

II. MEMORII SI COMUNICARI

Analiza chimică a apei din puțul iodurat de la stațiunea balneară „Govora“

Una din stațiunile balneare cu mare viitor în România este de sigur Govora. Izvoarele băilor Govora, situate pe malul râului numit Hința, produc ape reci de uă concentrațiune remarcabilă, care se pot clasifica în două grupuri :

1. Grupul apelor sodice iodurate, bromurate și feruginoase.

2. Grupul apelor sulfuroase.

În prezenta lucrare comunicăm în detaliu rezultatele obținute la analiza chimică ce am făcut din apa ce isvorăște în puțul zis iodurat. Acest puț, care alimentează întregul stabiliment cu apă iodurată, era în plină lucrare la 10/22 August 1889, data când s'a luat dintr'ensul apa pentru analiza asupra invitațiunii d-lui Bottea, șeful serviciului apelor minerale. Puțul se găsea la aceea epocă în următoarele condițiuni : avea uă adâncime de 37 metri, uă secțiune de 4x2 metri cu două compartimente și ghizduire făcută în mod sistematic ; debitul oscila în jurul a 23 metri cubi pe 24 ore.

Apa din puțul iodurat de la Govora este limpede, are însă o slabă colorațiune verzuie. Ea isvorăște cu petrol. care îi comunică gustul și mirosul său propriu ; de alt-fel gustul apei este foarte sărat și amar. Această apă minerală este foarte încărcată cu săruri : ea cuprinde 75 gr.,2577 săruri pe litru și posedă uă densitate de 1'05297 la 15° Cels. La aer apa iodurată de la Govora să alterează în parte, îngălbenindu-se și depunând cu încetul produse de descompozițiune ale bicarbonatului de fer sub formă de uă materie ocroasă ; ținută însă sub un strat de petrol, ea să conservă bine.

Analiza calitativă, făcută cu cantități mai mari de apă iodurată de Govora, a arătat că această apă minerală cuprinde :

elemente electro-positiv

elemente și oxydi electro-negative.

In cantitate mare

Sodiu	
Calciu	Chlor
Magneziu	

In cantitate mică

Bariu	Iod
Stronțiu	Brom
Fer	Anhidridă carbonică
Aluminiu	Anhidridă fosforică.
Amoniu	

Substanțe organice în calitate mare

Apa odurată din Govora nu conține potasiu, anhidridă sulfurică și anhidridă silică, substanțe foarte frecvente de alt-fel în ape minerale. Asemenea nu am putut constata nici litiu, nici anhidridă borică.

Considerând numărul elementelor electropozitive (8) și celor electro-negative (5) coprinzându-se, bine înțeles în acest din urmă număr și ambele anhidride, numărul sărurilor posibil conținute în apa iodurată de la Govora s'ar urca la 40.

Intr'adevăr, fie-care element electropozitiv unindu-se cu fie-care element electronegativ și anhidridă pentru a forma 5 săruri, numărul elementelor electropozitive fiind 8, acel al sărurilor va trebui să fie necesarmente 40.

Însă, unul din elemente, anume aluminiul poate fi conținut în apă și sub forma de oxyd ; în cazul acesta, se înțelege că numărul sărurilor posibile scade la 35. Din analiza cantitativă, a căror rezultate se vor espune mai departe, urmează că aluminiul trebuie considerat că existând în apa de la Govora sub forma de oxyd, prin urmare numărul sărurilor coprinse în această apă minerală va fi de 35, iar în general al combinațiunilor 36, numărându-se și oxydul de aluminiu.

Rezultatele obținute la analiza calitativă, rezultate consemnate în tabloul precedent, ne permite deja a conchide că, din acest număr considerabil de săruri, trei, adică chlorurii de sodiu, de calciu, de magneziu, formează

masa principală a sărurilor coprinse în apa iodurată de la Govora; restul de 32 săruri și anume chlorurii de bariu, stronțiu, fier și amoniu, apoi iodurii bromurii, carbonații și fosfații de sodiu, calciu, magneziu, bariu, stronțiu, fier și amoniu inclusive oxydul de aluminiu constituie numai uă mică parte din greutatea totală a acelor săruri.

Analysa cantitativă s'a operat în condițiunile următoare:

Sodiul s'a dosat sub formă de chlorură.

Amoniul s'a dosat prin distilarea apei minerale cu hydroxyd de potasiu, captarea amoniacului degajat într'ua soluție titrată de acid sulfuric și neutralizarea acidului sulfuric, rămas liber, cu uă soluție titrată de hydroxyd de sodiu.

Calciu, bariu și stronțiu. Calciul s'a dosat sub formă de oxyd, bariu și stronțiu sub formă de sulfat. Pentru separarea calciului de bariu și stronțiu, s'a aplicat metoda fundată pe comportarea diferită a azotaților de calciu, bariu și stronțiu către alcool absolut; pentru separarea bariului de stronțiu, s'a făcut us de o metodă analogă, basată pe comportarea diferită a chlorurilor de bariu și de stronțiu către alcool absolut.

Magneziul s'a dosat ca de obicei sub formă de pyrofosfat. La disolvarea pyrofosfatului cântărit în acid chlorhydric, precipitarea cu amoniac, redisolvarea în acid acetic și adăogire de ceva oxalat de amoniu nu s'a putut observa după 24 ore nici urmă de oxalat de calciu. Asemenea nu s'a putut constata magnezie în precipitatul de calce, special examinat pentru acest sfîrșit, ceea-ce probează că ambele dosări au fost efectuate în condițiuni foarte satisfăcătoare.

Ferul și aluminiul s'a dosat, după metoda Berzelius, sub formă de oxizi în masa topită estrasă prealabil cu apă și obținută prin topirea cu un amestec de acid silicic și carbonat de sodiu a precipitatului ce se formează la tratarea repetată cu amoniac a soluțiunei făcute din residuiul rămas la evaporațiunea unei cantități de apă minerală acidulată cu acid chlorhydric și oxidată cu acid azotic.

Chlor, brom, iod. Chlorul s'a dosat sub formă de chlorură de argint, iodul prin estragerea cu sulfură de carbon și titrare cu hyposulfid și în fine bromul prin pierderea de greutate obținută la calcinarea în curent de chlor a unei porțiuni din precipitatul obținut cu azotat de argint în lichidul din care s'a estras iodul cu sulfură de carbon și soluțiune sulfurică azotoasă.

Precipitarea s'a făcut după recomandarea lui Fehling în mod fracționat. Secunda fracțiune a produs uă scădere de greutate neglijiabilă la calcinarea în curent de chlor. Pentru dosarea iodului și bromului s'a întrebuințat 5 litri de apă minerală.

Cantitatea considerabilă de materii organice cuprinse în apa iodurată de la Govora, greu de depărtat prin calcinare la aer a residuiului, face aproape imposibilă aplicarea metodei de dosagiu a bromului prin chlor, recomandată de Bunsen, chiar după tratări repetate cu hydroxyd de potasiu.

Anhydrida carbonică (acidul carbonic) s'a dosat prin

perderea de greutate în aparatul Geissler a precipitatului obținut la tratarea apei cu o soluție amoniacală de chlorură de calciu cristalizată. Precipitarea s'a efectuat chiar la gura puțului iodurat și s'a conservat câte-va luni în flacoane bine astupate până la filtrarea și tratarea în aparatul Geissler.

Anhydrida phosphorică s'a dosat sub formă de pyrofosfat de magneziu în extractul apos al masei topite menționate mai sus la espunerea modului cum s'a dosat ferul și aluminiul.

Materii organice. S'a considerat ca materii organice diferența între greutatea materiilor totale solide dosate la 170° cu un adaos de carbonat de sodiu și materiile totale solide deduse din analysă.

Pentru controlul analizei s'a convertit sărurile provenind din uă porțiune de apă iodurată în sulfat și s'a comparat greutatea lor cu aceea a sulfatelor obținute prin calcul.

Resultatele obținute la diferite dosări, efectuate după metodele menționate mai sus, au permis întocmirea următoarelor două tabele, care conțin datele fundamentale privitoare la compoziția apei minerale din Govora. Tabela A cuprinde cantitatea elementelor găsite într'un litru de apă de 15° Cels. și în același timp cantitatea elementelor raportate la o mie părți, aceasta pentru a facilita compararea compozițiunei apei din Govora cu aceea a altor ape minerale, cari ar fi calculate sub una sau alta din ambele forme. Tot în acest scop s'a întocmit tabela B; aceasta represintă cantitatea diferitelor elemente conținute în apa iodurată de la Govora, calculate sub formă de oxyzi atât pe litru cât și pe 1000 părți.

A.

Tablou indicând cantitatea elementelor și grupelor de elemente coprinse în apa iodurată de la Govora

Specificarea elementelor și grupelor lor	Una mie părți apă conține părți	Un litru de apă de 15° Cels conține grame
Sodiu	23,0595	24,2777
Amoniu	0,0051	0,0054
Calciu	3,1062	3,2747
Bariu	0,0096	0,0101
Stronțiu	0,0964	0,1015
Magneziu	0,9363	0,9859
Fer	0,0224	0,0236
Aluminiu	0,0050	0,0053
Chlor	43,7970	46,1169
Brom	0,0222	0,0234
Iod	0,0345	0,0353
Oxygen (formând oxyd de aluminiu)	0,0044	0,0046
Carbonat (CO ₂)	0,0443	0,0466
Fosfat (PO ₄)	0,0026	0,0027
	71,1455	74,9139
Materii organice	0,3265	0,3438
	71,4720	75,2577
Anhydridă carbonică semicombinată	0,0325	0,0343

B.

Tablou indicând cantitatea elementelor calculate sub formă de oxyzi, coprinse în apa iodurată de la Govora

Specificarea oxydilor	Una mie părți apă conține părți	Un litru apă de 15° Cels conține grame
Oxyd de sodiu	31,0594	32,7046
Oxyd de amoniu	0,0073	0,0077
Oxyd de calciu	4,3485	4,5788
Oxyd de bariu	0,0107	0,0133
Oxyd de stronțiu	0,1141	0,1201
Oxyd de magneziu	1,5607	1,6434
Oxyd de fer	0,0320	0,0337
Oxyd de aluminiu	0,0094	0,0099
Bioxyd de carbon	0,0650	0,0684
Pentoxyd de fosfor	0,0019	0,0020
Chlor	43,7970	46,1169
Brom	0,0222	0,0234
Iod	0,0345	0,0353

Materiile totale constatate pe 1000 părți apă prin evaporare cu carbonat de sodiu și încălzire la 170° Cels sunt 71 gr. 4720 ; sărurile calculate pe 1000 părți se urcă la 71, gr. 1455 ; diferența de 0,3265 s'a trecut drept materii organice.

Esacitatea datelor analytice, consemnate în ambele tabele rezultă din faptul că greutatea sulfatilor și oxyzilor obținuți prin sulfatisare din 1000 părți apă și anume 86, gr. 5500, concordă bine cu greutatea sulfatilor de sodiu, calciu, magneziu, bariu și stronțiu plus aceea a oxyzilor de fer, aluminiu și fosfor, calculați din tabela A pentru aceeași cantitate de apă și care s'a găsit egal cu 86, gr. 6090.

Diferența de 0,059 este bine explicabilă la uă apă bogată în săruri de magnezie ca aceea din puțul iodurat de la Govora. Intr'adevăr sulfatul de magnezie este în parte descompozabil la căldura la care se operează sulfatisarea.

Tabele A și B sunt indispensabile pentru că compararea nu se poate face de cât cu ajutorul lor. Intr'adevăr, starea actuală a cunoștințelor noastre chimice de și ne permite a prevedea numărul sărurilor posibile într'ua apă minerală, totuși nu ne procură mijloace pentru a determina cantitățile relative a sărurilor din fie-care categorie, spre ex. cantitățile relative celor 7 chloruri posibili sau celor 7 ioduri posibili în apa iodurată de la Govora. Chimistii, în lipsa mijloacelor științifice necesare pentru a indica cele menționate mai sus, au convenit a asocia părțile electropozitive și electronegative ast-fel ca să formeze sărurile cele mai comune și mai probabile. Aplicarea acestui principiu să face cu mult arbitrariu și de aceea se poate întâmpla ca compoziția aceleiași ape minerale, analysată de doi chimiști, cu egala experiență, să fie indicată în mod diferit, ast-fel că numărul și felul sărurilor admise de unul să fie

diferit de cele admise de cel-alt, chiar când cantitatea elementelor raportată la un volum dat sau greutate dată de apă ar concorda perfect.

Acestea fiind amintite, iată cum am procedat la asocierea părților electronegative cu electropozitive, spre a forma săruri : Iodul și bromul se consideră de obicei în apele sărate ca fiind combinate cu magneziu sub formă de iodură și bromură de magneziu ; le am admis și noi sub această stare în apa iodurată de la Govora. Anhidrida carbonică am combinat-o parte cu ferul, parte cu calciu sub formă de bicarbonate. În analiza următoare însă s'a indicat ferul și calciul respectiv sub formă de carbonate neutre trecându-se separat porțiunea de acid carbonic formând bicarbonate. Anhidrida fosforică am combinat-o cu calciu sub formă de fosfat neutru de calciu. Chlorul l'am unit cu sodiu, calciu, magneziu, bariar, stronțiu, și amoniu. În fine neconstatându-se chlor suficient pentru a combina aluminiul, l'am trecut pe acest din urmă ca oxyd de aluminiu. Asociând părțile electropozitive cu acele electronegative în condițiunile sus menționate, putem admite următoarea compozițiune pentru apa iodurată de la Govora luată din puțul iodurat în ziua de 10/22 August 1889 la adâncime de 37 metri.

C

Tablou indicând compozițiunea apei iodurate de la Govora luată în 10/22 August 1889 din puțul iodurat

Specificarea sărurilor	Una mie părți apă conține părți	Un litru apă de 15° Cels conține grame
Chlorură de sodiu	58,5286	61,6288
Chlorură de amoniu	0,0151	0,0159
Chlorură de calciu	8,5781	9,0325
Carbonat de calciu	0,0340	0,0358
Fosfat de calciu	0,0041	0,0043
Chlorură de bariu	0,0145	0,0153
Chlorură de stronțiu	0,1746	0,1838
Chlorură de magneziu	3,6775	3,8723
Iodură de magneziu	0,0377	0,0397
Bromură de magneziu	0,0255	0,0268
Carbonat de fer	0,0464	0,0488
Oxyd de aluminiu	0,0094	0,0099
	71,1455	74,9139
Materii organice	0,3265	0,3438
	71,4722	75,2577
Acid carbonic semicarbonat	0,0326	0,0343

Densitatea apei este 1,05297 la 15° Cels.

Compozițiunea apei iodurate de la Govora a variat continuu de la 1886 încoace. Această variațiune, de ast-fel frecventă la izvoare definitiv captate, este cu atât mai naturală la izvorul de apă iodurată de la Govora, care nu este încă definitiv captat, ci încă în plină lucrare. Următorul tablou D, care pune în evidență variațiunea succesivă de la 1886 până la 1889, conține elementele dosate, calculate sub formă de oxyzi și raportate la litru, cuprinde :

1^o Intr'ua probă de apa luată în toamna anului 1886 din puțul iodurat, atunci când avea numai câți-va metri de adâncime și un debit neînsemnat. Această probă ne-a fost trimisă de D. Dr. Zorileanu într'ua cantitate prea mică pentru a putea face uă analiză cantitativă completă.

2^o Intr'ua probă luată din puțul iodurat în toamna anului 1887, când puțul avea uă adâncime de 31 metri și o secțiune patrată de 1½ metri lature; debitul se taxa la aproximativ 7 metri cubi. Această apă am luat-o la fața locului, în urma unei invitări a D-lui I. C. Bratianu.

3^o In proba de apă iodurată a cărei analiză face obiectul prezentei lucrări, proba luată după cum am menționat deja în 10/22 August 1889 în urma invitațiunei D-lui Inginer Bottea, șeful serviciului apelor minerale.

Datele analitice trecute în tabloul D sub No. III sunt copiate din tabela B. Condițiunile în care se găsea la această dată puțul din care isvoraște apa iodurată erau, după cum am arătat deja la începutul acestei lucrări: adâncime 37 metri; secțiune de 8 metri pătrați (4×2) cu două compartimente ghisduite în mod sistematic; debit aproximativ 23 metri cubi.

D.

Tabloă synoptic conținând datele obținute la analiza chimică cantitativă a trei probe de apă iodurată de la Govora, luate în trei diferite epoci și anume toamnă 1886 (I), toamna 1887 (II) și 10/22 August 1889.

SPECIFICARE	I	II	III	Observațiuni
Densitatea la 15° Cels.	1,04455	1,04932	1,05297	1) In acest chlor se cuprinde și ceva brom.
Materii solide totale în litru la 170° Cels. . .	62 gr. 920	69,7497	75,2577	
Oxyd de sodiu	nu s'a dosat	30,7863	32,7046	
Oxyd de amoniu		0,0218	0,0077	
Oxyd de calciu	0,875	0,0671	4,5788	2) Oxydul de fer, oxydul de aluminium și anhydrida fosforică s'a dosat în bloc și s'a găsit 0,0341 pe 1000 părți apă. Separarea și dosarea fie-cărei combinațiuni în parte nu s'a făcut.
Oxyd de bariu	nu s'a dosat	0,0099	0,0133	
Oxyd de stronțiu		0,0919	0,1201	
Oxyd de magneziu	0,285	4,4932	1,6434	
Oxyd de fer	nu s'a dosat	0,0341 ²⁾	0,0320	
Oxyd de aluminium			0,0094	
Chlor	37,820 ¹⁾	43,0093	46,1169	
Brom	nu s'a dosat	0,0167	0,0234	
Iod	0,019	0,0291	0,0353	
Anhydridă carbonică	0,032	0,052	0,0684	
Anhydridă fosforică	nu s'a dosat	s'a dosat în bloc cu oxydul de fer și aluminium.	0,0019	
Materii organice	nu s'a dosat	nu s'a dosat	0,3438	

Din cele ce preced, precum și din inspecțiunea tabloului D se degaje următoarele fapte :

1^o De la 1886 până la 1889 apa iodurată a isvorât cu o intensitate din ce în ce mai mare, eară concentrațiunea ei a sporit de la 62gr.,920 materii solide pe litru la 75gr.,2577, adică cu 12gr.,3377 pe litru, ceea-ce reprezintă un spor de materii solide de 20%.

2^o Sărurile de calciu și magneziu sunt coprinse într'ua cantitate de circa 6 ori mai considerabilă în apa iodurată analizată în 1887 ca în cea analizată în anul anterior (1886). Din contră nu este mare diferență între cantitatea sărurilor de calciu și magneziu conținute în apa iodurată examinată în toamna 1887 și cea luată spre analiză în 10/22 August 1889.

3^o Iodul și bromul au mers sporind treptat cu concentrațiunea apei iodurate. In toamna anului 1886 apa iodurată coprindea 19 miligrame iod pe litru, în toamna anului următor (1887) cantitatea iodului s'a urcat la 29,1 miligrame pe litru și în fine la 10 August 1889 a ajuns la 35,3 miligrame pe litru. Sporul s'a făcut prin urmare în raportul aproximativ de 1 : 1½ : 2. Bromul a mers

și el crescând : în apa iodurată ce isvora în toamna anului 1887 se coprindea 16,7 miligrame brom pe litru, în cca care isvora la începutul lui August 1889 cantitatea bromului s'a urcat la 23,4 miligrame pe litru. Sporul bromului s'a efectuat în raportul aproximativ de 2 : 3.

4. Sărurile de amoniu au scăzut din toamna anului 1887 până la 10/22 August 1889, reducându-se aproape la 1/3 din ce era în prima epocă.

Apa iodurată de la Govora ast-fel precum ne o înfățișează ultima analysă, vezi tabela C, este o apă sărată concentrată, iodo-bromurată și feruginoasă. Intr'adevăr, ea coprindea în cifre rotunde : 75 grame săruri pe litru, din care 61½ grame sare ordinară, 9 grame chlorură de calciu și 4 grame chlorură de magneziu ; iar restul de 1/2 gram, conține pe lângă alte săruri de mai puțină importanță, 40 miligr. iodură de magneziu corespunzând la 35,5 miligr. iod, 27 miligr. bromură de magneziu, corespunzând la 23,4 miligr. brom și în fine 49m iligr. carbonat de fer.

Apa iodurată din Govora este de sigur uă apă minerală

superioară. Ea poate fi comparată cu apa minerală din isvorul «Tassilo», cel mai apreciat din cele trei izvoare care au făcut reputațiune, putem zice universală stațiunii balneare Hall din Austria superioară.

În tabelele E și F sunt puse față în față analizele apei iodurate din Govora și isvorului «Tassilo» din Hall. Analiza apei din isvorul «Tassilo» este cam veche; ea datează din 1859 și a fost făcută de Kauer.

E

Tablou indicând în mod comparativ elementele coprinse în apa iodurată de la Govora și în isvorul «Tassilo» din Hall (Austria superioară) calculate sub formă de oxizi.

Specificarea oxizilor	Govora	Hall isvorul
	apă iodurată	„Tassilo“
	Una mie părți apă conține părți	
Oxyd de sodiu	31,0594	6,4491
Oxyd de potasiu	—	0,0243
Oxyd de amoniu	0,0073	0,0360
Oxyd de calciu	4,3485	0,2023
Oxyd de bariu	0,0107	—
Oxyd de stronțiu	0,1141	—
Oxyd de magneziu	1,5607	0,1244
Oxyd de fer	0,0320	0,0030
Oxyd de aluminiu	0,0094	0,0147
Bioxyd de carbon	0,0650	0,4366
Pentoxyd de fosfor	0,0019	—
Bioxyd de siliciu	—	0,0249
Chlor	43,7970	7,9687
Brom	0,0220	0,0508
Iod	0,0345	0,0390
Materii organice	0,3265	—

F

Tablou indicând în mod comparativ sărurile coprinse în apa iodurată de la Govora și în isvorul «Tassilo» din Hall (Austria superioară).

Specificarea sărurilor	Govora	Hall isvorul
	apă iodurată	„Tassilo“
	Una mie părți apă conține părți	
Chlorură de sodiu	58,5286	12,1700
Chlorură de potasiu	—	0,0397
Chlorură de amoniu	0,0151	0,0733
Chlorură de calciu	8,5781	0,4009
Carbonat de calciu	0,0341	—
Fosfat de calciu	0,0041	—
Chlorură de bariu	0,0145	—
Chlorură de stronțiu	0,1746	—
Chlorură de magneziu	3,6775	0,2426
Bromură de magneziu	0,0255	0,0584
Iodură de magneziu	0,0377	0,0426
Carbonat de fer	0,0464	0,0044
Oxyd de aluminiu	0,0094	0,0147
Anhidridă silicică	—	0,0249
	71,1455	13,0715
Materii organice	0,3265	—
	71,4720	13,0715
Anhidridă carbonică semicombinată	0,0326	0,0016
Anhidridă carbonică liberă	—	0,4334

Iată acum caracterele diferențiale ale acestor două izvoare :

1^o Apa iodurată din Govora este mult mai încărcată cu săruri de cât cea din Hall; într'adevăr un kilogr. apă iodurată de Govora conține 71 gr., 1455 săruri pe când 1 Kilogr. apă din sorginta Tassilo nu conține de cât 13 gr. 0715.

2^o Apa iodurată din Govora este ceva mai variată în compoziție de cât cea din Hall: isvorul Tassilo conține săruri de potasiu și anhidrida silicică în mai mult ca apa iodurată din Govora, pe când aceasta din urmă conține săruri de bariu și stronțiu, anhidrida fosforică în mai mult ca isvorul Tassilo. Apa iodurată din Govora mai conține și materii organice.

3^o Sărurile coprinse în apa iodurată de la Govora și cea din isvorul «Tassilo» se compun în cifre rotunde din :

	Govora	Hall
Chlorură de sodiu	82	92
Chlorură de calciu	12	3
Chlorură de magneziu	5	2
Alte săruri	1	3
	100	100

4^o Elementele caracteristice ale ambelor ape sunt fără îndoială bromul, iodul și ferul. Apa din Govora conține 1^o) mai puțin ca jumătate din cantitatea bromului ce se află în apa din isvorul Tassilo 2^o) uă cantitate aproape egală de iod și 3^o) de zece ori mai mult fer. Iată într'adevăr cifrele exacte :

Un kilogram apă din

puțul iodurat de la Govora	din isvorul Tassilo de la Hall
----------------------------	--------------------------------

coprinde miligrame

Brom	22,0	50,8
Iod	34,5	39,0
Carbonat de fer	46,4	4,4

— Terminăm această lucrare reamintind că analiza făcută de Kauer înfățișează compoziția isvorului Tassilo ast-fel precum era acum 31 ani. Se poate prea bine ca apa din acest isvor să se fi slăbit sau concentrat. În privința aceasta este remarcabil faptul constatat de Feltenberg, că în apa iodurată din Saxon conținutul de iod poate varia în câte-va zile de la 17,5 miligr. la 93 miligr. iod pe Kilogr. de apă în anumite epoce. Ori-cum ar fi, însă, nu e mai puțin adevărat că stațiunea balneară Hall din Austria superioară, continuă a fi locul de cură, cel mai însemnat pentru scrofuloși, syphilitici, pentru boalele organelor sexuale la femei, pentru boalele oaselor și articulațiilor, pentru boalele genito-urinare la bărbat pentru catare cronice ale organelor respiratorii, pentru maladii de ochi și pentru rachitici.

România posedă în apa iodurată de la Govora uă apă minerală de aproape aceeași compozițiune ca aceea din

isvorul Tassilo și avem tot dreptul a spera că prin concursul inteligent a balneologilor români, Govora va fi în scurt timp pentru România ce este Bad Hall pentru Austria

A. O. Saligny,

Maxim Popovici.

Câte-va date observațiuni asupra Gelivității pietrelor întrebuințate în construcție

În cele ce urmează, m'ar propus a reaminti câte-va cunoștințe asupra modului cum se compoartă pietrele față cu înghețurile, asupra slăbirei rezistenței acestor materiale prin acțiunea repetată a frigului, și în fine a examina care ar fi mijloacele de care am putea să ne servim, pentru a ajunge să cunoaștem complet dacă cutare piatră este sau nu gelivă.

Vom afirma de la început că de și s'au făcut oare-care experiențe, și s'au prezentat mai multe memoriuri asupra acestei chestiuni, rezultatele ce s'au obținut nu au fost concludente, adică nu putem să ne bazăm cu destulă siguranță pe dăsenle pentru a ne pronunța asupra gelivității unei pietre ce ni se prezintă în construcție.

În adevăr, procedeul lui Brad și Héricard de Thyri, adică cufundarea pietrilor într'o baie caldă de sulfat de sodă, nu poate să se recomande ca o încercare decisivă; căci s'a observat că unele pietre rezistând la forța expansivă a acestei sări, nu a putut rezista frigului repetat în curs de mai mulți ani, după cum a constatat D-nu Vicat (analele P. S. 1829) că un pod în piatră care a rezistat în timp de 10 ani, după o iarnă în care frigul a fost mai jos de 22° Celsius, diferitele bucăți ale podului prezentau sfărământuri și fissuri.

Cea ce este însă și mai remarcabil de observat, aceste accidente s'au înmulțit în anii următori într'un chip simțitor, și aceasta nu doar prin faptul că s'a schimbat constituțiunea moleculară a pietrelor, ci fiind că fie care bucată sfărâmată s'a supus acțiunii frigului, după cum se supusese și partea întreagă.

Ca concluzie D-nu Vicat spune că aceste pietre rezistase perfect forței expansive a sulfatului de sodă. Și că prin urmare acest procedeu nu ne dă nimic sigur. Tot astfel susțin și Morandiere și Croizette Desnoyers.

În fine D-nu Vicat terminând această darc de seamă, zice că ar trebui să se dea o explicațiune satisfăcătoare asupra acțiunii înghețurilor față cu pietrele.

Mulți observatori în urmă, au căutat să răspundă la această chestiune, însă mai toți au atribuit efectului înghețului, alte cauze de deteriorare a pietrelor.

În adevăr, precum observă Violet-le-Duc, apa din pământ fiind încărcată cu diferite săruri și pătruzând în zidărie, în urma evaporațiunii la suprafață, sărurile cristalizează, prin faptul cristalizațiunii, se produce un fel de umflare analoagă cu cea care se formează când apa și schimbă starea trecând în formă de ghiață, din această umflare se naște un travaliu molecular, care este de multe ori suficient pentru

a deslipi grăunții pietrelor unii de alți și a produce astfel deteriorarea după cum toți cunoaște efectele distrugătoare ce produce azotatul de potasă.

Iată dar un fapt de deteriorare al pietrilor analog cu acela produs de îngheț.

Cestiunea prin urmare, compoartă în sine o serie de fenomene complexe, cari pot să se controveze sau mai bine zis, să se confunde, unele cu altele.

În aceste timpuri (1830) când s'a agitat pentru prima oară această chestiune, de și se știa că o piatră gelivă este aceea a cărei rezistență la tracțiunea longitudinală, este mai mică de cât forța de expansiune a apei conținută în porii săi, în momentul transformării acestei ape în ghiață, totuși nu se putea aprofunda chestiunea de oare-ce teoria mecanică a căldurei nu era încă bine stabilită, o dată aceasta stabilită, s'a putut trata chestiunea mai științific.

În adevăr se examinăm cum s'ar produce deslipirea grăunților pietrilor prin faptul înghețurilor.— Apa conținută în porii pietrilor înghețând, pierde o cantitate de căldură pe kgr. egală după Desaius cu 79.25 calorii, această căldură degăgându-se, se traduce prin producerea unui travaliu molecular al cărui efect indicat este slăbirea rezistenței pietrilor la tracțiunea longitudinală.

Suntem prin urmare pe drum de a putea judeca despre travaliu molecular ce ar produce apa prin înghețare.

După Joule o cantitate oare-care de căldură aplicată asupra unui corp, fără ca să-i ridice temperatura, produce o cantitate de travaliu de 425 kgrm. pentru o calorie, prin urmare căldura pierdută de 1 kgr. de apă când se transformă în ghiață fiind 79.25 calorii, travaliul produs va fi:

$$79.25 \times 425 = 33681 \text{ kgrm}25$$

Acesta este dar travaliul la care trebuie să ne așteptăm că se va produce prin înghețarea unui gram de apă.

Teoreticește vorbind, ar fi acum foarte simplu să judecăm despre gelivitatea sau negelivitatea unor pietre; căci cunoscând densitatea, porozitatea și rezistența la tracțiunea longitudinală pe cm² putem să zicem că dacă cantitatea de apă conținută într'un cm³ de piatră nu produce prin înghețare o forță mai mare de cât rezistența la tracțiune pe cm², piatra nu e gelivă.

În practică însă, chestiunea se complică, din cauză că sunt și alte considerațiuni de cari trebuie se ținem seamă în cunoașterea acestor defectuoșități ale pietrilor.

În adevăr se știe:

1. Că pietrele sunt lipsite de omogenitate.
2. Ca starea de suprafusiuni a apei conținută în interiorul pietrilor, poate se dea altă fază înghețului; căci apa conținută în tuburi capilare poate foarte bine suferi o temperatură sub zero fără ca să înghețe.
3. În fine că acțiunea chimică a apelor de carieră pot întârzia sau grăbi fenomenul înghețului, după cum ele conțin săruri marine, sau formează cu apa de suprafusiune, amestecuri refrigerente.

Să examinăm fie-care din aceste cauze:

1. Sub punctul de vedere al lipsei de omogenitate nu vom vorbi de cât de pietrelor cari ar fi menite să fie întrebuințate în construcție, adică de acelea cari nu prezintă defectuosități prea aparente și care s'ar găsi la prima vedere că ar putea figura în construcție.

În caetele noastre de sarcini se specifică acum cariera de unde antreprenorul este obligat să aducă probe, și toată analiza se mărginește asupra acestor probe, care găsindu-se bune, rămâne ca antreprenorul să și procure piatra necesară din cariera de unde a prezentat probele.

Voiu căuta să probez că natura unei pietre extrasă din aceeași carieră nu este aceeași și că o scrupulozitate mare trebuie urmată de inginer la facerea recepțiunii acestor soiuri de materiale.

În adevăr, după experiențele D-lui Vaudayer, citate în tratatul D-lui Chateau : La technologie du bâtiment, într'o carieră de unde provine aceeași specie de piatră și care ar aparține aceluiaș banc, poate să existe nu numai diferențe în rezistență, dar chiar deosebiri simțitoare sub raportul absorbțiunii apei; căci D-sa a găsit pentru piatra de Chirrence, odată o putere de absorbțiune de 9 pentru 100 a volumului de eşantillon considerat și altă dată 36 pentru 100, experiențele fiind făcute în vid.

Ar trebui prin urmare nenumărate experiențe asupra porozității pietrelor, pentru a se putea stabili o mijlocie practică și ar trebui de asemenea când experimentăm piatra la tracțiunea longitudinală, se o punem în condițiunii analoge cu acelea când s'ar simți acțiunea înghețului, adică să se afle în o stare de saturațiune a apei ce ar putea conține porii sei.

Dacă piatra este stratificată, încercările trebuiesc făcute perpendicular pe stratificațiune.

Afară de acestea circumstanțele modului de acțiune a tracțiunii, fiind diverse după Hodgkinson, va trebui să reducem cifra obținută la $\frac{1}{3}$.

D-nu Hodgkinson a făcut experiențe asupra fontei, un metal care se aseamănă în structură cu unele pietre, și a ajuns la rezultatele următoare :

Supuind o piesă la tracțiune în sensul axei de figură, a găsit rezistența de $12,^k 043$ pe m/m^2 , și supuind aceeași piesă la tracțiune în sensul uneia din axe, a găsit numai $4,^k 124$ pe m/m^2 .

D-nu Braun spune că nu este numai această corecțiune ce trebuie să facem în stabilirea coeficientului practic al gelevității, ci mai sunt și alte cauze de care trebuie să ținem seamă.

În adevăr, este evident că înainte ca rupțura să se producă în interiorul pietrelor supuse la experiența, se petrece un fel de dezagregațiune a materii, care se traduce prin fissuri și sfărâmături și acestea singure ar putea să deterioreze piatra, astfel că rezultatul final a experienței nu ne arată nimic concludent.

Aceste observațiuni trebuiesc făcute, zice dânsul, și dacă este permis a judeca prin analogie cu fonta, aceste fissuri se produc la o încărcare care variază de la $\frac{1}{18}$ la $\frac{1}{2}$ din încărcarea care produce rupțura totală.

Va trebui dar, pe lângă coeficientul de $\frac{1}{8}$ introdus pentru a ține seamă de lipsa de omogenitate, să introducem și un alt coeficient variind de la $\frac{1}{18}$ la $\frac{1}{20}$, după natura pietrelor, pentru a ține seamă de stabilirea materii înainte de rupțura ei totală și poate ar mai trebui și alți coeficienți de introdus pentru a ține seamă de alte cauze imperfect cunoscute.

2) *Examinarea fenomenului de suprafuziune a apei.* Primul care s'a ocupat cu această chestiune, inginerul Minard, iată cum se exprimă :

«S'a văzut adesea că o piatră angajată într'un zid de fațadă, a rezistat la 3 sau 4 ierni, în timpul cărora temperatura s'a scoborit de sigur cu mult sub zero; și că aceeași piatră nu a mai rezistat la frigul unei ierni următoare.» Acest rezultat, zice dânsul, nu poate fi atribuit unei intensități mai mare a frigului, pentru că dilatațiunea necesară la formarea ghieței, ar fi produs rupțura fie că temperatura se oprește la un grad de desubtul lui zero, fie că ea descinde cu mult mai jos.

Această opiniune a inginerului Minard a fost cu drept contestată; căci este foarte bine cunoscut că apa în niște tuburi capilare, poate să rămână liquidă chiar sub zero, fără a vorbi de alte circumstanțe cari ar putea întârzia momentul congelețiunii.

Această contestațiune este bazată și pe observația D-lui Vicat care ne arată că pietrele podului de la Borèzze rezistare la 10 ierni, și s'auffărîmat în urma unei temperaturi de 23° sub zero.

Afară de acestea în tratatul D-lui Minard se mai văd citate și alte experiențe făcute cu un fel de piatră calcară (craie tuffan), însă fără ca să se arate o explicațiune a faptelor petrecute.

În adevăr, am luat zice dânsul mai multe bucăți de piatră, *eșind din carieră* și de natură foarte gelivă, le-am saturat cu apă în interior prin imersiuni gradate și prelungite, apoi le-am expus subit la o temperatură de $12^{\circ}C$ sub zero; le-am lăsat 24 ore și apoi le-am pus într'o cameră bine încălzită; ele au rămas perfect întregi și nu s'a putut separa bucățile unele de altele. Acesta este un fapt petrecut și nimic mai mult, însă nu ne spune cum s'ar explica acest fenomen, care de altmintrelea și are sediul în faptul că o piatră saturată cu apă și expusă subit la un frig excesiv, se acoperă cu o pozghiță de ghiață, care o proteje în interior contra înghețului.

A doua experiență a D-lui Minard nu a fost mai fericită ca concluziune și aceasta tot pentru motivul arătat mai sus.

Iată în ce constă această experiență :

S'a luat o piatră de aceeași natură ca cea de mai sus și dacă într'un cub din această piatră s'a practicat o gaură în care s'a turnat apa, și s'a astupat cu un dop de ghiață, expunându-se trei ore la 10° de frig, gaura s'a găsit goală și pereții cubului erau tapetați cu mici ace de ghiață.— Faptul acesta observat, D-nu Braun vine și îl explică arătînd că ghiața formată la suprafață a provenit din apa conținută în porii pietrei, pe care di-

latațiunea a făcut-o se iasă afară, golul produs prin eșirea acestei ape la suprafață, a fost umplut cu apa conținută în gaură care la rîndul ei a fost protejată contra înghețului de ghiață cu care se astupase orificiu și de sigur dacă s'ar fi cântărit ghiața formată pe pereți, reducând bine înțeles densitatea ei la cea a apei, s'ar fi aflat că greutatea ei era egală cu cea a apei din gaură.

D-nu Vicat a arătat în urmă prin date practice că sunt eronate concluziunile ce D-nu Minard a căutat se tragă din experiențele sale, ast-fel că aceste experiențe nu ne probează nimic contra gelivității pietrelor și când D-nu Minard a zis că o piatră nu e gelivă, trebuie să recunoaștem după cele arătate mai sus că dînsul s'a pus în niște condițiuni, cari judecate mai minuțios, probează tocmai contrariul; căci este aproape incontestabil că piatra suferă de frig și când cioplitorii de pietre zic că nu e bine să se cioplească piatra în diminețile friguroase ale iernei de oare-ce piatra este înghețată, au foarte multă dreptate, spune D-nu Braun, pentru că dacă detașăm un fragment din această piatră, vedem strălucind casura tutor reflectelor apei cristalizate, pe când în starea normală această cassură este seroasă și nu are acel reflect al apei înghețate.

Rămîne se studiem a treia cauză care complică fenomenul gelivității pietrelor anume:

Apa de carieră.— Această apă prin compozițiunea ei chimică poate întârzia sau grăbi momentul înghețului.

Pietrile extrase din cariere în timpul iernei strălucește, după cum observă D-nu Chateau, căci apa de carieră nu a avut timpul să se evaporeze, pe când dacă această apă s'a evaporat, de și prin această evaporațiune pietrele devin capabile de a absorbi în urmă o cantitate mai mare de apă, ele cu toate acestea sunt negelive, și iată cum ne explică dînsul acest fapt.

«Dacă admitem cu geologul Lyell, că apa de carieră conține în soluțiune corpuri streine care se depun în timpul evaporațiunei sale, în micile cavități pe care această apă le umplea mai înainte, piatra nu mai poate să fie pătrunsă în urmă de apă în aceleași condițiuni dacă ea mai poate să absoarbă atîta și chiar mai multă apă ca la început, aceasta se întâmplă în cele alte cavități și atunci înțelegem, că ea se comportă ast-fel față cu acțiunea gheței».

Acest fapt D-nu Braun caută să 'l explice prin prezența sărurilor solubile în apele de carieră, ast-fel clorurul de potasium sărurile marine etc. etc. sunt capabile să formeze amestecuri refrigerente cu apă în surfusiune

și să grăbească fenomenul înghețului; pe când prin evaporațiune, sărurile precipitându-se și formând corp cu piatra, nu pot să mai lucreze în acelaș mod.

Pentru a se face o idee mai completă asupra diversității fenomenelor cari însoțesc acțiunea înghețurilor asupra pietrelor e bine a se consulta nota D-lui Minard din analele P. S. 1833 și cea a D-lui Braun din 1833 precum și observațiunile D-lui Vicat asupra aceleași cestiuni.

Acești autori chiar, nu au pretențiunea a arăta toate cauzele cari complică această cestiune. — Ca consiliu, D-nu Braun spune că faptul cel mai important de cunoscut pentru a judeca despre întrebuințarea unei pietre, va fi tot-d'a-una: *Comparațiunea rezistenței sale la tracțiunea longitudinală cu forța expansivă a apei în momentul înghețului.*

Prin urmare ar trebui o seriă nenumărată de experiențe pentru a găsi coeficientul de gelivitate al fie-cărei naturi de pietre.

Iată care ar fi druniul de urmat în conducerea acestor experiențe: Se va lua 1cm³ de exemplu din piatra pe care voim să o experimentăm, se va căuta care este cantitatea de apă conținută în acest cm³ de piatră (prin mijlocul absorbțiunei și al cântăririlor), se va afla care este forța de expansiune a acestei ape înghețând, prin mijlocul echivalentului mecanic al căldurei.

Se va supune piatra apoi la experiențe pentru a afla rezistența la ruptură, cifră care va trebui să o reducem la $\frac{1}{3}$ pentru a ține seamă de experiențele citate mai sus ale D-lui Hodgkinson, se va reduce apoi și această cifră $\frac{1}{20}$ pentru a ține seamă de dezagregățiune produsă înaintea separațiunii complete.— Dacă după aceste reducțiuni, cifra dobîndită pentru rezistența pietrei la ruptură este superioară forței expansivă a apei conținută în acel cm³, *piatra nu e gelivă.* Contrariul va fi când cifra obținută pentru rezistența pietrei la ruptură, va fi mai mică de cât forța expansivă a apei din acel cm³ de piatră.

În lipsa unor asemenea experimente, singura indicațiune pentru a judeca despre gelivitatea pietrelor întrebuințate în construcție, este practica dobîndită în urma unor observațiuni de ani îndelungați asupra materialelor întrebuințate în construcție și în condițiuni de climă analoge cu acelea ale șantierului.

Gh. Popescu

Inginer în serviciu hydraulic.