Incercați prin care se arată legătura dintre puterea decolorantă a unui pământ și natura reactivului întrebunțat la activare

Nr. curenț	Natura și proveniența probei	Reactivul întrebunțat la activare	Concen- trația %	H· Mili- ech.	Unități Lovibond	
					orange	galben
1	Bentonit «Marga»	Acid clorhidric	10	37	0,0	0,0
2	» »	» acetic	30	—	0,5	,7
3	» »	» »	60	24	1,1	2,16
4	» »	» »	90	—	1,87	,18
5	verzui Rugi	» clorhidric	10	64,6	0,0	0,0
6	» » »	Clorură de potasiu	—	—	2,7	8,8
7	» « T » Dobrogea	normală	—	—	—	—
		Acid clorhidric apoi cu acetat de potasiu . . .	10	58,5	0,0	0,0
					0,27	1,0
Coloarea soluției de păcură în benzină					4,25	12,0

ce este curios este faptul că cu cât concentrația în acid a fost mai mare cu atât puterea decolorantă a pământului a fost mai redusă. Cu soluția de clorură de potasiu nu s'a obținut decât o activare și mai slabă față de aceea ce s'a obținut cu acidul acetic.

Influența ionilor de hidrogen adsorbiți de pământ asupra procesului de decolorare a soluțiunilor organice reiese foarte bine din încercarea făcută cu bentonitul «T» din Dobrogea (tabela XXIII). Acest pământ a fost activat mai întâi cu acid clorhidric (10%), cu care s'a obținut o activare foarte bună

a pământului, apoi s'a tratat cu o soluție de acetat de potasiu pentru a înlocui ionii de hidrogen prin cei de potasiu. Rezultatul a fost că pământul astfel tratat și-a pierdut din proprietățile sale decolorante (0,27 unități orange + 1,0 unități galben față de 0,0 unități orange + 0,0 unități galben în colorimetru Lovibond).

VII. SCHIMBĂRI PRODUSE IN COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PĂMÂNTURILOR PRIN ACTIVARE

Pentru a ne putea da seama de schimbările produse prin activare în compoziția chimică a pământurilor s'a făcut analiza chimică la două pământuri, mai întâi în stare naturală și apoi după activare. Am ales în acest scop bentonitul dela Rugi și steatitul din Dobrogea, care au dat rezultate bune la decolorare. Rezultatele sunt date în tabela XXIV.

TABE
Analiza chimică a două pământuri

Conținut în:	Bentonit dela	
	In stare naturală %	Activat %
Apă H ₂ O	16,45	10,5
Silice SiO ₂	59,83	73,9
Oxid de aluminiu Al ₂ O ₃	17,58	11,7
» » fer Fe ₂ O ₃	3,45	2,3
» » calciu CaO	1,92	c,38
» » magneziu MgO	0,45	0,22
» » mangan MnO	urme	0,15
Oxizi de alcali Na ₂ O + K ₂ O prin diferență până la 100%)	0,32	0,85
Total	100,00	100,00
Rap. $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ =	3,4	6,4



Analizele ne arată că prin activare s'a mărit cantitatea de silice (14%, respectiv 20%), în timp ce conținutul în apă a $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ descrește cu cca. 6%. Raportul este mai mic la pământurile neactivate decât la cele activate (cca. 3,5 față de 6,4—8,1). În soluție au trecut oxizii de aluminiu, de fer, de calciu și de magneziu, ceea ce rezultă și din analizele filtratelor obținute dela activarea a altor cinci pământuri decolorante (tabela XXV).

Rezultatele din această tabelă ne arată procentul în gr. din oxizii elementelor care prin activarea celor cinci pământuri au fost solubilizate și au trecut în filrate. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele din tabela precedentă și ele ne arată că în procesul activării cu acid clorhidric numai o mică parte din silice a fost solubilizată, în timp ce o bună parte din oxizii de aluminiu, fer, calciu și magneziu au trecut în filtrat, sub formă de cloruri. Astfel, în cazul bentonitului dela

LA XXIV

decolorante, înainte și după activare

Rugi (proba albă)	Steatit din Dobrogea		
	In stare naturală %	Activat %	Observații
Descrește cu 6%	22,48	15,66	Descrește cu 6,83%
Crește cu 14%	50,97	71,53	Crește cu 20,0%
	14,19	8,85	
	3,45	0,93	
	1,74	0,27	
	6,04	2,69	
	—	—	
	—	—	
	98,87	99,93	
	3,5	8,1	

5*



TABELA XXV

Analiza filtratelor obținute dela activarea cu acid clorhidric a cinci pământuri decolorante

Nr. crt.	Denumirea pământului. Proveniență	Conținut în:					
		SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	MnO %
1	Argilă activă. Valea Slătinic. Tufări	0,22	0,61	0,50	0,92	0,28	—
2	Bentonit «Marga». Tufări . .	0,22	10,60	3,02	1,47	0,28	—
3	» verzui. Rugi	0,42	9,80	1,40	1,47	0,56	—
4	Diatomit Fz. Filia, Brașov .	0,06	1,91	0,70	22,60	—	—
5	Tuf andezitic alterat M-șii Hăr- ghita	0,21	9,50	6,10	1,36	0,63	0,12

Rugi, de ex., dacă exprimăm rezultatele din tabela XXV în procente față de conținutul pământului brut în oxizii respective (tabela XVI), obținem următoarele valori:

SiO ₂	0,87%	a trecut în soluție
Al ₂ O ₃	51,5	»
Fe ₂ O ₃	43,0	»
CaO	92,0	»
MgO	51,5	»

Din datele obținute, pierderile suferite de pământurile decolorante românești la activare variază între 23 și 30%. În cazul diatomitelor ele sunt mai mici (11—18%). Aceste pierderi depind, bine înțeles, de natura pământului, de concentrația și de natura acidului întrebunțat la activare precum și de temperatura și durata de activare.

Prin îndepărțarea în mare parte a elementelor: aluminiu, fer, calciu și magneziu din pământ, în urma activării, este evident că edificiul structural al pământului a trebuit să suferă o importantă modificare; aşa de pildă, e probabil ca spațiul intramolecular să fie mărit și ca pământul să devie în consecință mai poros, cu o suprafață activă mai mare. (După O. ECKART (12), porozitatea unui pământ decolorant neactivat este de 57—59% și de 79—80% când este activat).



VIII. CONSIDERAȚIUNI TEORETICE ASUPRA FENOMENULUI DE DECOLORARE LA PĂMÂNTURI NATURALE ȘI ACTIVATE

Asupra procesului de decolorare a lichidelor organice cu ajutorul pământurilor activate sunt două păreri fundamentale: după unii acest proces ar fi de natură fizică, după alții de natură chimică.

In prima categorie cităm pe O. ECKART (12), care e de părere că acțiunea decolorantă a unui pământ este un fenomen de adsorbție, determinat de suprafața mare a pământului și de valențele secundare nesaturate a anumitor compoziții minerali. Ca urmare a activării, pământul devine mai poros, mai afânat, prezintând o suprafață mare de reacție. ECKART este de acord cu WILDI (33), care consideră pământurile decolorante ca niște adsorbanți, cu pori mari, capabili a adsorbi în deosebi coloizi.

Intre autori cari susțin că la baza acțiunii decolorante a pământurilor stă un fenomen chimic, menționăm pe E. ERDHEIM, pe profesorii K. ENDELL și U. HOFMANN și pe H. CARL-SOHN. După ERDHEIM (15), procesul decolorării unui ulei cu ajutorul pământurilor active e datorit unei reacții chimice, rezultând un lac, în care unul din compoziții este substanța colorată din produsul supus acțiunii pământului, iar celălalt este alcătuit din compuși de ai aluminiului, ferului sau calciului, ce se găsesc în pământ. ERDHEIM se sprijină în afirmațiile sale pe faptul că substanța colorantă din pământurile întrebuijtanțe nu poate fi extrasă în toate cazurile cu alcool. El atribue acest fapt existenții unui lac, insolubil în alcool, care a luat naștere în condițiunile arătate. Datele prezintate de ERDHEIM nu sunt însă destul de convingătoare pentru ca această supozиție să poată fi admisă ca atare.

HOFMANN și ENDELL (21) au arătat că pământurile decolorante active conțin ca mineral principal montmorillonit. După acești autori, aceste pământuri conțin la suprafață cri-stalelor de montmorillonit ioni schimbabili, în deosebi ioni de



hidrogen și aluminiu, și în mai mică cantitate ioni de calciu și magneziu. Din cauza prezenții ionilor de hidrogen, pământul are un caracter slab acid, care însă nu este datorit cumva prezenții unui rest de acid mineral cu care s'a făcut activarea, ci este propriu pământului activat. Pentru acest motiv HOFMANN și ENDELL atribue acest caracter prezenții în pământul activat a unui mineral cu proprietăți acide, pe care-l denumește «acid argilos» (Tonsäure), de altmintrele și determinarea de pH la pământurile activate a arătat că ele au un caracter slab acid.

Prin activare, hidroxidul de aluminiu ce se găsește în interiorul rețelelor cristalelor de montmorillonit, este disolvat în mare parte și fixat apoi parțial la suprafață, printr'un proces de schimb de baze, ca ion de aluminiu, alături de cel de hidrogen.

La pământurile brute raportul dintre ionii de hidrogen, aluminiu, calciu și magneziu este invers ca la pământurile activate; primele conțin mai mult ioni de calciu și magneziu. Prin înlocuirea treptată a ionilor de calciu și magneziu prin cei de hidrogen și aluminiu, cresc treptat și proprietățile decolorante ale pământului. Pentru acest motiv un ulei acid nu poate fi decolorat decât cu pământuri foarte active, la care capacitatea de schimb pentru ionii de hidrogen și de aluminiu este foarte mare.

Ca urmare a activării unui pământ, pe lângă eliminarea în bună parte a aluminiului, ferului, calciului și magneziului, are loc și o afânare a pământului, determinată de mărirea suprafeței și prin aceasta o mărire a capacității de reacțiune a ionilor de hidrogen și aluminiu legați de suprafață exterioară. Fenomenul de decolorare cu pământurile active este așa dar, după HOFMANN și ENDELL, legat de existența superficială a ionilor de hidrogen și aluminiu.

Bazat pe această teorie K. CARLOSOHN (6) a căutat să explică acțiunea decolorantă a pământurilor active asupra coloranților organici. El vede în această acțiune un fenomen fizico-chimic, prin formarea unor compuși complexi între constituenții activi, cu caracter slab acid (acid argilos) și coloranții organici, cu



caracter slab bazic, compuși ce sunt apoi fixați adsorptiv de pământ.

Faptul comportării diferite a aceluiași pământ decolorant față de diferiți coloranți organici și a comportării diferite a unora din pământurile active față de un același colorant, ca și faptul că regenerarea colorantului din pământul întrebuințat depinde de natura disolvantului întrebuințat, pot fi explicate după această teorie. Ea ne lămurește multe proprietăți ale pământurilor decolorante, în deosebi acțiunea lor asupra coloranților organici; în același timp ea ne poate servi de bază pentru unele aplicații practice a întrebuințării acestor pământuri în chimia calitativă organică, ca de pildă la separarea fracționată a unor substanțe organice dintr-o soluție sau la identificarea unui anumit disolvant organic, etc.

Din aceste teorii, expuse foarte pe scurt, se poate vedea că fenomenul decolorării lichidelor organice cu ajutorul pământurilor active este foarte complex. Este neîndoios că în acest fenomen avem de a face nu numai cu reacții de ordin fizic ci și cu reacții de ordin chimic.





Institutul Geologic al României

CONCLUZIUNI

Cercetările întreprinse în Laboratorul de Chimie din Institutul Geologic, cu rezultatele arătate în acest studiu, conduc la concluzia că în România există foarte multe pământuri, care, fie în stare naturală, fie după activare, posedă proprietăți decolorante remarcabile și pot fi întrebunțate cu folos atât în industria de petrol cât și în diferite alte industrii.

Printre pământurile care în stare naturală, se bucură de proprietăți decolorante remarcabile, fără însă a ajunge puterea decolorantă a celor mai bune pământuri active, sunt diatomitele (pământuri cu infuzorii) din M-ții Hărghita.

Cele mai bune pământuri decolorante ce pot fi obținute prin activare sunt cele din grupa bentonitelor și anume: pământurile dela Rugi și Tălmaciul (Transilvania), și Carali (Dobrogea), după care urmează pământurile dela Tufări (jud. Sibiu) și la urmă, dacă se întrebunțează cantități mai mari de pământ, cele dela Buru (jud. Turda), care este o rocă caolinizată, apoi bentonitul dela Bran (M-tele Balaban), argila activă dela Tufări și caolinitul dela Caliacra (Dobrogea).

Rezultatele cele mai bune au fost obținute cu pământurile activate cu acid clorhidric și uscate la 250°C. Încercările de decolorare făcute cu pământurile activate și saturate cu vapori de apă nu au condus la rezultate satisfăcătoare.

În încercările de rafinare a uleiurilor minerale, s-au obținut cele mai bune rezultate cu: bentonitele dela Rugi și dela Bran (M-tele Balaban), steatitul din Dobrogea, argila activă (Tufări) și diatomitul feruginos din Valea Oltului. Deosebit



de interesante sunt rezultatele obținute cu bentonitul dela Rugi și cu steatitul din Dobrogea, care în această întrebunțare sunt superioare pământului din comerț « Sondafin », recunoscut totuși ca un pământ cu însușiri decolorante de prim ordin.

In cazul rafinării uleiurilor vegetale, cele mai bune pământuri s-au dovedit a fi: bentonitul dela Bran (M-tele Balaban), tuful andezitic din M-ții Hărgita, apoi argila activă dela Vaduri (Bihor), steatitul (Dobrogea), caolinitul dela Aghireș și diatomitul din M-ții Hărgita.

Deshidratările parțiale a opt prezece probe de pământuri au arătat că unele pământuri decolorante românești, ca bentonitele dela Bran, Rugi și cel din Dobrogea, sunt de tipul pământurilor cu montmorillonit, iar altele ca argila activă dela Tufări, sunt de tipul pământurilor cu montmorillonit și caolinit. Mai bogate în caolinit sunt bentonitele dela Carali și caolinitul « S » dela Caliacra.

Din analiza chimică rezultă că cele mai bune pământuri decolorante sunt niște hidrosilicați cu un conținut apreciabil de oxid de magneziu și cu un conținut de peste 20% apă. Unele pământuri în stare naturală, ca argila activă dela Tufări diatomitele din regiunile Arad și Brașov sau caolinitul din Dobrogea au o reacție slab alcalină ($\text{pH} > 8$), pe când alte pământuri, ca steatitul din Dobrogea, bentonitul dela Rugi și Tufări, reacționează aproape neutral ($\text{pH } 7,0-7,3$).

Fenomenul de tixotropie nu-l prezintă pământurile românești decât într'un grad foarte redus. Singurul pământ la care s'a putut observa acest fenomen mai desvoltat este bentonitul dela Tălmaciu.

Cele mai bune pământuri decolorante în stare activată se caracterizează printr'un conținut mare de silice coloidă și prin valori mari ale constantelor T (capacitatea totală de schimb) și S (suma cationilor Ca, Mg, K și Na deplasabili), care în cazul bentonitului dela Bran și a steatitului din Dobrogea, în stare naturală, pot ajunge până la 100 de miliechivalenți.



La activare, pământurile românești suferă o pierdere, care variază între 23 și 30%. În cazul pământurilor argiloase și de 11—18% în cazul diatomitelor. Această pierdere depinde de natura pământului, de concentrația și de natura acidului, precum și de temperatură. Prin activare, prin faptul solubilizării a celei mai mari părți din oxizii de aluminiu, fer, calciu, și magneziu, pământul devine mai poros, căpătând o suprafață activă mai mare.

Încercările de regenerare făcute cu bentonitele dela Bran, Rugi și Tufări, ca și cu steatitul din Dobrogea, au arătat posibilitatea regenerării și întrebuințării repetitive a acestor pământuri, fără ca prin faptul regenerării pământurile să-și piardă prea mult din efectul lor decolorant, cu condiția ca regenerarea să fie făcută în bune condițuni și în primul rând ca temperatura să nu depășească 600°C.





Institutul Geologic al României

ANEXA

Inainte de a încheia acest studiu, ni s-au trimis de către Soc. Steaua Română opt probe de bentonite din jud. Prahova și de către d-l ing. M. SOCOLESCU alte opt probe de pământuri din jud. Arad, pentru a li se cerceta puterea lor decolorantă.

Rezultatele foarte interesante la care am ajuns în cercetarea acestor pământuri m'au determinat a le publica în această lucrare. Ele se găsesc înscrise în tabela XXVI și tabela XXVII. Din examinarea acestor tabele se desprind următoarele observații generale:

1. Pământurile din jud. Arad, în stare neactivată, decolorizează mai bine decât cele din jud. Prahova.

2. Cele mai bune pământuri s-au arătat a fi: argila dela Păișeni din jud. Arad (proba Nr. 4); bentonitele: « Plaiul Livadea (proba Nr. 9) și « Valea Măluroasa » (probele Nr. 15 și 16), toate trei din jud. Prahova, care la un raport de 8 pământ la 1 păcură, au decolorat complet soluția mai concentrată de păcură în benzină (1,7%). Acestea, le urmează, în ordinea de clasificare, pământurile: argilă-diatomit și argilă verde dela Cama din jud. Arad (probele Nr. 5 și 8) și bentonitele din straturile *a* și *b* din Valea Lupei din jud. Prahova (probele Nr. 13 și 14), care la același raport pământ: păcură, decolorează complet soluția mai puțin concentrată de 0,25% păcură în benzină.

La raportul mai mic de 6: 1 între pământ și păcură, soluția de 1,7% păcură în benzină este decolorată numai de argila dela Păișeni (proba Nr. 4), așa că acest pământ stă în fruntea clasamentului.



3. Comparând bentonitele din jud. Prahova cu argilele și argilele-diatomite din jud. Arad, se observă că puterea decolorantă la bentonite scade mai brusc cu micșorarea cantităților de pământ, decât în cazul celorlalte pământuri, astfel că la primele, efectul decolorării pentru cantități mai mici de pământ este mai pronunțat, dar se egalează pentru cantități mai mari de pământ.

4. Comparând tabela XXVII cu tabela V, observăm că pentru cantități mai mici de pământ (raportul pământ: păcură = 6: 1), acțiunea decolorantă a celor mai bune pământuri, indicate la

TABELA
Acțiunea decolorantă a cîtorva pământuri din jud. Arad și Prahova, ne funcție de raportul dintre cantitățile de pământ și păcură. Col. Lovibond,

Nr. curent	Natura probei	Proveniența	Raport	
			16 : 1	
			Proba neactivată	
			U n i	
			orange	galben
1	Argilă albă	Minişel, jud. Arad	0,0	0,5
2	» cenușie	» » »	0,4	0,6
3	»	Valea Mutului, Tăuț	0,85	1,85
4	»	Păișeni, jud. Arad	1,1	2,1
5	» diatomit	Camna, jud. Arad	0,27	0,43
6	» »	Bârzovita, jud. Arad	0,1	0,5
7	» rubanată	Camna, jud. Arad	0,0	0,6
8	» verde	» » »	0,0	0,5
9	Bentonit	Plaiul Livadea Aluniș (Prahova)	0,85	1,35
10	Bentonit (138 a) . . .	Prăjani (Prahova)	0,85	1,85
11	» (138 b)	» »	0,3	0,4
12	»	Valea Dobrei, Livadea	1,1	2,6
13	» Str. a	Valea Lupei (Prahova)	2,45	6,55
14	» Str. b	» » »	2,45	7,35
15	» Str. Pb.	Valea Măluroasa (Brebu)	0,27	0,23
16	» Str. V.	» » »	2,15	6,65



punctul 2, se apropie de aceea a Sondafinului. Argila dela Păișeni este însă superioară, întrucât soluția de 1,7% păcură în benzinhă este decolorantă complet pentru raportul pământ: păcură 6 : 1, pe când în cazul Sondafinului nămai pentru raportul = 8 : 1.

5. In concluzie, reiese din tabelele XXVI—XXVII, că în județele Arad și Prahova se găsesc pământuri, de natură bentonitelor sau a argilelor și a argilelor-diatomite, care pot fi activate, rezultând pământuri active ce se clasează printre cele mai bune pământuri active din țară.

XXVI

activate și activate, asupra unei soluții de 0,25% păcură în benzinhă, în cuveta 1/4". Coloarea soluției: 3,25 unități orange + 13,95 unități galbene

tul între cantitățile de pământ și păcură										
16 : 1		16 : 1		8 : 1		4 : 1		2 : 1		
Proba activată și încălzită la:					Proba activată și încălzită la 200°					
100°		250°								
tăți în colorimetru Lovibond										
orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	orange	galben	galben
0,3	1,0	0,0	0,5	0,27	0,93	0,5	1,7	1,6	3,9	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,27	0,23	0,27	0,73	0,55	0,95	
0,0	0,5	0,0	0,0	0,3	0,7	0,5	1,7	—	—	
0,85	1,85	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,9	1,1	2,1	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,27	0,8	—	—	
0,0	0,5	0,3	0,7	0,27	0,73	0,3	1,2	—	—	
0,0	0,5	0,0	0,0	0,1	0,1	0,27	0,73	1,1	2,1	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,13	0,7	1,35	1,85	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,82	1,18	1,4	2,6	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,27	0,43	—	—	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,82	0,6	1,8	1,4	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,27	0,23	0,77	1,43	1,6	4,4	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,82	1,38	1,87	3,8	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,07	1,4	1,87	3,73	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,27	0,73	0,85	1,85	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,6	1,1	



TABELA XXVII

Acțiunea decolorantă a cătorva pământuri din județ Arad și Prahova, activată și încălzită timp de 2 ore la temp. de 250°, astăpătră unei soluții de 1,7% păcură în benzindă, în funcție de raportul dintre cantitățile de păcură și păcură. Col. Lovibond, cuveta 1/4". Coloarea soluției: 42 unități orange și 138 unități galbene

Nr. curent	Natura probei	Proveniența	Raportul între cantitățile de pământ și păcură				Unități în colorimetru Lovibond			
			Unități în colorimetru Lovibond				orange	galben	orange	galben
			8 : 1	6 : 1	4 : 1	3 : 1				
1	Argilă albă.	Minişel, jud. Arad	1,1	5,4	1,1	7,9	1,37	3,63	5,35	22,65
	* ceruse	"	9,3	0,7	0,3	1,2	9,3	2,4	0,3	2,93
3	"	Valea Murului, Tău;	0,55	1,05	0,55	2,7	0,55	4,45	6,1	16,9
4	"	Păleşeni, jud. Arad	0,0	0,0	0,0	0,0	1,37	3,63	4,05	11,0
5	diatomit	Camna, jud. Arad	0,27	0,23	0,3	1,5	0,55	2,23	2,95	11,25
6	"	Barzovita, jud. Arad	0,55	2,65	0,6	3,1	1,1	7,9	17,85	
7	rubană	Camna, jud. Arad	0,3	0,9	0,3	1,9	0,57	3,13	1,1	4,4
8	verde	"	0,27	0,23	0,3	0,2	0,3	1,2	0,3	3,4
9	Bentonit	Plaiul Livadea, Aluniș (Prahova)	0,0	0,0	0,3	0,7	4,75	8,45	10,0	18,5
10	(138 a)	"	0,3	0,9	0,5	1,0	3,2	12,8	10,4	19,6
11	(138 b)	Prăjani (Prahova)	0,3	1,0	1,9	3,1	7,7	16,2	17,2	85,8
12	"	Valea Dobrei, Livada	0,3	1,2	0,5	3,2	4,5	11,8	10,8	28,0
13	Str. a.	" Lupej (Prahova)	2,0	1,2	6,3	16,6	20,4	75,8	intens colorat	
14	Str. b.	"	0,27	0,23	0,5	1,0	4,25	6,25	"	
15	Str. Pb.	Măluroasa (Brezbu)	0,0	0,0	0,27	0,73	0,85	2,65	5,0	18,0
16	Str. V.	"	0,0	0,0	0,1	0,4	0,3	0,7	2,45	5,25



STUDIUM
ÜBER RUMÄNISCHE BLEICHERDEN
(ZUSAMMENFASSUNG)
VON
Ing. ELISA C. ZAMFIRESCU

I. TEIL

In diesem Teil wird das Adsorptions-und Bleichvermögen verschiedener Bleicherden (Tone, Diatomite, Bentonite, Kaoline, Steatit, Andesittuff und verschiedene andere verwitterte Gesteine) untersucht, und zwar ihr Verhalten folgenden gefärbten Lösungen gegenüber:

1. Einer Zentinormallösung von Jod.
 2. Einer Sudanrotlösung in Benzol.
 3. Lösungen von 0,25% und 1,7% Heizöl in Benzin.
- Gleichzeitig wurde verfolgt:
1. Die Raffinierung von Mineral-und Vegetalölen.
 2. Die Regenerierung der Bleicherden.

Die Adsorptionsversuche mit einer 1/100 N-Jodlösung (Tabelle I) wurden sowohl an natürlichen als auch an aktivierten und auf verschiedene Temperaturen erhitzten Bleicherden durchgeführt.

Die besten Ergebnisse wurden mit dem Diatomit Filia 2 in natürlichem Zustand, nach zweistündigem Glühen bei 120°C erzielt.



Die Adsorptionsversuche mit einer Lösung von Sudanrot in Benzol (Tabelle II) zeigten, dass die Bleicherden aus der Umgebung von Tufări und Rugi (Proben No. 2, 9 und 14) die grösste Adsorptionsfähigkeit, diesem Reaktiv gegenüber, aufweisen.

Die Versuche wurden auch an aktivierte Bleicherden durchgeführt.

Die Bleichversuche mittels einer Lösung von Heizöl in Benzin in der Konzentration 0,25% wurden sowohl mit Bleicherden in natürlichem Zustand, eventuell nach Erhitzen auf einer bestimmten Temperatur (Tabelle III), als auch mit aktivierte Bleicherden (Tabelle IV) angestellt.

Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, dass unter den natürlichen Bleicherden — eventuell nach Erhitzen auf 250° — nur die Diatomite als bleichende Medien in Betracht gezogen werden können.

Ein Vergleich der Tabelle III mit Tabelle IV zeigt den grossartigen Erfolg der Aktivierung der Bleicherden. Die Aktivierungen wurden mit Schwefelsäure (22° Bé) oder mit verdünnter Salzsäure (1 Teil HCl der Dichte 1,19 mit 3—5 Teilen Wasser) durchgeführt und zwar durch sechsstündiges Kochen.

Nach der Aktivierung wurden die Bleicherden 2 Stunden lang bei Temperaturen zwischen 100 und 600°C getrocknet. Aus den erhaltenen Ergebnissen sieht man, dass jede Bleicherde ihre eigene charakteristische Temperatur hat, bis zu der sie erhitzt werden muss, um ihr maximales Bleichvermögen zu erlangen. Bei den meisten Bleicherden zeigte sich die Temperatur von 250°C als die beste Erhitzungstemperatur. Die mit verdünnter Essigsäure oder mit verschiedenen Salzen, wie Ammoniumchlorid oder Kaliumchlorid angestellten Aktivierungsversuche ergaben keine zufriedenstellenden Resultate.

Ebenso führten die Bleichversuche mit aktivierte Bleicherden, die längere Zeit in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre belassen wurden, zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen.



Auf die Diatomite hat die Aktivierung nur einen sehr geringen Einfluss.

Die besten aktivierten Bleicherden gehen aus bestimmten Tonen hervor, die in ihrem natürlichen Zustand nur ein sehr geringes Bleichvermögen aufweisen.

In unseren Versuchen haben wir die Menge der Bleicherde im Verhältnis zum Heizöl in Benzinslösung von 1:1 bis 15:1 (Tabelle V) geändert. Bezüglich des Bleichvermögens der Bleicherden bei diesen Lösungen, wurde eine Klassifikation versucht, die in Tabelle VI wiedergegeben wird. Aus der Reihe der untersuchten Bleicherden ergab der Bentonit von Tălmaciu, der im Verhältnis 5:1 die Heizöllösung vollkommen entfärbt die besten Resultate. Es folgen dann die Bentonite von Carali, Rugi und Tufări, sowie der Steatit aus der Dobrogea.

Mit Hilfe der Daten aus Tabelle V wurden die Diagramme im Graphik No. 1. entworfen.

Das sehr niedrige Bleichvermögen einiger Bleicherden haben wir durch mechanisches Waschen zu steigern versucht in der Annahme, dass die feinsten Teilchen die aktivsten sein müssen. Die Ergebnisse, die wir an einem kaolinisierten Gestein von Buru, Bezirk Turda, erhielten, haben unsere Annahme bestätigt. In Tabelle VII bringen wir die Ergebnisse, die wir mit 1 g Bleicherde in 25 cm³ 0,5%-iger Lösung von Heizöl in Benzin erhielten.

Mit verschiedenen aktivierten Bleicherden wurden Raffinationsversuche an zwei Mineralölen verschiedener Viskosität und an zwei Pflanzenölen (Raps und Sonnenblume) ange stellt.

Die Mineralölversuche wurden sowohl an Lösungen dieser Öle in Benzin (50%), (Tabelle VIII und IX), als auch an den Ölen direkt durchgeführt (Tabelle X). Bei diesen Versuchen ergaben die Bentonite von Rugi und Bran (Muntele Balaban), der Steatit aus der Dobrogea, der aktive Ton von Tufări und ein eisenhältiger Diatomit aus dem Olt-Tal die besten Resultate. Besonders interessant sind die Ergebnisse, die mit dem

Bentonit von Rugi und mit dem Steatit aus der Dobrogea erhalten wurden, da beide für dieses Verfahren der im Handel erhältlichen Bleicherde « Sondafin », die als erstklassiges Erzeugnis bekannt ist, überlegen sind.

Bei der Raffinierung von Pflanzenölen erwiesen sich als die besten Bleicherden: der Bentonit von Bran, der Andesittuff aus der Hărghita, dann der aktive Ton von Vaduri (Bihor), der Steatit aus der Dobrogea, der Kaolinit von Aghires und der Diatomit aus der Hărghita. Bei diesen Versuchen wurden die Pflanzenöle direkt mit der Bleicherde behandelt.

Mit den besten Bleicherden wurden Regenerationsversuche durch dreistündiges Glühen im elektrischen Ofen bei 600°C angestellt. Die Temperatur wurde auf Grund einiger Versuche (Tabelle XV) festgestellt, die gezeigt hatten, dass die Bleicherden bis zu dieser Temperatur erhitzt werden können, ohne ihr Bleichvermögen einzubüßen. Die Bleicherden wurden zehnmal regeneriert. Die Raffinationsversuche wurden mit einer 5%-igen Lösung von Heizöl in Benzin sowie auch mit Mineralölen angestellt (Tabelle XIV). Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Bleichwirkung der regenerierten Erden von der Natur der Bleicherde, den Bedingungen unter welchen die Regeneration erfolgte, sowie von den Medien, die der Bleichung unterworfen werden, abhängt. In jedem einzelnen Falle muss die optimale Temperatur für die Regeneration experimentell festgestellt werden, damit die Bleichung den grösstmöglichen gewünschten Erfolg aufweist.

II. TEIL

In diesem Teil wurden die Erscheinungen, die mit der durch die Bleicherden erzielten Entfärbung in Zusammenhang stehen, untersucht und zwar:

1. Chemische Analyse;
2. Bestimmung der kolloiden Kieselsäure;
3. pH-Bestimmungen;



4. Untersuchungen über Thixotropie;
5. Teilweise Deshydrierungen;
6. Bestimmungen der Gesamtaustauschfähigkeit (T) und der Basenaustauschfähigkeit (S).
7. Die durch die Aktivierung eingetretenen Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Bleicherden.
8. Theoretische Erwägungen über den Bleichprozess.

Die Ergebnisse der chemischen Analysen einiger Bleicherden (5 Bentonite und je eine Probe von Kaolin, Steatit, Andesittuff und Ton) sind in Tabelle XVI angeführt. Zum Vergleich wird auch die Analyse des Montmorillonites von Unterrüpsroth, eines Bentonites aus Florida und einer Bleicherde aus Bayern wiedergegeben. Die chemische Analyse allein reicht nicht aus, um die Grundursachen, die die Bleichung bewirken, aufzuklären.

Die kolloide Kieselsäure wurde an neun aktivierte und nicht aktivierte Bleicherden nach der Methode van Bemmelen bestimmt (Tabelle XVIII). Aus den erhaltenen Ergebnissen kann man den Schluss ziehen, dass die bleichenden Eigenschaften der Bleicherden im allgemeinen bis zu einem gewissen Grad von ihrem Gehalt an kolloider Kieselsäure abhängen.

pH-Bestimmungen wurden an 21 Proben in Wasser-Suspension durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle XIX. Der aktivierte Ton von Tufări, das Kaolin aus der Dobrogea und einige Diatomite haben eine ausgesprochen alkalische Reaktion ($\text{pH} = 8,3\text{---}9,5$), während andere, wie der Steatit aus der Dobrogea, der Bentonit von Rugi und Tufări fast neutral reagieren ($\text{pH} = 7,0\text{---}7,3$).

An acht rumänischen Bleicherden wurden die Erscheinungen der Thixotropie im Vergleich mit dem Bentonit aus Bayern und zwei italienischen Bentoniten verfolgt (Tabelle XX). Die höchste Thixotropie zeigt der Bentonit aus Bayern, unter den rumänischen Bentoniten jener von Tălmaciul. Die rumänischen Bentonite weisen denselben Grad von Thixotropie auf, wie der italienische Bentonit von den Pontischen Inseln.



Da der Wassergehalt der Bleicherden einen wichtigen Einfluss auf das Bleichvermögen zu haben scheint, wurde die partielle Entwässerung bei 18 Bleicherdeproben untersucht, indem der in den Proben verbliebene Wassergehalt nach 2—3 stündigem Erhitzen im elektrischen Ofen bei Temperaturen zwischen 100 und 800°C bestimmt wurde. (Tabelle XVIII). Mit den erhaltenen Werten wurden die Diagramme im Graphik No. 2. entworfen. Zum Vergleich wurden auch die Deshydratationskurven des Montmorillonites und des Kaolins von Aghireş angegeben. Der Verlauf der Deshydratationskurven zeigt, dass einige rumänische Bleicherden, wie der Bentonit von Bran, Rugi und Dobrogea dem Montmorillonit-Typus angehören, während andere, wie der aktive Ton von Tufări, der Bentonit « Marga » und der Steatit aus der Dobrogea dem Typus Montmorillonit und Kaolinit zugerechnet werden müssen. Als stark kaolinhaltig muss der Bentonit von Carali und der Kaolinit « S » von Caliacra angesehen werden. Die beiden letzten Diagramme zeigen die Veränderungen der Deshydratationskurve bei einigen Bleicherden nach ihrer Aktivierung. Es kann festgestellt werden, dass das Konstitutionswasser im Allgemeinen bei den aktivierten Bleicherden schwerer als bei den nichtaktivierten eliminiert wird. Nach Prof. DE LAPPARENT besteht der Unterschied zwischen den Bleicherden mit Kaolinit, die ein geringes Bleichvermögen aufweisen, und jenen mit Montmorillonit, die sehr stark aktivierbar sind, in der Verschiedenheit ihrer kristallinen Gitterstruktur. Beim Kaolinit sind die Si-Atome am die O-Atome gebunden, während sie beim Montmorillonit an die OH-Gruppen gebunden erscheinen. Die Möglichkeit der Aktivierung der Bleicherden vom Montmorillonit-Typus ist nach Prof. DE LAPPARENT auf die intime Verbindung der OH-Gruppen, bezw. eines Teiles des Konstitutionswassers, mit den Si-Atomen zurückzuführen.

Zwecks Erforschung der Gitterstruktur der Bleicherden wurden von HOFMANN, ENDELL und WILM interessante röntgenographische Studien über Tone angestellt, wobei auch der rumänische Bentonit von Tomeşti untersucht wurde. Sie konn-



ten zeigen, das dieser Bentonit Christobalit und Montmorillonit enthält. Diese Studien zeigen die innige Verbindung, die zwischen der lamellaren Gitterstruktur der Bleicherden mit Montmorillonit und der Erscheinung der Quellung besteht, sowie die grossen Werte der Konstante T (Gesamtaustauschfähigkeit) und S (die Summe der austauschfähigen Kationen Ca, Mg, K und Na).

Die Bestimmung dieser beiden Konstanten, die das Adsorptionsvermögen einer Bleicherde charakterisieren, wurde an 34 Proben von aktivierten und nichtaktivierten Bleicherden vorgenommen. Die angewendete Methode war diejenige der wiederholten Auszüge mit Ammoniumazetat. Im Filtrat wurden die austauschfähigen Basen (S) nach W. RICE bestimmt. Die Differenz T—S stellt in Milliäquivalenten die ausgetauschten Wasserstoffionen aus 100 g Bleicherde dar. Sie wurde auch direkt durch Behandlung der Bleicherde mit einer neutralen Lösung von Kaliumazetat bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle XXI; es ergibt sich dabei, dass die Werte für T und S bei einigen natürlichen Bleicherden, wie beim Bentonit von Bran und beim Steatit aus der Dobrogea zwischen 89 und 103 Milliäquivalenten liegen.

Um die durch die Aktivierung hervorgerufenen Veränderungen festzustellen, wurde der Bentonit von Rugi und der Steatit aus der Dobrogea vor und nach der Aktivierung analysiert (Tabelle XXI). Es wurden auch die Filtrate von 5 Bleicherdeproben, die durch Salzsäure aktiviert worden waren, analysiert (Tabelle XXV). Das Inlösungsgehen des Calciums und Magnesiums, und z. T. auch des Eisens und des Aluminiums, hat wahrscheinlich die Intramolekularräume vergrössert, was eine grössere Porosität der Bleicherde, und als Folge davon, eine grössere Adsorptionsoberfläche bewirkte.

Über den Bleichprozess gibt es zwei grundsätzliche Meinungen. Einigen Autoren, wie ECKART und WILDI zufolge, ist der Prozess physikalischer, nach ERDHEIM, ENDELL und HOFMANN jedoch chemischer Natur. Nach ERDHEIM ist die Bleichung auf die chemische Reaktion zwischen der ge-



färbten Substanz und den Aluminium-Eisen-oder Calciumverbindungen der Bleicherde zurückzuführen, indem ein gefärbter Lack gebildet wird. Nach HOFMANN und ENDELL ist der Bleichungsvorgang an die Existenz von an der Oberfläche der Bleicherden gebundene Aluminium-und Wasserstoffionen, die aus der durch den Aktivierungsprozess gebildeten Tonsäure hervorgehen, zurückzuführen.

CARLSOHN hält die Bleichung für einen physikalisch — chemischen Vorgang, wobei gewisse komplexe Verbindungen zwischen Tonsäure und organischen Farbstoffen gebildet werden, die dann adsorptiv von der Bleicherde festgehalten werden.

A N H A N G

Vor der Drucklegung dieser Arbeit wurden uns von der Gesellschaft « Steaua Română » acht Bentonitproben aus dem Bezirk Prahova und von Herrn Ing. M. SOCOLESCU weitere acht Ton-und Diatomitproben aus dem Bezirk Arad zwecks Bestimmung des Bleichvermögens eingesendet.

Die sehr interessanten Ergebnisse dieser Bestimmungen finden sich in Tabelle XXVI und XXVII.

Die besten Ergebnisse lieferten: der Ton von Păișeni, Bezirk Arad (Probe No. 4) sowie die Bentonite von Plaiul Livadea (Probe No. 9) und Valea Măluroasa (Probe No. 15 und 16), alle drei aus dem Bezirk Prahova. Das Bleichvermögen dieser Erden nähert sich, bei einem Mischungsverhältnis Ton : Heizöl = 6 : 1, demjenigen des Sondafins, mit Ausnahme des Tones von Păișeni, welcher auch in diesem Mischungsverhältnis das Bleichvermögen des Sondafins übertrifft.

Ein Vergleich der Bentonite aus dem Bezirk Prahova mit den Tonen und Diatomiten des Bezirkes Arad zeigt, dass das Bleichvermögen der Bentonite mit der Verringerung der Menge an Bleicherde plötzlicher abnimmt als dasjenige der Tone und



Diatomite. Infolgedessen ist bei den ersteren die Bleichwirkung bei kleinen Mengen von Bleicherde ausgesprochener. Bei grösseren Mengen von Bleicherde ist die Wirkung jedoch bei beiden Gruppen dieselbe.

Als Schlussfolgerung geht aus Tabelle XXVI und XXVII hervor, dass im Bezirk Prahova Bentonite und im Bezirk Arad Tone und Diatomite vorkommen, die in aktiviertem Zustand mit zu den besten rumänischen Bleicherden gehören.





Institutul Geologic al României

BIBLIOGRAFIE

1. L. C. ALEXANIAN. Terres décolorantes naturelles et activées. *Ann. Off. Comb. liq.* (1935), p. 1097.
2. — Identification des terres décolorantes naturelles d'après leur mode de déshidratation. *Ann. Off. Nat. Comb. liq.* (1936), p. 471.
3. V. ALLEN. Petrography and Origin of Fuller's Earth. Southeastern Missouri. *Economic Geology*. Vol. XXIX (1934), Nr. 6.
4. V. M. BLAGODOROV. Die Bewertung der in der russischen Erdöl-industrie verwendeten Bleicherden. *Ztschrft. Petroleum* (1936), Nr. 36, p. 2.
5. H. CARLOSOHN. Über das chemische Verhalten von Bleicherden zur Chemie des Tones. *Ztschrft. f. angew. Chem.* (1938), p. 699.
6. — Über spezifische Reaktionen zwischen Farbstoffen und Ton-substanzen *Ztschrft. f. angew. Chem.* (1939), p. 512.
7. — Über Austauschvorgänge an Tonsubstanzen. *Ztschrft. f. angew. Chem.* (1939), p. 580.
8. N. CERNESCU. Determinarea capacitatejii de schimb și a cationilor schimbabili la sol. *Inst. Geol. Rom. Studii Techn. și Econ. Seria C. Știința solului*. Nr. 5, p. 35—43 (1939).
9. DAMMER-TIETZE. Die nutzbaren Mineralien (1928), Bd. II, p. 455-466
10. DITTLER E. u. F. KIRNBAUER. Das Bentonitvorkommen von Tomești in Rumänien. *Ztschrft. f. prakt. Geol.* (1933), Heft 8, p. 121—136.
11. DOELTER. Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, Heft 2, p. 138 (1917) și Bd. IV, Heft 3, p. 1026 (1930).
12. O. ECKART. Die Aktivierung der rohen Bleicherde. *Ztschrft. f. angew. Chemie* (1934), p. 821.
13. W. VON ENGELHARDT. Über silikatische Tonminerale. *Fortschritte der Mineral. Kristall. u. Petrographie* (1937).
14. E. ERDHEIM. Über das Entfärbungsvermögen einiger Entfärbungsmittel insbesondere einiger Bleicherden. *Ztschrft. Petroleum* (1936), Nr. 11.
15. — Über die Ursache der bleichenden Wirkung der Bleicherden. *Ztschrft. Petroleum* (1935), Nr. 16, 29 și 44.



16. — Über die Wirkung der Bleicherden verschiedener Medien. *Ztschrft. Petroleum* (1936), Nr. 19.
17. — Über die Bleichkraft einiger Bleicherden. *Ztschrft. Petroleum* (1936), Nr. 40.
18. M. GUÉDRAS. Etude sur la bentonite. *La Revue de Fonderie Moderne* (1937), Décembre.
19. GREUGG. Über die seifige Erde von Gaura in Siebenbürgen. *Verhandlungen der Geologischen Staatsanstalt Wien* (1920), Nr. 10 si 11, p. 170—183.
20. U. HOFMANN, K. ENDELL und D. WILM. Röntgenographische und Kolloidchemische Untersuchung über Ton. *Ztschrft. f. angew. Chem.* 1934, p. 539.
21. U. HOFMANN, K. ENDELL. Mitteilung über die Aktivierung der rohen Bleicherde. *Ztschrft. f. angew. Ch.* (1935), p. 187.
22. U. HOFMANN u. JO. ENDELL. Die Abhängigkeit des Kationaustausches und der Quellung bei Montmorillonit von der Vorwärmung. *Beihefte zu der Ztschrft. d. Vereins Deutscher Chemiker.* Nr. 35 (1939).
23. R. H. HUBBELL and R. P. FERGUSSON. Bauxite as an Adsorbent for Percolation Filtration. *Refiner and Natural Gasoline Manufacturer* (1938), March p. 104 si Nov. p. 541.
24. O. KAUSCH. Das Kiesel säureg el und die Bleicherden (1927). Verlag Julius Springer. Berlin.
25. F. KRCZIL. Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung. *Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträge* (1938). Heft 41. Verlag F. Enke. Stuttgart.
26. — Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe (1931). Akad. Verlagsgesellsch., Berlin.
27. BÉLA LACH. Le « Tonsil ». Tonwerk — Moosburg a. Isar (1913).
28. J. DE LAPPRÉNT. Structure et origine des terres naturelles susceptibles d'être utilisées pour la décoloration des huiles minérales. *II-ème Congrès Mondial du Pétrole.* Paris. Juin, 1937.
29. — Caractères minéralogiques des smectites. *Ann. Off. Nat. Comb. liq.* (1936), p. 864.
30. SCHÖNFELD. Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte. Bd. II.
31. H. STREMME. Wasserhaltige Silikate. Mineralchemie, vol. II, p. 30 (1926).
32. — Neuere Untersuchungen über die aktivierte Bleicherden. *Ztschrft. Petroleum* (1935), Nr. 20, p. 3.
33. WILDI. Untersuchungen über Entfärbung und Entschwefelung von Mineraloelen durch Silica-Gel und Bleicherden. *Dissertation,* Zürich (1929).



INDICATOR DE TABELE

Pag.

I. Capacitatea de adsorbție a pământurilor față de o soluție centinormală de iod	8
II. Capacitatea de adsorbție a câtorva pământuri și roci față de o soluție de 0,1% roș de Sudan în benzen	10
III. Încercări de decolorare cu roci și pământuri în stare naturală a unei soluții de 0,25% păcură în benzină	12
IV. Încercări de decolorare cu roci și pământuri active a unei soluții de 0,25% păcură în benzină	18
V. Acțiunea decolorantă a câtorva pământuri asupra unei soluții de 1,7% păcură în benzină în funcție de raportul dintre cantitățile de pământ și păcură	20
VI. Clasificația pământurilor în raport cu gradul de decolorare a soluției de păcură în benzină	22
VII. Rezultatul analizei mecanice a rocii alterate dela Buru (jud. Turda)	24
VIII. Încercări de rafinare a unei soluții de 50% ulei mineral I (Viscoz. = 8,5° Engler la 20°C) în benzină cu diferite pământuri activate	26
IX. Încercări de rafinare a unei soluții de 50% ulei mineral II (Viscoz. = 7,2° Engler la 50°C) în benzină cu diferite pământuri activate	27
X. Încercări de rafinare directă a uleiurilor minerale I și II cu pământuri activate	30
XI. Încercări de rafinare a uleiului de rapiță cu diferite pământuri naturale și activate	32
XII. Încercări de rafinare a uleiului de floarea soarelui cu diferite pământuri naturale și activate	34
XIII. Acțiunea pământurilor regenerate asupra unei soluții de 5% păcură în benzină	36
XIV. Acțiunea pământurilor regenerate asupra uleiurilor minerale	37
XV. Efectul calcinării pământurilor la 600°C asupra puterii lor decolorante	39



	Pag.
XVI. Analiza chimică a câtorva pământuri decolorante din țară și străinătate	42
XVII. Determinări de silice coloidă la câteva pământuri decolorante	44
XVIII. Constanta pH la câteva pământuri decolorante naturale și active	46
XIX. Fenomenul de tixotropie urmărit la pământuri decolorante românești în comparație cu alte trei probe străine .	49
XX. Conținutul în apă al câtorva pământuri din țară prin efectul încălzirii între 100° și 800°C	50
XXI. Capacitatea totală de schimb (T), bazele schimbabile (S) și ionii de hidrogen deplasabili (H^+) la o serie de roci și pământuri decolorante din țară	60
XXII. Limitele între care variază constantele T , S și H^+ pe categorii de roci	62
XXIII. Încercări prin care se arată legătura dintre puterea decolorantă a unui pământ și natura reactivului întrebunțat la activare	65
XXIV. Analiza chimică a două pământuri decolorante, înainte și după activare	66
XXV. Analiza filtratelor obținute dela activarea cu acid chlorhidric a cinci pământuri decolorante	68
XXVI. Acțiunea decolorantă a câtorva pământuri din jud. Arad și Prahova, neactive și active, asupra unei soluții de 0,25% păcură în benzină, în funcție de raportul dintre cantitățile de pământ și păcură.	78
XXVII. Acțiunea decolorantă a câtorva pământuri din jud. Arad și Prahova, active și încălzite timp de 2 ore la temp. 250°, asupra unei soluții de 1,7% păcură în benzină, în funcție de raportul dintre cantitățile de pământ și păcură.	80

CUPRINSUL

Pag.

Introducere	3
-----------------------	---

PARTEA I-a

I. Capacitatea de adsorbție a pământurilor față de o soluție centinormală de iod	7
II. Capacitatea de adsorbție a câtorva roci și pământuri față de o soluție de 0,1% roșu de Sudan în benzen	9
III. Acțiunea pământurilor în stare naturală asupra unei soluții de 0,25% păcură în benzină	11
IV. Acțiunea pământurilor în stare activată asupra a două soluții de păcură în benzină, de concentrațiile 0,25% și 1,7% .	16
V. Încercări de rafinare a uleiurilor minerale cu pământuri activate	25
1. Încercări de rafinare a soluțiunilor de uleiuri în benzină .	25
2. Încercări de rafinare directă a uleiurilor minerale cu pământuri activate	29
VI. Încercări de rafinare a uleiurilor vegetale cu pământuri naturale și activate.	31
VII. Regenerarea pământurilor	35

PARTEA II-a

I. Analiza chimică a câtorva pământuri decolorante românești și străine	41
II. Determinări de silice coloidă la câteva pământuri decolorante naturale și activate	43
III. Determinări de pH la câteva pământuri decolorante naturale și activate	45
IV. Fenomenul de tixotropie	47
V. Deshidratări parțiale	50



	Pag.
VI. Determinarea capacitatei totale de schimb (T), a bazelor schimbabile (S) și a ionilor de hidrogen deplasabil (H^+)	58
VII. Schimbări produse în compoziția chimică a pământurilor prin activare	66
VIII. Considerații teoretice asupra fenomenului de decolorare la pământuri naturale și activate	69
Concluzii	73
Anexă	77
<i>Studium über rumänische Bleicherden (Zusammenfassung)</i>	81
Bibliografie	91
Indicator de tabele	93



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

- E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țărei din regiunea Moreni. Vol. XIII, fasc. 1.
- E. CASIMIR et Melle A. POPESCU. Contributions à la détermination de l'eau dans les charbons. Vol. XIII, fasc. 2.
- E. CASIMIR. Studiul țărei din regiunea Gura Ocnei, Vol. XIII, fasc. 3.
- E. CASIMIR. Observații asupra determinării asfaltului în rocele bituminoase. Vol. XIII, fasc. 4.
- Analize de țărei și produse petroliifere executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 5.
- Analize de cărbuni executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 6.
- N. METTA. Studiu asupra conținutului metalifer al minereurilor provenite din exploatare Statului și al mijloacelor optime de extracție. Vol. XIII, fasc. 7.
- Analize de ape executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 8. Analize de minereuri și roci executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 9.
- ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Contribuții la studiul bauxitelor din România. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 10.
- C. CREANGĂ. Contribuții la problema obținerii uleiurilor pentru transformatoare din țărei românești. (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 11.
- E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țărelor din regiunile Ochiuri, Băicoi, Tîntea și Ceptura (inclusiv analizele țărelor de Gorgota, Glodeni și Doicești). (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 12.
- E. CASIMIR și M. DIMITRIU. Studiul țărelor din regiunile Boldești și Copăceni. Vol. XIII, fasc. 13.
- C. CREANGĂ. Uleiuri de avion obținute din țărei românești. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 14.
- E. CASIMIR și ing. M. DIMITRIU, în colaborare cu ing. chim. V. PAȘCA. Studiul chimic al câtorva sisturi menilitice din Oligocenul zonei marginile a Flyschului Carpaților Orientali. Vol. XIII, fasc. 15.
- C. CREANGĂ. Studiu analitic comparativ între uleiuri lubrifiante obținute din țărei românești și uleiuri similare străine. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 1.



- E. CASIMIR, în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țățeilor din regiunea Mislea (Schelele: Runcu, Chi-ciura, Teiș, Tonetești, Gropi și Găvane). (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 2.
- C. CREANGĂ. Procedeu pentru obținerea uleiurilor minerale prin rafinare directă a păcurilor cu medii adsorbante. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 3.
- Analize de ape (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 4.
- Analize de cărbuni, cocs, grafit și sgură (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 5.
- Analize de roci, minereuri, metale și aliaje (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 6.
- Analize de țățeuri alcătuind redevențele Statului. (Probe luate în intervalul de timp: 1 Iunie 1936—1 Ianuarie 1938). Seria B. Chimie. Nr. 7.
- Analize de ape (1934—1937). Seria B. Chimie. Nr. 8.
- E. CASIMIR și C. CREANGĂ. Contribuțiuni la cunoașterea proprietăților cerurilor separate pe cale naturală din țățeuri. Seria B. Chimie. Nr. 9.
- Analize de roci, minereuri, metale și aliaje. Seria B. Chimie. Nr. 10.
- E. CASIMIR. Studiul chimic al cărbunelui dela Schitul Golești. Analize de cărbuni și coca executate în anii 1934—1937. Seria B. Chimie. Nr. 11.
- ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Studiul chimic al cromitelor din munții Orsovei (Banat). (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 12.
- M. DIMITRIU. Studiu asupra compoziției chimice a câtorva bitumuri românești și adesivitatea lor la rocile de pavaje. Seria B. Chimie. Nr. 13.
- M. FILIPESCU. Contribuțiuni la determinarea parafinei în păcuri și bitumuri. Seria B. Chimie. Nr. 14.
- V. CRASU și V. MANOLE în colaborare cu Dr. E. M. COCIASU. Apele minerale din România. Ținutul Bucegi. Seria B. Chimie. Nr. 15.
- SANDA BĂLĂNESCU. I. Asupra analizei raționale a caolinurilor. II. Conținutul în grafit al șisturilor grafitice din Munții Oltețului (jud. Gorj). Seria B. Nr. 16.
- P. PETRESCU și SANDA BĂLĂNESCU. Analize de ape (1938—1940). Seria B. Nr. 17.
- C. CREANGĂ. I. Contribuții la cunoașterea compoziției chimice a uleiurilor minerale românești.
II. Asupra rafinării uleiurilor minerale cu amestecuri de nitrobenzenfurrol. Seria B. Chimie Nr. 18.
- E. CASIMIR. Propriétés des pétroles de Roumanie. Seria B. Chimie. Nr. 19.
- ELISA ZAMFIRESCU și SANDA BĂLĂNESCU. Analize de minereuri și roci (1938—1940). Seria B. Chimie. Nr. 20.
- M. FILIPESCU. Proprietățile combustibililor românești pentru motoare Diesel mobile. (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 21.

C. 82.452.

