

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ŞI ECONOMICE

SERIA C

Ştiinţa solului

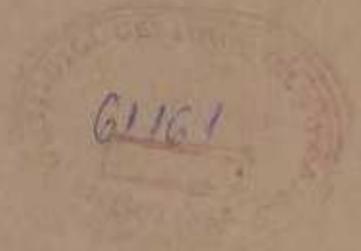
Nr. 4



CAPACITÉ MAXIMUM ET INTENSITÉ
D'ÉCHANGE DES ALUMINO-SILICATES
HYDRATÉS

PAR

N. CERNESCU



MONITORUL OFICIAL ŞI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAŢIONALĂ, BUCUREŞTI 1958



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA C

Știința solului

Nr. 4

CAPACITÉ MAXIMUM ET INTENSITÉ
D'ÉCHANGE DES ALUMINO-SILICATES
HYDRATÉS

PAR

N. CERNESCU



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1938



Institutul Geologic al României

TABLEAU I

La capacité maximum d'échange des colloïdes minéraux du sol

(d'après S. MATTSON).

| | SiO ₂ : R ₂ O ₃ | Calcium adsorbé dans une solution neutre de CaCl ₂ en milliéquivalents. |
|---------------------|--|--|
| Bentonite | 3,81 | 1,102 |
| Fallon | 3,82 | 0,947 |
| Sharkey | 3,18 | 0,796 |
| Marshall | 2,82 | 0,671 |
| Sassafras | 1,89 | 0,331 |
| Norfolk | 1,63 | 0,207 |
| Aragon | 0,55 | 0,164 |

Vu la difficulté de trouver parmi les colloïdes naturels, la gamme complète des valeurs du rapport SiO₂ : R₂O₃, on a préparé par voie humide, des silicates hydratés synthétiques d'aluminium ou de fer, soit en mélangeant des solutions de silicate de sodium avec des solutions de chlorure d'aluminium ou de fer, soit en effectuant une neutralisation cataphorétique de l'acide silicique avec les solutions colloïdales des hydrates d'aluminium ou de fer. En modifiant la réaction du milieu de précipitation et la concentration saline, on peut obtenir des produits très variés en ce qui concerne leur composition chimique.

Ce procédé est justifié par l'analogie entre la manière dont se poursuit le processus d'échange de cations pour les aluminosilicates synthétiques à caractère de gels mixtes, par rapport aux colloïdes naturels du sol. Il est connu que les colloïdes naturels opposent à l'action des acides et des alcalis, une stabilité plus forte que les colloïdes synthétiques, stabilité probablement due au vieillissement qui détermine des changements dans l'état d'agrégation. Dans une certaine mesure, les colloïdes du sol sont cristallins. Il semble cependant, que les



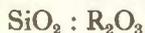
produits cristallins diffèrent selon les conditions climatiques et le degré d'altération, la composition chimique de la substance cristalline étant influencée par la composition du complexe dont il a pris naissance (SANTE MATTSON).

Pour les produits synthétiques, la capacité d'échange augmente avec l'accroissement de la valeur du rapport $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ de même qu'il a été établi pour les produits naturels. Après avoir dépassé une valeur limite du rapport $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ (9 pour les aluminosilicates, 4,2 pour les ferrosilicates), la capacité d'adsorption diminue et devient absolument insignifiante pour le gel d'acide silicique (SANTE MATTSON et J. S. CSIKY, 10).

La technique de travail qu'ont adoptée SANTE MATTSON et J. S. CSIKY est la suivante:

«On ajoute, à des volumes constants d'une solution 0,1 M de Na_2SiO_3 , en mélangeant rapidement, des quantités variables d'une solution 0,1 M AlCl_3 dont la teneur en acide chlorhydrique est suffisante pour déterminer un pH final, compris entre 5,0 et 5,5 (vérifié à l'aide du rouge de méthyle). Les précipités séparés par filtration, ont été séchés à l'air. Puis ils ont été lavés à l'acétate de baryum jusqu'à ce que la solution filtrée reste neutre, traités avec 10 cc BaCl_2 et lavés ensuite jusqu'à disparition de la réaction du chlore. Le baryum a été déplacé par une solution normale NH_4Cl et déterminé suivant la méthode connue. Les précipités ont été analysés en déterminant le contenu en SiO_2 et Al_2O_3 .

2. L'INTENSITÉ D'ÉCHANGE ET LE RAPPORT:



Nous nous permettons de remarquer, que dans le processus d'échange, il faut toujours faire distinction entre la capacité maximum d'adsorption et l'intensité du processus.

Nous comprendrons par *intensité d'échange*, la facilité avec laquelle les cations peuvent être enlevés au substratum adsorbant et qui dépend de l'état de dissociation du cation dans le corps de sédiment,



Comme on le verra plus loin, de même que la capacité d'échange, l'intensité d'échange varie d'après la valeur du rapport $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$, mais en sens inverse: l'enrichissement en silice de la substance colloïdale amène l'augmentation de la capacité maximum d'adsorption, mais détermine en même temps un affaiblissement appréciable de l'intensité de l'échange.

Nos recherches ont pour but de faire ressortir les relations qui existent entre le rapport $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ et l'intensité d'échange. Essentiellement, la technique de ce travail ne diffère de celle adoptée par SANTE MATTSON et J. S. CSIKY, que par le fait que les gels mixtes, séparés à l'aide d'une centrifuge, ont été lavés au moyen d'une solution neutre de chlorure de calcium jusqu'au complet remplacement du sodium, puis lavés à l'eau jusqu'à disparition de la réaction du chlore. Après séchage à 40° pendant 24 heures, on a procédé à l'analyse. Le silicate de calcium a été directement obtenu par la précipitation d'une solution de silicate de sodium avec une solution de chlorure de calcium; ensuite on a procédé comme ci-dessus. Les lavages ont été faits à l'aide d'une centrifuge. Les résultats de l'analyse des produits obtenus sont inscrits dans le tableau II.

Afin de vérifier la prémisse que l'intensité de l'échange dépendrait également de la valeur du rapport $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, nous avons fait une série d'expériences dirigées comme suit:

Dans une série de ballons jaugés à 50 cm, préalablement remplis jusqu'au trait de jauge avec une solution 0,1 N de KCl, on a mis les quantités de silicates synthétiques correspondant à 1,81 milliéquivalents de calcium adsorbés, soit 3 g du silicate A, 0,35 g du silicate B et 0,23 g du silicate C. Les ballons ont été laissés à la température de la chambre pendant 24 heures, en les agitant de temps à autre.

Après filtration, dans une partie alicote, on a déterminé le calcium déplacé dans la solution et qui correspond à la potasse adsorbée par le corps de sédiment. Pour le même rapport entre les cations présents dans la solution (5 milliéquivalents de potasse) et les cations présents dans le corps de sédiment (1,81 milliéquivalents de calcium) au commencement de l'expérience,



TABLEAU II

La composition chimique des alumino-silicates de calcium obtenus par précipitation par voie humide

| | Le pourcentage du poids (grammes) | Le pourcentage moléculaire (mol-grammes) | Rapports moléculaires $Al_2O_3 = 1$ | Rapports moléculaires $SiO_2 = 1$ |
|---|-----------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| <i>A.</i> | | | | |
| SiO ₂ | 31,87 | 15,60 | 2,97 | 1,00 |
| Al ₂ O ₃ | 18,31 | 5,27 | 1,00 | 0,34 |
| CaO | 1,70 | 0,89 | 0,017 | 0,0572 |
| H ₂ O | 48,13 | 78,25 | 14,87 | 5,02 |
| <i>Un gramme de silicate contient 0,608 milliéquivalents CaO.</i> | | | | |
| <i>B.</i> | | | | |
| SiO ₂ | 44,73 | 26,60 | 6,95 | 1,00 |
| Al ₂ O ₃ | 10,92 | 3,83 | 1 00 | 0,144 |
| CaO | 14,50 | 9,24 | 2,41 | 0,348 |
| H ₂ O | 30,43 | 60,33 | 15,77 | 2 27 |
| <i>Un gramme de silicate contient 5,171 milliéquivalents CaO.</i> | | | | |
| <i>C.</i> | | | | |
| SiO ₂ | 47,84 | 27,94 | — | 1,00 |
| Al ₂ O ₃ | — | — | — | — |
| CaO | 21,52 | 13,46 | — | 0,482 |
| H ₂ O | 30,08 | 58,46 | — | 2,096 |
| <i>Un gramme de silicate contient 7,68 milliéquivalents CaO.</i> | | | | |

les quantités de calcium déplacées diminuent avec la valeur du rapport SiO₂ : Al₂O₃. Les résultats se vérifient également pour d'autres concentrations de la solution de KCl (2,5 et 1,0 milliéquivalents dans 50 cmc de solution) (tableau III).



TABLEAU III

Les quantités de calcium déplacées dans les différents aluminosilicates synthétiques pour les mêmes conditions initiales d'équilibre

| | Quantités de calcium, en milliéquivalents, déplacées dans 50 cmc de solution de KCl avec un contenu initial de: | | |
|-------------------------------------|---|-----------------|-----------------|
| | 5 milliéquiv. | 2,5 milliéquiv. | 1,0 milliéquiv. |
| A. (3 g à 1,81 milliéquiv. Ca) . | 1,16 | 0,89 | 0,54 |
| B. (0,35 g à 1,81 milliéquiv. Ca) . | 0,57 | 0,45 | 0,34 |
| C. (0,23 g à 1,81 milliéquiv. Ca) . | 0,42 | 0,35 | 0,31 |

Le tableau 4, contient les valeurs des constantes de l'isotherme de FREUNDLICH, calculées par l'application de la méthode des petits carrés à la forme logarithmisée. A l'aide de ces constantes on a construit les courbes de la figure 1, qui

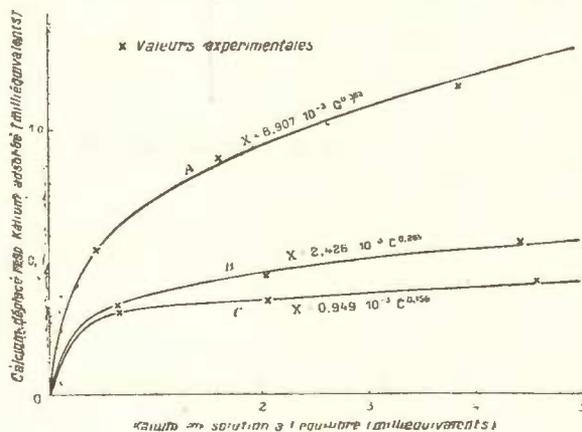


Fig. 1. — L'intensité d'échange et le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. Pour le même rapport entre les cations présents dans le corps de sédiment et les cations présents dans la solution au commencement de l'expérience, les quantités de calcium déplacées diminuent quand la valeur du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ diminue. [$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 0,34(\text{A}) ; 0,14(\text{B}) ; 0,00(\text{C})$].



montrent que pour l'intervalle étudié, l'isotherme de FREUNDLICH décrit d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux. D'après la méthode proposée par G. WIEGNER (19), nous avons calculé à l'aide des constantes $\frac{1}{p}$ et k la valeur moyenne de l'échange (Austauschmittelwert) entre les concentrations 0 — 5. 10⁻³ équivalents. La valeur moyenne de l'échange a le grand avantage de pouvoir représenter par un seul nombre, le comportement à l'échange d'un certain silicate. Les valeurs moyennes inscrites dans le tableau IV concrétisent davantage

TABLEAU IV

Calcul des constantes de l'isotherme de Freundlich $x = k \cdot c^{\frac{1}{p}}$
à l'aide des chiffres du Tableau 3

| A. | | B. | | C. | |
|--|---|---|---|---|---|
| Kalium adsorbé resp. Calcium déplacé. (équivalents) | Kalium en solution à l'équilibre. (équivalents) | Kalium adsorbé resp. Calcium déplacé. (équivalents) | Kalium en solution à l'équilibre final. (équivalents) | Kalium adsorbé resp. Calcium déplacé. (équivalents) | Kalium en solution à l'équilibre final. (équivalents) |
| x | c | x | c | x | c |
| 1,16.10 ⁻³ | 3,84.10 ⁻³ | 0,57.10 ⁻³ | 4,43.10 ⁻³ | 0,42.10 ⁻³ | 4,58.10 ⁻³ |
| 0,89.10 ⁻³ | 1,61.10 ⁻³ | 0,45.10 ⁻³ | 2,05.10 ⁻³ | 0,35.10 ⁻³ | 2,15.10 ⁻³ |
| 0,54.10 ⁻³ | 0,46.10 ⁻³ | 0,34.10 ⁻³ | 0,66.10 ⁻³ | 0,31.10 ⁻³ | 0,69.10 ⁻³ |
| $k = 8,907 \cdot 10^{-3}; \frac{1}{p} = 0,362$ | | $k = 2,426 \cdot 10^{-3}; \frac{1}{p} = 0,269$ | | $k = 0,949 \cdot 10^{-3}; \frac{1}{p} = 0,156$ | |
| La valeur moyenne de l'échange de 0 à $c = 5 \cdot 10^{-3}$ équiv. $m = k \frac{c^{\frac{1}{p}}}{\frac{1}{p} + 1}$ | | | | | |
| $mA = 0,9607 \cdot 10^{-3}$ | | $mB = 0,4584 \cdot 10^{-3}$ | | $mC = 0,3590 \cdot 10^{-3}$ | |



l'observation faite, que l'intensité du processus d'échange diminue très rapidement avec l'enrichissement en silice de l'alumino-silicate.

3. L'INTENSITÉ D'ÉCHANGE ET LE DEGRÉ D'HYDRATATION DU SUBSTRATUM ADSORPTIF

L'augmentation de l'intensité d'échange avec l'enrichissement du gel mixte en alumine peut être expliquée par l'hydratation de l'alumine. L'hydratation plus forte du substratum adsorptif peut déterminer, en même temps qu'une augmentation des dispersions internes, l'affaiblissement de la force de liaison du cation dans le substratum. L'instabilité des aluminates alcalins, qui à cause d'une hydrolyse très intense se décomposent très facilement en $\text{Al}(\text{OH})_3$ et la base respective, est un fait connu. Afin de mettre en évidence cette relation entre la mobilité du cation et le degré d'hydratation du substratum adsorptif, nous avons déterminé la quantité totale d'eau retenue ou fixée à une certaine tension de vapeurs, par les divers alumino-silicates que nous avons préparés. On a pesé des petites quantités prélevées sur chaque alumino-silicate, qui ont été placées dans un dessiccateur contenant de l'acide sulfurique d'une concentration connue. Après 7—10 jours de séjour dans le vide, à une température de 20° , les fioles ont été de nouveau pesées. L'eau retenue a été calculée par rapport à la substance calcinée. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau V.

C'est à l'appui de ces données expérimentales que nous avons calculé le rapport $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ désigné par nous comme degré d'hydratation dans ce qui suit.

En règle générale, le *degré d'hydratation* à une certaine tension de vapeurs, s'accroît avec l'enrichissement en alumine ¹⁾.

¹⁾ Des données de la littérature, il ressort la même régularité pour l'argile colloïdale du sol. R. KAWASHIMA constate que la perte au rouge



Ce phénomène s'accroît pour les tensions de vapeurs qui se rapprochent de celles de l'eau pure. A l'aide des valeurs obtenues avec une solution d'acide sulfurique à 5%, très rapprochées de celles qui s'obtiendraient avec de l'eau pure, et les valeurs moyennes de l'échange du tableau IV, on a construit la courbe de la figure 2. Il résulte de cette figure, comme du

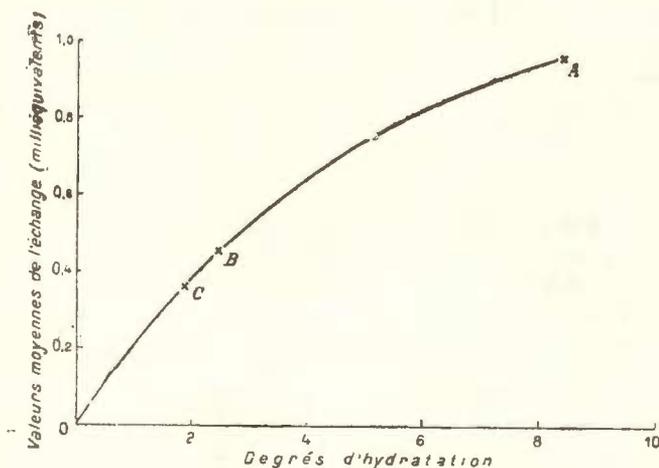


Fig. 2. — L'intensité d'échange et le degré d'hydratation du substratum adsorptif: l'enrichissement du gel mixte en alumine détermine une plus forte hydratation du substratum adsorptif ce qui amène l'augmentation de l'intensité d'échange (voir les tableaux III et IV).

tableau, que l'augmentation du degré d'hydratation, déterminé par l'enrichissement en alumine du substratum adsorptif, a pour conséquence l'augmentation de l'intensité d'échange, suite de l'affaiblissement de la liaison des cations dans le substratum.

de la fraction colloïdale du sol s'accroît avec l'enrichissement en alumine (*Bulletin of the agric. Chem. Society of Japan*. Vol. 13, No. 11, 1937 page 105).

Le tirage à part de cette note m'est parvenu pendant l'impression du présent article,



TABLEAU V

Quantité totale d'eau retenue par les divers aluminosilicates préparés par voie humide, à une certaine tension de vapeurs, à 20°. (La tension des vapeurs est exprimée par la concentration de la solution d'acide sulfurique employé)

| Silicate | Concentration de la solution de SO ₄ H ₂ | | | | | |
|----------|--|------|-------|------|--------|------|
| | 5% | | 44,3% | | 91,25% | |
| | a | b | a | b | a | b |
| A | 218,5 | 8,47 | 95,6 | 3,72 | 33,5 | 1,30 |
| B | 69,9 | 2,45 | 44,9 | 1,57 | 29,9 | 1,05 |
| C | 56,8 | 1,86 | 42,3 | 1,38 | 22,8 | 0,75 |

a) Grammes d'eau adsorbées par 100 g substance calcinée.
 b) Degrés d'hydratation: $\frac{H_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + CaO}$.

L'importance du degré d'hydratation du substratum adsorbant dans le processus d'échange des cations a été d'ailleurs reconnue dès les premières recherches dans ce domaine. En passant en revue toute la bibliographie qui a trait à ce sujet, nous dépasserions le cadre de ce travail. EICHORN a été un des premiers à s'apercevoir, que l'élévation du degré d'hydratation d'une roche augmente la force d'adsorption de l'ammonium du chlorure d'ammonium. R. GANSSSEN (2) a souligné la corrélation qui existe entre le contenu en eau et la propriété d'échange des cations pour les zéolithes. L'auteur considèrerait cette interdépendance comme un argument favorable à l'hypothèse que les ions échangeables seraient liés dans les aluminates, le contenu plus grand en eau étant une preuve que les oxydriles de l'acide silicique ne seraient pas neutralisés. Cette interprétation a été infirmée par la possibilité de rem-



placer l'eau dans les zéolithes par d'autres liquides, vapeurs ou gaz, qui ne peuvent donner, avec l'acide silicique, aucune combinaison chimique. Les études faites sur la structure des zéolithes, à l'aide des rayons X, ont montré que les molécules d'eau prennent des places déterminées à la proximité des cations qui se trouvent dans le réseau, là où un atome d'aluminium remplace un atome de silice (W. H. TAYLOR (13), F. WYART (22)). Les cations et les molécules d'eau sont distribués dans le réseau, le long d'une direction libre, qui forme une sorte de canal. La facilité avec laquelle les zéolithes peuvent changer l'eau et les cations est en relation avec l'existence même de ces canaux. H. PALLMANN (19) fait ressortir le fait en calculant le volume moléculaire relatif du zéolithe; l'augmentation du volume moléculaire détermine l'augmentation de l'intensité de l'échange, tel qu'il est prévu au tableau VI.

TABLEAU VI

(d'après H. PALLMANN)

| Zéolite | Volume moléculaire relatif | Intensité d'échange relative |
|-----------------------|----------------------------|------------------------------|
| Apophyllite | 49,6 | 0,000 |
| Analcime | 50,1 | 2,28 |
| Natrolite | 57,6 | 31,71 |
| Chabasie | 60,3 | 100,00 |

A coté du volume moléculaire relatif qui représente une première mesure approximative pour l'état de relâchement du réseau, ce qui différencie les zéolithes à intensité d'échange plus forte (Chabasie, Desmine, Stilbite, Permutite) de ceux à faible intensité d'échange (Natrolite, Apophyllite, Analcime), il y a le degré d'hydratation et la manière dont l'eau est distri-



buée dans le réseau. En calculant *le degré d'hydratation* [le rapport $\frac{H_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + MeO (Me_2O)}$] on obtient les valeurs suivantes:

| | |
|---------------------|------|
| Analcime | 0,33 |
| Natrolite | 0,40 |
| Stilbite | 0,75 |
| Desmine | 0,78 |
| Chabasia | 1,00 |

L'étude de J. WYART (22) sur la Chabasia, (représentant de la première catégorie) montre que la moitié du nombre total des molécules d'eau (6) est disposé autour des atomes de calcium tandis que l'autre moitié est entourée par des atomes d'oxygène. Cette différence dans la manière dont est disposée l'eau dans le réseau ressort également de l'allure de la courbe de deshydratation de la Chabasia. La Chabasia cède environ 50 p. cent de l'eau n'ayant pas atteint la température de 200°; il en est de même pour le Desmine et la Stilbite. L'Analcime et les autres zéolithes à intensité d'échange très réduite, cèdent jusqu'à la température de 200°, moins de 10% du contenu total d'eau (C. HERSCH, 3). L'hydratation du réseau cristallin et la mobilité de l'eau est donc beaucoup plus grande pour les zéolithes à intensité d'échange plus élevée.

Selon O. WEIGEL (15) l'alumine, l'acide silicique et les alcalis se relient dans le réseau zéolithique, pendant que le milieu solvant (l'eau) dans lequel se forme le cristal, est encore présent entre les atomes qui s'unissent et qu'il y reste sans prendre toutefois part à la constitution du réseau. « Comme suite à cette manière de se former, les atomes du silicate doivent vaincre, au moment de leur union dans le réseau, la pression interne du milieu solvant et par la suite, ils ne peuvent employer la totalité des champs de valence à la construction du réseau, vu qu'ils doivent compenser, à l'aide d'une partie de ces champs, la pression interne du milieu solvant ». Le champ de valence du réseau étant en même temps sollicité



par les molécules d'eau et par les cations, — la liaison des cations dans le réseau sera d'autant plus faible que l'hydratation du zéolithe sera plus forte. L'échange de la base d'un alumino-silicate est de fait un échange entre les ions et c'est pour cette raison que le processus d'échange proprement dit doit être précédé d'une dissociation partielle de la base adsorbée. La présence de l'essaim des ions à la surface des dispersions a été amplement prouvée par G. WIEGNER et H. PALLMANN (18) par l'effet dénommé *effet de suspension*. On comprend facilement, qu'une plus forte hydratation du substratum facilitera le passage dans la solution du cation de la base adsorbée et accentuera ainsi l'intensité d'échange.

Dans un travail (1) exécuté sous la direction du regretté professeur G. WIEGNER, ayant remarqué que, par rapport à la permutite, dans le cas d'une argile kaolinique, l'intensité d'échange des cations est plus grande, l'auteur mettait cette différence sur le compte d'une plus forte hydratation du substratum adsorptif de l'argile employée, formulant comme suit:

1. Pour le même substratum auquel peuvent être attachés des cations à possibilités d'hydratation différentes, l'échange sera d'autant plus fort, que l'hydratation de l'ion sera plus grande. (G. WIEGNER, 17 et H. JENNY, 7).

2. Pour des substratums différents, mais saturés avec le même cation (Ca — Permutite, Ca — Argile), l'échange sera d'autant plus fort, que la possibilité d'hydratation du substratum sera plus grande (N. CERNESCU, 1).

Pour le cas énoncé plus haut, P. SZIGETI (12, 19) trouve que l'argile respective saturée au calcium, retient 29,1% d'eau, tandis que la permutite ne retient que 19,2% d'eau, à la même tension de vapeurs (11,5 mm).

Cette corrélation entre l'intensité d'échange et le degré d'hydratation du substratum adsorptif apparaît de même dans les sols. S. S. JARUSOV (6) trouve que dans les différents sols, les valeurs représentant l'hydratation (Hygroscopicité: Capacité maximum d'échange) marchent de front avec la mobilité d'un certain cation.



W. H. PIERRE et G. D. SCARSETH (11), mesurent pour les colloïdes du sol, le pourcentage d'hydrogène changeable, déplacé par le potassium lorsque la quantité totale d'acétate de potassium employée équivaut la quantité d'hydrogène changeable dans le sol. La grandeur ainsi calculée, qu'ils appellent avidité de l'hydrogène changeable et qui n'est qu'une mesure pour l'intensité de l'échange, décroît avec l'accroissement des valeurs du rapport $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$.

Les composants minéralogiques des argiles indiquent la même relation entre l'hydratation du substratum adsorptif et l'intensité d'échange des cations. La Kaolinite, dont la capacité maximum d'échange n'excède pas 6 milliéquivalents aux 100 g, adsorbe 2 g H_2O pour 100 g, tandis que la Montmorillonite dont la capacité maximum est de 104 milliéquivalents, adsorbe 36,3 g H_2O pour 100 g (5), à la même tension de vapeurs (12 mm). La Kaolinite a possibilité d'adsorption et d'échange très réduite, ne cède presque pas d'eau jusqu'à 400°, pour qu'elle perde pratiquement toute l'eau à 450° (14%) en même temps que se produit l'effondrement du réseau cristallin. La Montmorillonite cède la plupart de l'eau au-dessous de 200°; jusqu'à 550° le processus de deshydratation reste réversible. C'est à peine vers 550° qu'elle perd l'eau retenue dans le réseau cristallin (5%), ce qui détermine la disparition du phénomène de gonflement cristallin (U. HOFMANN, K. ENDELL et D. WILM, 4).

Dans la Montmorillonite, les molécules d'eau sont entassées entre les plans formés par les atomes d'aluminium unis en haut et en bas sur des ponts formés d'atomes d'oxygène, avec des plans d'atomes de silice et d'oxygène. Ces paquets de plans atomiques ne sont unis que par des forces intermoléculaires très faibles, de telle manière que l'adsorption des molécules d'eau détermine une augmentation de la distance d'entre elles (10—20 Å p. Ca-Montmorillonite). La Montmorillonite subit un gonflement à l'intérieur du réseau (4, 5). La capacité maximum si élevée de la Montmorillonite peut s'expliquer, selon MARSHAL et NOLL, en admettant le remplacement d'une partie des atomes de silice dans le plan formé



d'atomes du silicium et d'oxygène par des atomes d'aluminium. Ce remplacement détermine un surchargement électro-négatif du plan qui serait neutralisé par les cations adsorbés. Il se peut que ce remplacement minimum du silicium par l'aluminium et la charge électronégative des plans, causée par ce remplacement, soient les facteurs déterminants du gonflement cristallin (U. HOFMANN et W. BILKE, 5).

Donc de même que pour les zéolithes, les mêmes différences en ce qui concerne la relation entre l'échange des cations et les possibilités d'hydratation et de deshydratation apparaissent pour les composants minéralogiques des argiles. L'hydratation plus puissante du substratum adsorptif est en relation avec l'existence des dispersions internes, la mobilité de l'eau adsorbée constituant une mesure de la grandeur de ces dispersions. La dissociation des ions dans le substratum sera également facilitée par une hydratation plus forte, l'intensité de l'échange des cations étant ainsi plus accentuée.

4. FAITS ET INTERPRÉTATIONS

En admettant que la neutralisation partielle de l'acide silicique, par Al_2O_3 , déterminerait une diminution de la capacité d'échange proportionnelle à la quantité de Al_2O_3 fixée dans le complexe, on obtiendrait une ligne droite.

Les données du tableau II transportées sur un diagramme (fig. 3), nous indiquent qu'idéalement, la capacité maximum de l'échange varie avec le contenu de l'alumino-silicate en SiO_2 , d'après une courbe en forme de *S* qui tendrait d'une manière asymptotique vers un maximum, qui correspond au silicate de calcium que nous avons obtenu par la précipitation du silicate du sodium avec $CaCl_2$ et dont le contenu en CaO est très rapproché du contenu correspondant à la formule SiO_3Ca .

Au-dessous de la valeur 9, établie par SANTE MATTSON et J. S. CSIKY (10), la capacité d'échange diminue très vite.



Les rapports entre les valeurs expérimentales et celles placées sur la droite, restent inférieurs à 1 et vont en diminuant pendant qu'augmente le contenu en Al_2O_3 . La diminution de la capacité pour les cations du complexe est relativement plus élevée que celle qui correspondrait à une neutralisation

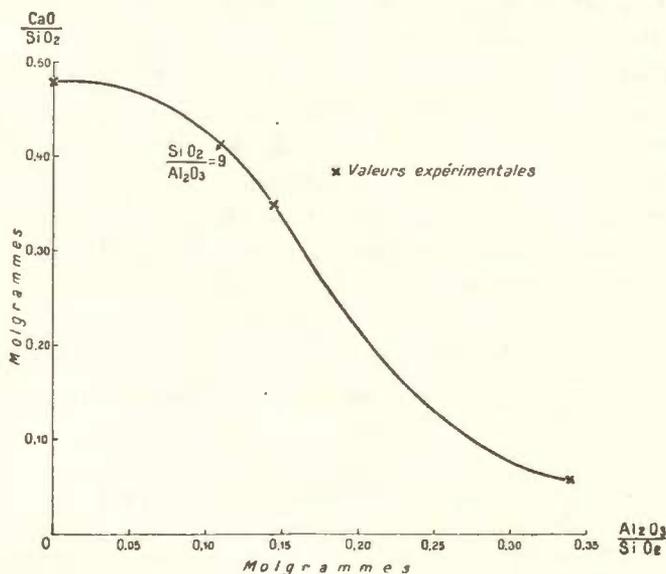


Fig. 3. — Graphique traduisant schématiquement la variation de la capacité d'échange avec la teneur de l'alumino-silicate en Al_2O_3 . (Vu le très petit nombre de données expérimentales le tracé de la courbe ne peut pas être exact; on doit considérer surtout l'allure générale de la courbe, dont la valeur reste seulement celle d'un schéma démonstratif).

proportionnelle avec le contenu en amphotéroïde. On peut admettre que la tendance d'hydratation de l'alumine retenue dans le gel mixte alumino-silicique, se fait ressentir plus fortement sous la valeur 9, déterminant des dispersions plus grossières qui assurent une intensité d'échange augmentée. La capacité d'échange inférieure par rapport à ce qui correspondrait à une neutralisation partielle de l'acide silicique par Al_2O_3 ,



peut s'expliquer par la sollicitation des charges électro-négatives du gel mixte entre les cations électro-positifs et les forces polarisantes des molécules d'eau. L'enrichissement en alumine, suivi d'une hydratation plus forte du substratum, déterminerait donc la diminution de la capacité d'échange avec l'affaiblissement de la liaison du cation, ce qui entraîne l'augmentation de l'intensité d'échange. Au delà de la valeur du rapport $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 9$, la structure assez fine due à l'homogénéité du gel, empêche le mouvement libre des cations à l'intérieur du gel. La capacité d'adsorption pour les cations est assez grande pour l'acide silicique en solution colloïdale, dispersé au maximum; passé à l'état de gel, les dispersions intérieures très fines empêchent la pénétration des ions (S. MATTSON, 9; G. WIEGNER, 21) l'intensité d'échange étant ainsi sensiblement diminuée. La capacité du gel de silice précipité dans une solution concentrée de sucre, est supérieure à la capacité du même gel précipité dans l'eau pure, à cause de l'agrandissement des dispersions internes (9). Le processus de vieillissement accompagné de la deshydratation du gel, transformera en partie l'acide silicique en silice anhydre, ce qui déterminera la diminution encore plus accentuée de la capacité d'adsorption du gel (S. MATTSON, 9). Les cations enfermés dans les dispersions internes du gel seront très difficilement — ou pas du tout — accessibles à l'échange.

Lorsque l'échange des cations a lieu à l'intérieur des micelles ou des cristaux (« *échange micellaire* », G. WIEGNER, 21), si le rapport entre le diamètre des pores et le volume des ions se rapproche de l'unité, le chemin des ions est bloqué et la vitesse de la diffusion sera de beaucoup diminuée (N. CERNESCU, 1). Si ce rapport diminue au-dessous de l'unité, les dispersions internes ne sont plus accessibles aux pores: l'échange n'a lieu qu'à la surface des micelles (*échange extramicellaire*, (20). Ce qui arrive lorsque pour un certain substratum on fait varier la grandeur des ions, a son analogie dans le changement des dispersions du substratum par rapport à un ion



déterminé. Dans le cas du permutite on observe une diminution continue de l'échange, pour les ions qui dépassent une certaine valeur; fait interprété par l'existence dans l'eugél de permutite, d'un système de pores et d'espaces lacunaires de dimensions très différentes. La diminution continue de l'échange lorsque le rapport $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ dépasse la valeur 9, peut être interprétée de la même manière: le nombre des dispersions internes qui reste inaccessible aux ions, augmente avec l'accroissement du rapport et devient maximum pour le gel de silice.

CONCLUSIONS

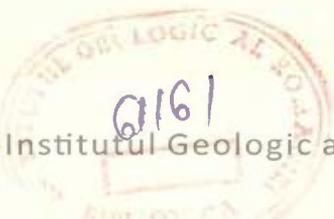
On doit considérer, dans le cas de l'échange des cations chez les alumino-silicates hydratés, non seulement la capacité maximum d'échange, mais aussi l'intensité de l'échange. Le rapport $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ détermine aussi bien la valeur de la capacité maximum, que l'intensité de l'échange.

La capacité maximum d'échange croît avec l'enrichissement en silice de l'alumino-silicate, tandis que l'intensité de l'échange décroît.

L'intense hydratation de l'alumine peut expliquer d'une manière satisfaisante ces observations expérimentales. L'enrichissement en alumine déterminerait la diminution de la capacité d'échange, par la neutralisation partielle du gel d'acide silicique aussi bien que par l'adsorption de l'eau, dont les forces polarisantes satisferaient, en partie, les champs de valence du gel alumino-silicique.

La forte hydratation du gel détermine également l'augmentation des dispersions internes du gel et faiblit la liaison des cations dans le substratum adsorptif, l'intensité de l'échange étant ainsi renforcée.

En solution dispersée au maximum, l'acide silicique a une capacité d'adsorption supérieure aux alumino-silicates. Une fois précipité, l'acide silicique ne peut plus être neutralisé à cause de sa structure trop fine, qui ne permet pas l'accès des cations,





BIBLIOGRAPHIE

1. CERNESCU N., Kationenumtausch und Struktur. *An. Inst. Geol. Rom.* Vol. XVI, 1931.
2. GANS R., *Jahrbuch d. Kgl. preuss. geolog. Landesanstalt.* Bd. XXVII, 1906, p. 63—94.
3. HERSCH C., Über den Wassergehalt der Zeolithe. *Inaug-Diss.* Zürich, 1887.
4. HOFMANN U, ENDELL K., u. WILM D., Röntgenographische u. Kolloidchem. Untersuchungen über Ton. *Angewandte Chemie* 47, 1934, p. 539—547.
5. HOFMANN U., u. BILKE W., Quellung und Basenaustauschvermögen des Montmorillonits. *Koll. Ztsch.* Bd. 77, 1936, p. 238—251.
6. JARUSOV S. S. On the mobility of exch. cations in Soil. *Soil science*, 43, 1937. p. 285—303.
7. JENNY H., Kationen u. Anionen-Umtausch an Permutit Grenzflächen. *Koll. Chem. Beihefte*, 23, 1927, p. 428—427).
8. MATTSON S., Anionic und cationic adsorption by Soil colloidal materials of varying $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ -ratio. *Proc. of Ist. Congr. of Soil Science.* Washington, 1927. IInd. Comission, p. 199—211.
9. — The laws of soil colloidal behavior. V Ion adsorption and exchange *Soil Science.* Vol. 31, 1931, p. 311—331.
10. MATTSON S. și CSIKY J. S., The laws of Soil colloidal behavior: XVI The cation exchange-maximum in alumino-silicates. *Soil Science.* Vol. 39, 1935, p. 161—165.
11. PIERRE W. and SCARSETH D. G. Determination of the percentage base saturation of Soils, *Soil science*, Vol. 31, 1931, pag. 99—113.
12. SZIGETI P. Über sogenannte negative Adsorption etc. *Koll. Beihefte*, 38 (1933) p. 99—176.
13. TAYLOR W. H., *Ztschr. f. Krist.* LXXIV, 1930, p. 1.
14. VAGELER P., Der Kationen u. Wasserhaushalt des Mineralbodens. Berlin, 1932, p. 196.
15. WEIGEL O., Eigenschaften u. Entstehung der Zeolithe. *Sitz. Ber. d. Ges. zur Forderung d. Naturw. zu Marburg*, V, 1924, S. 73—101.



16. WEIGEL O. u. STEINHOFF, Die Aufnahme organischer Flüssigkeitsdämpfe durch Chabasit. *Ztschr. für Kristallographie*, 1925, S. 125—124.
17. WIEGNER G. u. JENNY G., Über Basenaustausch an Permutiten. *Koll. Ztschr.* Bd. 42, S. 268—272, 1927.
18. WIEGNER G. u. PALLMANN H., Über Wassertstoff- und Hydroxylschwärmionen. *Verh. II Komm.* Budapest B., 1929, p. 92—144.
19. WIEGNER G., Kolloidchemie und Bodenkunde. *Actas del IX Congreso International de Quimica Agricola*. Tom. VII.
20. — Jonenumtausch und Struktur. *Trans. of. 3d Int. Congr. of S. S.*, Vol. III, 1936, p. 5—8.
21. WIEGNER G. Some physico-chemical properties of clays, *Journal of the Soc. of chemical Industry* Vol. L (1931).
22. WYART J., Recherches sur les zéolites. *Bulletin de la Soc. française de Minéralogie*. Tome LVI, 1933, p. 81—187.





Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României