

REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ

C O M I T E T U L G E O L O G I C
D E C E R C E T A R E ȘI EXPLORARE A BOGĂȚIILOR SUBSOLULUI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 41

1. CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA
PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE
ALE DIATOMITELOR DIN R.P.R.

DE

ING. ELIZA ZAMFIRESCU

2. CONTRIBUȚII LA DOZAREA
SULFULUI ÎN DIFERITE SULFURI METALICE
PRIN METODA GROTE

DE

DR. SANDA LUPAN și MARILENA DEMETRESCU

BUCUREȘTI 1954



407
Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ

C O M I T E T U L G E O L O G I C
D E C E R C E T A R E ȘI EXPLORARE A BOGĂȚIILOR SUBSOLULUI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 41

1. CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA
PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE
ALE DIATOMITELOR DIN R. P. R.

DE

ING. ELIZA ZAMFIRESCU

2. CONTRIBUȚII LA DOZAREA
SULFULUI ÎN DIFERITE SULFURI METALICE
PRIN METODA GROTE

DE

DR. SANDA LUPAN ȘI MARILENA DEMETRESCU

BUCUREȘTI 1954



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

CUPRINSUL

Pag.

ELIZA ZAMPIRESCU. Contribuții la cunoașterea proprietăților chimice ale diatomitelor din R. P. R.	5
SANDA LUPAN și MARILENA DEMETRESCU. Contribuții la dozarea sulfului în diferite sulfuri metalice, prin metoda Grote	13





Institutul Geologic al României

CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE DIATOMITELOR DIN R.P.R.

DE

ING. E. ZAMFIRESCU

Diatomitele sunt roce formate din schelete de diatomee, alge microscopice cu schelet silicios.

Sunt cunoscute depozitele de diatomite bine conservate începînd din Jurasic. Aceasta din cauză că depozitele mai vechi au fost transformate în decursul timpului. Cele mai mari depozite de diatomite se cunosc din epoca terțiară și cuaternară. Ele poartă diserite numiri, după localitatea în care se găsesc, după gradul de puritate sau după denumirea lor populară. Așa de exemplu: « Tripoli » este numele rocelor cu diatome din apropierea localității Tripoli. Denumirile de « Bergmehl », « fossil flour », « farine fossile » și « mountain flour » au fost date diatomitelor ce au fost întrebuințate de către diferite triburi de popoare pe jumătate moarte de foame, ca ingrediente în locul făinii, la facerea pâinii.

Cele mai vechi zăcăminte cunoscute în Europa sunt cele din Germania dela Lüneburger Heide, care au fost și cele dintîi prelucrate. Se găsesc în cuiburi între straturi de nisip diluvial. Al doilea loc îl ocupă zăcămîntul dela Lausitz, la granița dintre Saxonia și Boemia. În Germania sunt cunoscute mai ales sub numele de « Infusorienerde » și « Kieselgur » și mai puțin sub denumirea de « Kieselmehl » și « Diatomeenpelite ». În U.R.S.S. se găsesc în valea rîului Zugo, în Valdai, în R.S.S. Carelozidă, în peninsula Kola, în Caucaz, în Urali, în basinele de stepă din Transuralia, în Georgia la Risutiberg Ahaltih, în basinele sărate de lîngă Solicamsk, în lacul Sinai, în împrejurimile lacului Telek. Au fost minuțios studiate de Prof. POREȚCHI în colaborare cu JUJE și SESUCOVĂ.



În sudul Europei se găsesc în Franța, Spania, Italia de nord. În nordul Europei sînt cunoscute zăcăminte de pe coasta Danemarcei (Moler), formate din alge marine, apoi cele din Scoția la Aberdeen, din Irlanda, din Suedia în provincia Kristianstad, unde se găsesc amestecate cu substanțe bituminoase. Cel mai mare zăcămînt european, care se întinde pe o suprafață de opt kilometri pătrați, avînd o grosime de 10 m, ar fi în Austria, în regiunea Limberg.

Diatomitele avute în lucru sînt de coloare albă, cenușie, gălbuie. Privite la microscop, ele apar sub aspecte foarte variate, cum se poate constata în Pl. I (fig. 1 și 2), Pl. II (fig. 1 și 2) și Pl. III (fig. 1), reprezentînd secțiuni subțiri în diatomitele dela Hărghita, Orașul Stalin, Filia și Calea Mare. Aceste diatomite se prezintă diferit față de cele dela Eggenburg (Pl. III, fig. 2).

În acest studiu s-a determinat: densitatea, greutatea unui dmc substanță uscată la 100 grade, puterea de adsorbție, silicea coloidală și analiza chimică. Datele obținute sînt trecute în tabloul 1.

T A B L O
Constante fizice și analizele chimice a nouă probe

Localitatea	Regiunea Ploiești Buștenari	Regiunea Stalin	Regiunea Stalin Filia	Regiunea Oradea Calea Mare
Densitatea	1,93	2,13	1,88	—
Greutatea 1 dmc substanță uscată 105°C	460 gr	272 gr	290 gr	—
Puterea de adsorbție față de apă. Gr apă reținută de 100 gr diatomit .	47	157	113	55
Silice coloidală	5,4%	8,4%	13,4%	4,4%
<i>Analiza Chimică</i>				
Bioxid de siliciu SiO ₂ . . .	75,94%	83,87%	84,12%	40,10%
Oxid de fier (Fe ⁺⁺⁺) Fe ₂ O ₃ . . .	2,89%	3,91%	4,01%	4,70%
Oxid de fier (Fe ⁺⁺) FeO . . .	0,11%			
Oxid de aluminiu Al ₂ O ₃ . . .	8,45%	3,27%	1,52%	10,65%
Oxid de calciu CaO . . .	0,41%	3,91%	0,66%	21,66%
Oxid de magneziu MgO . . .	0,39%	—	—	0,19%
Oxid de mangan MnO . . .	—	—	—	urme
Bioxid de carbon CO ₂ . . .	—	—	—	13,38%
Apă (la roșu) H ₂ O . . .	10,53%	2,95%	8,06%	9,18%
Total . . .	98,72	97,91	98,37	99,86



Greutatea unui dmc. Această constantă a fost determinată prin cîntărirea unui volum de 1 dmc plin cu pulbere de diatomit.

S-a procedat în modul următor: S-a luat un cub din tablă de fier, avînd latura de 1 dm, și s-a lăsat să cadă în interior praful de diatomit, printr-o pîlnie aşezată deasupra la o mică înălțime, pînă ce cubul s-a umplut cu vîrf, apoi, după cîteva loviturî slabe pe masă, s-a netezit suprafața de deasupra cu un lineal, aşa ca să se obțină o suprafață omogenă.

Prin cîntărire s-a determinat greutatea diatomitului.

După cum se vede din tabela 1, sunt diferențe mari, ca greutate, între diatomitul dela Lüneburger Heide și diatomitele românești. Pe cînd un dmc din primul cîntărește 180 g, un dmc din cele românești cîntărește între 195 și 460 g.

Cel mai bun rezultat s-a obținut cu proba b de diatomit dela Minîș — Bîrzovița (reg. Arad), care, în stare naturală, nespălat și neprelucrat, are greutatea de 195 g pe dmc, cifră foarte apropiată de aceea a probei dela Lüneburger Heide. La celealte probe greutatea unui dmc variază între 272 și 460 g.

UL 1

de diatomite românești și două diatomite străine

Regiunea Arad Minîș a	Regiunea Arad Bîrzovița b	Regiunea Arad P. Surluț	Regiunea Arad P. Osișa	Regiunea Arad Cavna V. Bremia Mare	Lünebur- ger Heide	Eggenburg
2,09	1,74	1,8	2,02	1,09	2,08	2,0
277 gr	195 gr	250 gr	265 gr	410 gr	180 gr	—
128 13,2%	180 19,34%	135 43,36%	132 10,93%	91 4,66%	295,5 16%	84 15,7%
66,78% 4,50%	68,48% 5,11%	71,06% 4,15%	66,60% 5,10%	44,20% 4,37%	82,61% 2,50%	78,90% 2,15%
12,08% 4,04%	9,94% 1,62%	8,02% 4,31%	8,70% 5,20%	12,27% 17,82%	3,08% 0,81%	6,81% 0,45%
0,43%	0,85%	0,57%	0,29%	—	0,69%	0,36%
0,09%	0,11%	0,25%	0,12%	—	urme	urme
1,13%	—	0,42%	—	13,34	2, 0%	—
10,80%	13,51%	10,90%	13,50%	8,20%	8,42%	9,20%
99,85	99,62	99,68	99,51	100,20	100,11	97,87



Este cert că aceste diferențe mari provin și din faptul că diatomitele străine de care m-am servit, fiind luate din comerț, sunt prelucrate, pe cînd diatomitele din țară sunt probe brute și ele n-au suferit nici un tratament pentru a fi aduse într-un grad de puritate mai mare. În practică acest lucru se realizează prin spălare cu apă, tratare cu acizi minerali și calcinare la $600 - 800^{\circ}\text{C}$. Impuritățile care trebuie să fie îndepărtate sunt: nisipul, substanțele organice și oxizii de fer.

Capacitatea de adsorbție față de apă s-a determinat în modul următor: S-a cintărit douăzeci grame diatomit ce s-a umectat cu apă. După ce toată apa a fost adsorbită s-a adăugat încă cîțiva cmc de apă aşa ca diatomitul să fie în contact cu un strat de apă și s-a lăsat în repaos pînă a doua zi, cînd s-a filtrat la trompă surplusul de apă. După ce s-a scurs toată apa, s-a continuat filtrarea încă zece minute. S-a cintărit filtrul + pămînt + apa adsorbită. Scăzîndu-se greutatea filtrului și a pămîntului s-a obținut cantitatea de apă adsorbită de pămînt. Dintre diatomitele examineate cea mai mare putere de adsorbție revine diatomitului străin dela Lüneburger Heide (230), iar dintre diatomitele românești celui dela Bîrzovița (Regiunea Arad).

Capacitatea de adsorbție față de o soluție centinormală de iod (1,27 g iod și 2,8 g iodură de sodiu în 1000 cmc de apă).

Modul de lucru. 1 g diatomit fin pulverizat 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 1/2 oră. S-a titrat excesul de iod neadsorbit cu o soluție centinormală de tiosulfat de sodiu. Încercările s-au făcut cu o probă dela Minîș din Regiunea Arad, cu 4 probe dela Filia (Regiunea Orașul Stalin) și cu un pămînt cu infuzori din munții Hărghita. Rezultatele obținute au variat dela 0,27 la 5,91 grame iod la 100 grame rocă. Diatomitul dela Filia a adsorbit cantitatea cea mai mare de iod, chiar mai mare decît pămînturile decolorante, capacitatea Sondafinului fiind 0,26%.

Capacitatea de adsorbție față de roșul de Sudan. Aceasta este foarte mică. Cîteva picături au dat o colorație slab gălbuiie.

Capacitatea de adsorbție față de o soluție 0,25% păcură în benzină. Unele diatomite în stare naturală, mai ales după ce au fost încălzite la 250°C , reacționează puternic asupra soluției de păcură în benzină, decolorînd-o complet; alte diatomite nu decolorează complet soluția de păcură, totuși gradul de decolorare este foarte pronunțat.

Greutatea specifică variază foarte puțin, ea fiind cuprinsă între 1,74 și 2,13.



Silicea coloidală s-a analizat după metoda Van Bemmelen, prin determinarea silicei solubile în soluție de 5% hidrat de potasiu. Unele diatomite românești conțin silice coloidală în cantitate mai mare decât diatomitele străine. Valoarea cea mai mare a avut-o diatomitul din Pîrîul Surluț (Regiunea Arad), care conține 43,36% silice coloidală; urmează apoi proba b Miniș-Bîrzovița cu 19,34%, iar în al treilea rînd diatomitul dela Lüneburger Heide cu 16% silice coloidală, deși conține 82,9% silice totală.

Analiza chimică. Rezultatele analizelor chimice ale diatomitelor examineate sunt date în tabloul 2.

TABLOUL 2

Analizele chimice a patru probe de diatomite din regiunea Stalin

LOCALITATEA	Regiunea Stalin Filia I	Regiunea Stalin Filia II	Regiunea Stalin Racoș Nr. 16	Regiunea Stalin Racoș Nr. 17
Bioxid de siliciu	SiO ₂ . . .	61,50%	79,54%	58,20%
Oxid de fier (Fe++)	Fe ₂ O ₃ . . .	3,01%	2,54%	5,44%
Oxid de fier (Fe++++)	Fe ₂ O ₃ . . .	0,31%	1,36%	0,19%
Oxid de aluminiu	Al ₂ O ₃ . . .	14,84%	3,02%	18,94%
Oxid de calciu	CaO . . .	2,25%	0,40%	2,64%
Oxid de magneziu	MgO . . .	2,24%	urme	1,25%
Oxid de mangan	MnO . . .	0,06%	,	0,12%
Bioxid de carbon	C ₂ O . . .	lipsă	lipsă	lipsă
Apă (la roșu)	H ₂ O . . .	13,33%	11,44%	10,10%
Total . . .	97,54	98,30	86,88	98,61

Probele Filia I și II au fost analizate de Dr. A. KIZYK | colectate de geologul

Probele Racoș Nr. 16 și 17 au fost analizate de C. VASILIU | S. NĂSTĂSEANU

Din acest tablou se desprind următoarele observații:

1. La diatomitele românești conținutul în silice variază dela 66,6% (diatomitul de pe P. Osița) la 84,12% (diatomitul dela Filia, Odorhei); el este mai mic decât acela al diatomitelor străine analizate, la care conținutul în silice variază între 78,9% (Eggenburg) și 82,9% (Lüneburger Heide).

Conținutul redus în bioxid de siliciu al diatomitelor dela Cavna și Calea Mare nu poate fi luat în considerație, întrucât din analiză se vede că aceste diatomite conțin un procent mare de argilă.

2. Conținutul în oxid de aluminiu variază dela 1,5% (Filia—Odorhei) la 12% (Miniș—Bîrzovița) și 18,94% (Racoș, Reg. Stalin).



La diatomitele străine acest conținut variază între 4—6,8%.

3. Conținutul în oxid de fer variază între 2,54% Filia II (Regiunea Stalin) și 5,94% Racoș (Regiunea Stalin). El este mai mic la diatomitele străine (2—3,7%).

4. Conținutul în oxid de calciu variază între 0,4 (Buștenari) și 5,2% (P. Osița) în cazul diatomitelor românești. Conținutul foarte mare de oxid de calciu în probele dela Calea Mare (21,7%) și Kavna (17,8%) denotă un procent mare de argilă în aceste diatomite. La diatomitele dela Lüneburger Heide și Eggenburg acest conținut este foarte redus (0,4—0,8%).

5. Conținutul în oxid de magneziu este mic la toate probele de diatomit examineate; atât la cele din țară cît și la cele străine el variază între 0,2% și 2,24%.

Diatomitele se deosebesc de pămînturile decolorante prin origină, compoziție și proprietăți. Pămînturile decolorante sunt tufuri vulcanice alterate, pe când diatomitele sunt acumulați de carapace de Diatomee. Pămînturile decolorante conțin argile și sunt unsuroase la pipăit, diatomitele conțin în cantitate mare silice pură hidratată și sunt foarte rezistente la temperaturi înalte. Densitatea pe volum la diatomite este mult mai mică decât la pămînturile decolorante care, activate, au însă putere de adsorbție mult mai mare și de aceea se întrebunțează la decolorarea uleiurilor. Diatomitele fiind poroase au proprietăți adsorbante. NOBEL, bazându-se pe proprietatea diatomitelor de a adsorbi nitroglicerina, le-a găsit o întrebunțare tehnică foarte importantă: fabricarea dinamitei. Pe de altă parte, fiind un material rău conductor de căldură este bun pentru scopuri izolatoare. Se întrebunțează la prepararea plăcilor și pereților izolatori, atât pentru sunet cît și pentru căldură. Un perete care n-are diatomit pierde 40% mai multă căldură decât un perete ce conține diatomit. Fiind un bun izolator termic se întrebunțează la furnale, sobe, căptuare, boiler, uși, conducte de aburi, etc.

Au deasemenea proprietatea de a reține din soluții materialul tulbure și substanțele în suspensiune și de a ușura astfel filtrările, așa că se întrebunțează în industria zahărului, a colorilor, a cauciucului, a măștilor pentru absorbtia gazelor, la purificarea gazolinei, la fabricarea acidului sulfuric, adsorbind bioxidul de azot (NO), la fabricarea cilindrilor de filtru pentru purificarea și desinfectarea apei.

Aplicațiile practice s-au întins tot mai mult în diferite industrii. Ca sursă de silice se întrebunțează la fabricarea albastrului ultramarin, la fabricarea anumitor pahare de apă, apoi ca aditiv la ciment, smalțuri, paste pentru dinți, pentru chit, pulbere de curățat diferite metale, la prepararea lacurilor pentru automobile.



Se întrebuițează deasemeni și în medicină ca medicament în tratamentul reumatismului și chiar al tuberculozei. Pancreasul este organul care strângе silicea; la tuberculoză cantitatea de silice se micșorează, așа că se recomandă să se facă injecții cu 1/5 mgr silice coloidală fin dispersată.

Azi se caută să li se dea și o veche întrebuițare la facerea cărămidilor pentru case; fiind ușoare, clădirile construite cu acest material sunt mai rezistente la cutremure.





Institutul Geologic al României



Fig. 1. — Diatomee în probe din Hărghita.

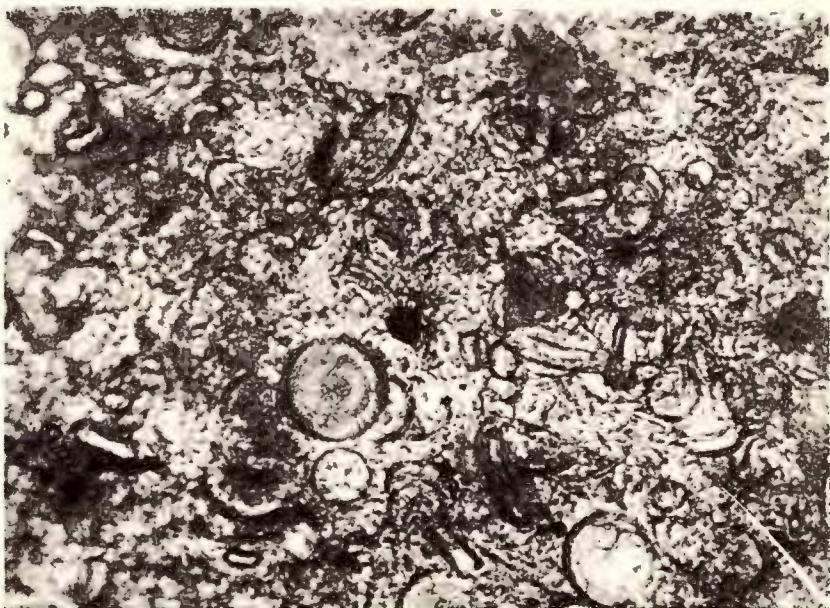


Fig. 2. — Diatomee în probe din Hărghita.

Comitetul Geologic. Studii Techn. și Econ. Seria B, Nr. 41.



Institutul Geologic al României



Fig. 1. — Diatomee din probe dela Orașul Stalin (*Cymbella* sp.).



Fig. 2. — Diatomee din probe dela Filia (reg. Stalin), (*Epithemia*).

Comitetul Geologic. Studii Techn. și Econ., Seria B, Nr. 41.



Institutul Geologic al României

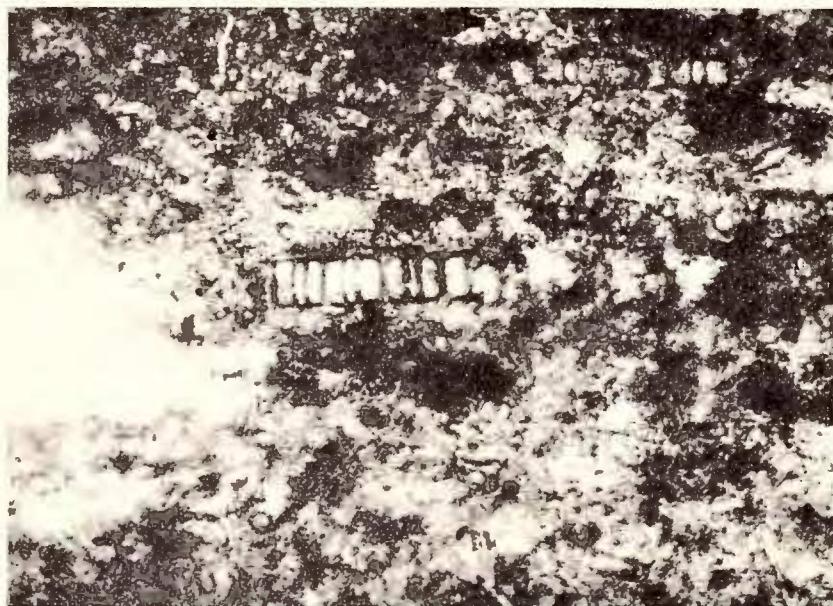


Fig. 1. — Diatomee din probe dela Calea Mare (reg. Oradea), (*Melosira granulata*).

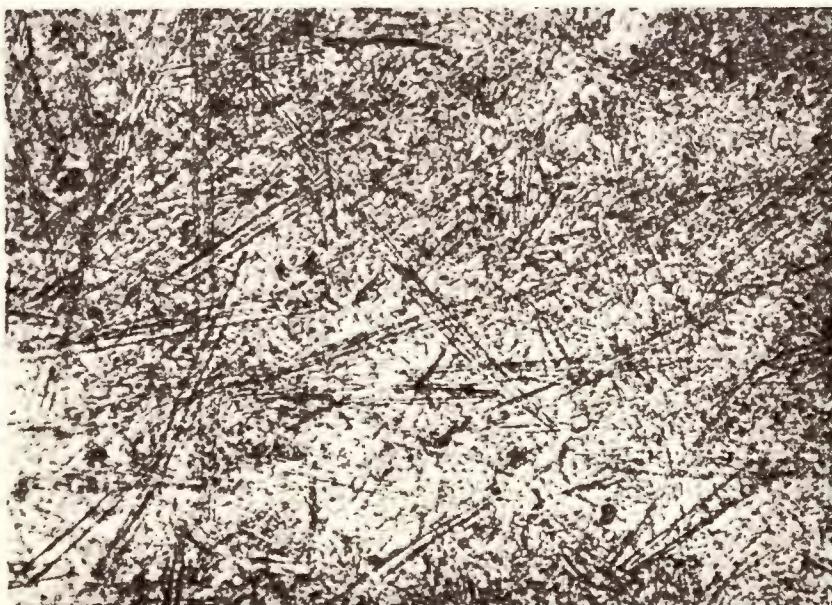


Fig. 2. — Diatomee din probe dela Eggenburg (Austria) (*Synedra* sp.).

Comitetul Geologic. Studii Techn. și Econ. Seria B, Nr. 41.



Institutul Geologic al României

CONTRIBUȚII LA DOZAREA SULFULUI ÎN DIFERITE SULFURI METALICE PRIN METODA GROTE

DE

DR. SANDA LUPAN și MARILENA DEMETRESCU

Într-un articol apărut în 1933 (1), GROTE și KREKELER propun pentru dozarea sulfului în substanțe organice, metoda calcinării acestor substanțe în curent de aer, într-un aparat special construit (vezi figura).

Ceva mai tîrziu, doi autori, H. SENF și A. SCHÖBERL, arată într-o serie de articole apărute în 1937 (2) și 1938 (3), că aceeași aparatură poate fi utilizată cu succes la dozarea sulfului din sulfuri metalice și chiar din unii sulfăți. Lucrînd cu pirite, autorii obțin rezultate foarte concordante cu rezultatele obținute prin metoda de dozare a sulfului, după LUNGE. Autorii studiază deasemenea posibilitatea dozării cu ajutorul metodei Grote, a sulfului din diferiți sulfăți ca: sulfat de cupru, de zinc, aluminiu, mangan și cobalt.

DESCRIEREA APARATULUI ȘI MODUL DE LUCRU

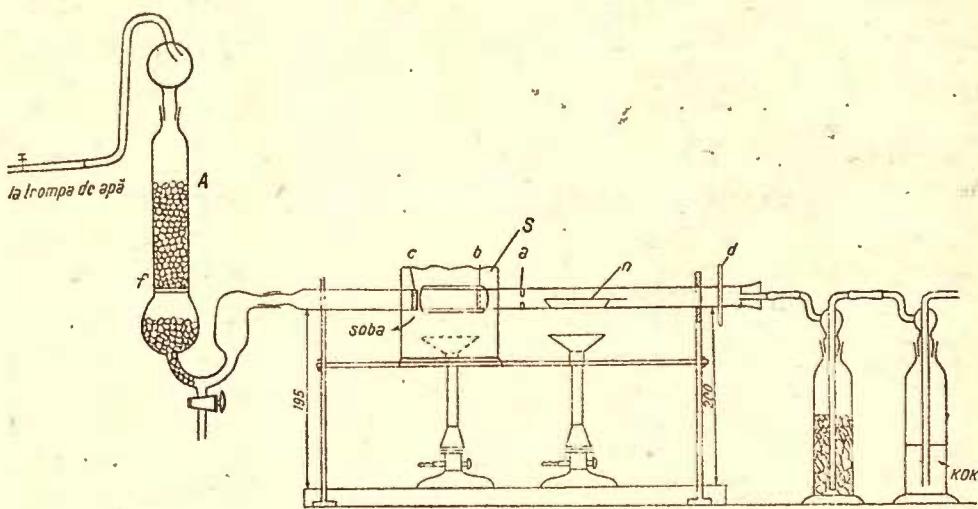
Aparatul propus de GROTE și KREKELER se compune dintr-un tub de cuarț în care sunt fixate trei plăci transversale tot din cuarț. Din aceste plăci, una este simplă, numai cu un orificiu la mijloc (*a*), iar celelalte două sunt poroase (*b* și *c*).

ACESTE PLĂCI AR AVEA DREPT SCOP să permită un amestec mai intim al aerului ce trece prin aparat, cu gazele dezvoltate prin combustie, perfecționînd astfel oxidarea acestor gaze. Sulful din substanță organică sau din minereu este oxidat la SO_2 și SO_3 . Gazele dezvoltate sunt prinse în vasul de absorbție A, care are sudată o placă poroasă și este plin cu mărgele de sticlă, după cum se vede din figură. Absorbția gazelor dezvoltate se face într-o soluție de apă oxigenată.



nată 3%. Prin construcția lui, acest vas permite o absorbție totală a gazelor dezvoltate prin combustie, oricăr de repede ar fi curentul de aer. Apa oxigenată desăvîrșește oxidarea eventualei anhidride sulfuroase, așa încât, în acest vas, sulful conținut în substanța de analizat este reținut sub formă de acid sulfuric, care se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu n/10.

Aparatul mai cuprindă o sobă de combustie S și două vase spălătoare, unul cu hidroxid de potasiu și celălalt cu vată de sticlă.



Aparatul Grote.

Erată. — În loc de KOK se va citi KOH

Substanța cîntărită în nacela *n* este introdusă în tubul de cuarț, la o distanță de 1 — 2 cm de placă *a*. Se pun în vasul de absorbție 60 cm³ de apă oxigenată 3% (neutralizată în prealabil cu hidroxid de sodiu n/10), turnind cîte 30 cm³ în fiecare din cele două compartimente ale vasului. Se face legătura între tubul de cuarț și vasul de absorbție; apoi acesta este legat la o troncă de apă. La celălalt capăt al tubului de cuarț se pune un dop de cauciuc, prevăzut cu un tub de sticlă prin care se face legătura cu cele două vase spălătoare.

La început comunicația cu vasele spălătoare este închisă. Se încălzește la roșu-alb porțiunea tubului de cuarț din dreptul celor două plăci poroase. Apoi se dă drumul curentului de aer (3 — 4 bule pe secundă) și se încălzește cu încetul porțiunea tubului de cuarț în care se găsește nacela cu substanță. Temperatura este ridicată treptat și cînd nacela a fost încălzită la roșu se continuă încălzirea încă 15 — 20 de minute. Se lasă apoi tubul să se răcească în curent de aer și apoi se spală vasul de absorbție și partea dinainte a tubului de cuarț,

pînă ce apele de spălare au reacție neutrală. Se titrează apoi acidul sulfuric format, cu hidroxid de sodiu n/10. 1 cm³ hidroxid de sodiu n/10 = 0,0016 g sulf.

Aplicarea metodei de dozare a sulfului din sulfuri după GROTE prezintă două importante avantajii și anume:

1. Rapiditatea metodei, o dozare de sulf nedurînd mai mult de două ore,
2. Posibilitatea separării sulfului din sulfuri, de sulful ce s-ar găsi sub formă de sulfat de calciu, acesta din urmă disociindu-se abia la o temperatură de peste 1200°C.

Metoda Grote a fost aplicată cu succes și în laboratoarele Intreprinderii «Prospecțiuni» de pe lîngă Comitetul Geologic, la dozarea sulfului din mineruri cu sulfuri și chiar la dozarea sulfului nativ.

Întré analizele efectuate au fost însă o serie de cazuri cînd valorile găsite pentru sulf nu concordau cu compoziția minereului și cu valorile găsite prin metoda Lunge.

Acest fapt ne-a îndreptățit să întreprindem un studiu mai amănunțit al metodei de dozare a sulfului după GROTE, lucrînd pe probe cît mai curate din fiecare sulfură în parte.

Rezultatele obținute au fost destul de interesante. În primul rînd s-a putut observa că intermedian se formează în nacelă sulfatul metalului respectiv. După cum acești sulfati se descompun la o temperatură mai mare sau mai mică, aceeași temperatură va fi necesară pentru obținerea totalității sulfului din sulfura respectivă. Astfel, pentru sulfatul de fer temperatură de disociere este sub 600°C, pentru sulfatul de cupru, 700°C, iar pentru disocierea sulfatului de zinc este necesară o temperatură de peste 800°C.

Sulfatul de plumb, în schimb, se disociază peste 1000°C și aceasta în prezența cuarțului, cu care formează silicat de plumb. După cum vom vedea mai jos, aceste observații sunt în concordanță cu rezultatele obținute.

După calcinarea substanței, reziduurile din nacelă au fost cercetate asupra prezenței sulfatilor. Pentru trecerea în soluție a sulfatului de fer, de cupru și de zinc s-a spălat reziduul numai cu apă caldă. Sulfatul de plumb a fost dizolvat prin încălzire în soluție de acetat de amoniu, iar sulfatul de calciu a fost trecut în soluție prin tratarea reziduului, la rece, cu o soluție de clorură de sodiu 10%.

Dăm mai jos rezultatele obținute și observațiile făcute pentru fiecare sulfură în parte:

Pirita (sulfură de fer). Valorile obținute pentru sulf prin metoda Grote concordă foarte bine cu cele obținute prin metoda Lunge (tabela I).

Dozarea sulfului nu prezintă nici o dificultate. Arderea are loc la temperatură joasă (sub 600°C). Reziduul de după arderea substanței nu mai conținea nici o urmă de sulfuri sau sulfati.



Calcopirita (sulfură de cupru și fer), deasemenea nu prezintă dificultăți. Valoarea găsită pentru conținutul în sulf după metoda Grote este puțin mai mică decât cea dată de metoda Lunge (Tabelă I), datorită faptului că proba conține mici cantități de gips (0,4% S). Temperatura de calcinare trebuie să fie ceva mai ridicată decât în cazul piritelor (cca 700°C).

Blenda (sulfura de zinc). Pentru a obține rezultate mulțumitoare în cazul sulfurii de zinc, am fost nevoiți să utilizăm la calcinare, un bec puternic, deoarece temperatura utilizată în celelalte cazuri nu era suficientă (tabela I). Explicația necesității acestei temperaturi ridicate este formarea intermedieră a sulfatului de zinc, care se disociază la o temperatură de peste 800°C. Cercetând reziduul primei probe, care a fost calcinată la temperatură mai joasă, s-a găsit sulfat de zinc. La celelalte probe reziduul nu mai conținea sulfați.

TABELA I

Sulfura	Metoda Lunge	Metode Grote	Observații
Pirită	52,02% S	52,00% S	
Calcopirită	31,80% S	31,20% S 31,20% S	0,4 % S ca sulfat de calciu
Blenda	28,90% S	16,80% S 28,80% S } 28,85% S }	Temperatura joasă (500—600°C) ZnSO ₄ în reziduu Temperatura peste 800°C
Molibdenită	31,80 % S	32,08% S	

Molibdenita (sulfură de molibden). Valorile obținute pentru sulf prin metoda Grote concordă destul de bine cu cele găsite prin desagregare cu acizi. Calcinarea s-a făcut la temperatură joasă (600°C).

Galena (sulfură de plumb). Încercând să dozăm sulful prin aceeași metodă într-o probă curată de galenă, rezultatele au fost complet eronate (Tabelă II).

TABELA II

Sulfura	Metoda Lunge	Metoda Grote	Observații
Galenă	13,00% S	1,98% S 2,15% S 2,04% S	Temperatura 700°C Temperatura peste 800°C



După cum se vede, chiar ridicînd temperatura, rezultatele sînt tot atît de slabe. Acest fapt se datorește în primul rînd formării de sulfat de plumb. Prin tratarea reziduului cu acetat de amoniu s-a putut doza sulfatul de plumb existent în reziduu. S-a găsit 5,5% sulf transformat în sulfat. Restul de sulf se găsea sub formă de sulfură, deoarece, prin calcinare la temperatură ridicată, galena se topește în parte, formînd o crustă la suprafața probei, care nu mai permite oxidarea completă a sulfurii.

Amestecînd pirită cu galenă (tabela III), am obținut și în acest caz rezultate mai mici, chiar pirața însăși ne mai fiind în acest caz complet oxidată.

TABELA III

Pirită	Galenă	S% teoretic	S% găsit	S% trecut în PbSO ₄
0,1 g	0,02 g	45,6 %	41,4 %	1,8 %
0,1 g	0,10 g	32,5 %	24,9 %	7,3 %

În reziduu nu s-a găsit sulfat de fer, ci numai sulfat de plumb.

Într-un articol publicat în 1937 de L. M. JOLSON, E. F. DJADITSCHEWA și L. B. GINSBURG (4), autorii studiază dozarea sulfului din sulfuri prin combustie, dar nu în aparatul Grote, ci într-un tub de quarț încălzit într-un cupor electric de combustie. Autorii arată că pentru a obține rezultate mulțumitoare și în cazul galenei, aceasta trebuie amestecată cu quarț și calcinată la 1050°C.

Am încercat și noi acest amestec, dar nu am obținut nici o îmbunătățire, deoarece nu am reușit să atingem temperatura necesară.

Pentru obținerea unor rezultate mai bune am făcut o serie de încercări de calcinare în diferite condiții.

Astfel am amestecat galena cu săruri de fer, care să se descompună ușor. Utilizînd carbonatul și oxalatul de fer nu am obținut nici o îmbunătățire.

Am încercat atunci o calcinare clorurantă printr-un adaos de clorură de sodiu. Am obținut un procent mai ridicat de sulf însă acesta a trecut parte în sulfat de sodiu și parte (majoritatea) în sulfat de plumb (Tabela IV).

TABELA IV

Galenă	Substanță adăugată	S% găsit	PbSO ₄ găsit în reziduu
0,10 g	Carbonat de fier 0,2g	1,60%	Cantitate mare
0,05 g	Oxalat de fier 0,3 g	—	Cantitate mare
0,10 g	Carbonat de mangan 0,2%	0,64%	Cantitate mare
0,10 g	Clorură de sodiu 0,1 g	4,60%	În reziduu sulfat de sodiu și sulfat de plumb



Rezultate ceva mai bune am obținut amestecind galena cu clorură ferică. În acest caz desagregarea substanței are loc la o temperatură sub 600°C și reziduu conține numai urme de sulfat de plumb.

Rezultatele obținute sunt trecute în tabela V.

TABELA V

Galenă	Substanță adăugată	FeCl_3	S% teoretic	S% găsit	Observații
0,10 g	—	0,2 g	13,0	10,53	In reziduu 1,4% S transformat în SO_4Pb urme de PbSO_4 în reziduu
0,05 g	—	0,2 g	»	12,35	»
0,05 g	—	0,3 g	»	12,00	»
0,05 g	cuarț 0,10 g	0,2 g	»	12,02	»
0,05 g	»	0,2 g	»	12,11	»
0,05 g	pirită 0,05 g	0,4 g	32,5	31,60	»
Minereu cu galenă 0,1 g	—	0,2 g	5,4	4,50	Proba conține și mici cantități de CaSO_4 . În reziduu nu s-a mai găsit PbSO_4

După cum se vede, adaosul de clorură ferică la galenă aduce o îmbunătățire simțitoare a rezultatelor obținute, totuși ele nu sunt încă de exactitatea necesară. În cazul utilizării clorurii ferice nu se mai poate doza titrimetric acidul sulfuric format, deoarece se liberează în același timp și acid clorhidric din clorura ferică. În acest caz dozările au fost efectuate gravimetric, precipitând acidul sulfuric din vasul de absorbție cu clorură de bariu. Trebuie să adăugăm că adaosul de FeCl_3 nu descompune decât în mică măsură gipsul aşa încât se poate obține o separare a sulfurii de plumb și de sulfatul de calciu.

INFLUENȚA PREZENȚEI CARBONATULUI DE CALCIU

Observînd că atunci când minereurile conțin carbonat de calciu nu se puteau obține rezultate concordante pentru sulf, am făcut o serie de amestecuri de carbonat de calciu cu fiecare din sulfurile studiate. Rezultatele obținute au fost mult mai mici, chiar în cazul piritei și calcopiritei. Analizînd reziduul s-a găsit o mare parte din sulf trecută în sulfat de calciu. Chiar în cazul galenei aproape tot sulful trece de data aceasta în sulfat de calciu și nu în sulfat de plumb. Tratînd reziduul cu o soluție de clorură de sodiu la rece și dozînd în filtrat sulful și calciul, s-a găsit aproape totalitatea sulfului ca sulfat de calciu.



Rezultatele obținute pentru dozarea sulfului din diferitele sulfuri, în prezența carbonatului de calciu, sănt trecute în tabela VI.

TABELA VI

Sulfura	CaCO ₃ adăugat	S% teoretic	S% găsit	S% în reziduu trecut în CaSO ₄
Pirită 0,2 g	0,2 g	52,0	28,40	19,3
Blendă 0,2 g	0,2 g	28,9	12,20	15,6
Calcopirită 0,1 g	0,1 g	31,8	17,40	12,6
Galenă 0,2 g	0,2 g	13,0	0,56	11,2
Molibdenită 0,2 g	0,2 g	31,8	18,64	

Un adaos de clorură ferică la amestecul de sulfură și carbonat de calciu, nu aduce decît o foarte mică îmbunătățire a rezultatului, după cum reiese din tabela VII.

TABELA VII

Sulfura	CaCO ₃ adăugat	FeCl ₃ adăugată	S% teoretic	S% găsit	S% găsit ca SO ₄ Ca în reziduu
Pirită 0,05 g	0,05 g	0,2 g	52,0	34,52	15,0
Calcopirită 0,1 g	0,10 g	0,2 g	31,8	21,00	9,7
Gips 0,1 g		0,2 g	13,6	1,20	

CONCLUZII

În concluzie, dacă metoda de dozare a sulfului prin combustie în aparatul lui Grote prezintă o serie de avantaje, fiind o metodă rapidă și care permite o separare a sulfului din sulfuri de sulfatul de calciu, în schimb ea nu poate fi folosită în toate cazurile. După cum am văzut, prezența carbonatului de calciu în probă duce la rezultate eronate, datorită formării intermediare a sulfatului de calciu.

Deasemenea, în cazul sulfurilor care conțin galenă, valorile găsite pentru sulf sunt mai mici din cauza formării sulfatului de plumb. Un adaos de clorură ferică a îmbunătățit în oarecare măsură rezultatele, dar aceasta în detrimentul rapidității, deoarece dozarea acidului sulfuric rezultat trebuie făcută gravimetric.





Institutul Geologic al României

BIBLIOGRAFIE

1. GROTE și KREKELER. *Ang. Chemie.* 1933, 46, p. 106.
 2. H. SENF și A. SCHÖBERL. *Ang. Chemie.* 1937, 50, p. 338.
 3. H. SENF și A. SCHÖBERL. *Z. f. anal. Chemie.* 1938, 112, p. 171.
 4. L. M. JOLSON, E. J. DJADITSCHEWA u. L. B. GINSBURG. *Z. f. anal. Chemie.* 1937, 110, p. 185.
-



Institutul Geologic al României

Dat la cules 26.VI.1954. Bun de tipar 9.XI.1954. Hartie
Cărți școlare 70×100×45,5 gr./m². p. Coli editoriale 1,5. Coli
de tipar 1,25. Comanda 789/1954. Pentru biblioteci indicele
de clasificare 543,6

Intreprinderea Poligrafica Nr. 4.
Calea Șerban Vodă Nr. 133 — 135. București R.P.R.



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României