

SÉRIE A, N° 2940
N° D'ORDRE :
3811

THÈSES

Thèse - K A 7
luc

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

— I. N. R. A. —

Louis-Robert MOREL

STATION de SCIENCE du SOL

Domaine Saint-Paul

84140 MONTFAVET

1^{re} THÈSE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DES PHÉNOMÈNES D'ÉCHANGE
SUR DIFFÉRENTS MINÉRAUX ARGILEUX

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 22 Mars 1956, devant la Commission d'Examen :

MM. WYART... *Président*

BOURCART {
SOUCHAY. } *Examineurs*

ANNALES DE
L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

7, rue Keppeler - Paris-16^e

1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÈRES.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GALLIEN	T	Embryologie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	EICHORN	T	Biologie végétale (P. C. B.).
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P. C. B.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{me} CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	THELLIER	T	Physique du Globe.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	AUDUBERT	T	Électrochimie.
JOB	T	Chimie générale.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	GRIVET	T	Radioélectricité.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
PÈRES	T	Mécanique des fluides et applications.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DUBREIL	T	Arith. et théorie des nombres.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	QUELET	T	Chimie organique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Chimie-Physique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	WIEMANN	T	Chimie (M. P. C.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	M. PRUVOST	T	Géologie.
WYART	T	Minéralogie.	AMIEL	T	Chimie (P. C. B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	HOGART	T	Minéralogie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions,	MAY	T	Biologie animale (P. C. B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	GUINIER	T	Physique (P. C. B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	JOST	T	Biologie (P. C. B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	FORTELT	T	Calcul des probabilités.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHWARTZ	T	Méth. Mathém. de la physique.
M ^{me} COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	MOLAVARD	T	Aviation.
P. DRACH	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
KASTLER	T	Physique.	NORMANT	T	Chimie (P. C. B.).
EPHROSSI	T	Génétique.	BENARD	T	Chimie (P. C. B.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	GELOSO	T	Chimie (S. P. C. N.)
LUCAS	T	Physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
MAX MORAND	T	Physique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
SOLEILLET	T	Physique.	CHADEFAUD	T	Botanique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DESTRIAU	T	Physique (M. P. C.).
DANJON	T	Astronomie.	M ^{me} LE BRETON	T	Physiologie générale.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	ESLANGON	T	Physique (P. C. B.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LELONG	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.	EHRSMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (M. P. C.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.)
			PIROT	T	Calcul des Probabilités.
			E. ROCH	T	Géologie.
			SCHATZMANN	T	Astrophysique.
			TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.

Secrétaire général C. MONIER

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DES PHÉNOMÈNES D'ÉCHANGE
SUR DIFFÉRENTS MINÉRAUX ARGILEUX**

Au cours de la préparation et de la soutenance de cette thèse, j'ai eu le privilège de bénéficier du bienveillant intérêt de différentes personnalités.

Monsieur le Professeur M. LEMOIGNE, Membre de l'Institut, m'a fait l'honneur de présenter certains de mes résultats à l'Académie des Sciences. Qu'il veuille bien agréer mes respectueux remerciements.

Monsieur le Professeur J. WYART a bien voulu marquer l'intérêt avec lequel il a suivi ces recherches en me faisant l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je voudrais lui exprimer ici l'hommage de ma reconnaissance.

Qu'il me soit aussi permis de remercier Monsieur le Professeur J. BOURCART et Monsieur le Professeur P. SOUCHAY qui ont examiné avec bienveillance les résultats de ce travail et accepté de faire partie de mon Jury.

Je ne saurais oublier la sympathie que j'ai rencontrée auprès de Monsieur l'Inspecteur Général J. RATINEAU, Membre de l'Académie d'Agriculture, Directeur de l'École Nationale d'Agriculture de Grignon ; qu'il veuille bien être assuré de ma respectueuse reconnaissance.

Le travail lui-même a été effectué sous la direction de Monsieur S. HENIN, Membre de l'Académie d'Agriculture, Directeur du Laboratoire des sols à l'Institut National de la Recherche Agronomique. Ses vues originales, ses conseils éclairés et son inlassable dynamisme ont été de précieux encouragements au cours de ces recherches. Que ce travail soit un témoignage de ma profonde gratitude.

Je voudrais aussi remercier particulièrement Messieurs les Directeur et Chercheurs du laboratoire des sols du Centre de Recherches Agronomiques de Versailles, des laboratoires de Minéralogie de la Sorbonne et du Muséum d'Histoire Naturelle et du laboratoire des Services Chimiques de l'État pour l'accueil très cordial qu'ils m'ont toujours réservé.

631.414.3 : 5:9.6.

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DES PHÉNOMÈNES D'ÉCHANGE
SUR DIFFÉRENTS MINÉRAUX ARGILEUX**

PAR

R. MOREL

Laboratoire de Chimie, École Nationale d'Agriculture de Grignon.

PLAN DU MÉMOIRE

- I. — Introduction.**
- II. — Conduite du travail expérimental.**
- A. — Préparation du matériel.
 - 1. — Choix des minéraux et des substances d'échange.
 - 2. — Préparation des minéraux argileux.
 - 3. — Préparation des cations échangeurs.
 - B. — Méthodes analytiques.
 - 1. — Techniques particulières aux suspensions.
 - 2. — Détermination des capacités d'échange.
 - 3. — Dosage des différents éléments.
 - C. — Techniques des différents échanges.
 - 1. — Courbes d'adsorption.
 - 2. — Courbes de désorption.
 - 3. — Bilans d'adsorption.
- III. — Présentation des résultats expérimentaux.**
- A. — Etude des courbes d'adsorption.
 - B. — Etude des taux d'adsorption en fonction des concentrations des ions échangeurs.
 - C. — Etude des courbes de désorption.
 - D. — Etude des bilans d'adsorption.
 - 1. — Kaolinite.
 - 2. — Halloysite.
 - 3. — Montmorillonite.
 - 4. — Vermiculite.
 - 5. — Phlogopite.
 - 6. — Sépiolite.
 - 7. — Argile de sol.
 - E. — Adsorption de deux ions en mélange.
- IV. — Exposé d'ensemble et discussion des résultats.**
- A. — Etude du comportement des ions de petites et moyennes dimensions.

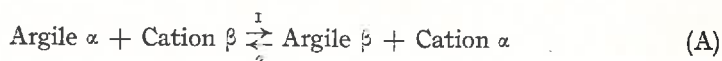
1. — Capacité d'échange de bases des minéraux étudiés.
 2. — Courbes d'adsorption.
 3. — Interprétation des taux d'adsorption observés.
 4. — Bilans d'adsorption.
- B. — Étude du comportement d'ions organiques de grandes dimensions.
1. — Étude effectuée sur l'argile de sol.
 2. — Étude effectuée sur une montmorillonite.
 3. — Étude effectuée sur une sépiolite et une kaolinite.
 4. — Conclusions sur la fixation par l'argile de molécules de grandes dimensions.

V. — Conclusions générales.

VI. — Bibliographie.

INTRODUCTION

Les phénomènes d'échange observés entre les particules d'une suspension d'argile et une solution saline ont donné lieu à de nombreux travaux ; les faits expérimentaux peuvent se traduire par la relation :



dans laquelle α représente les ions adsorbés sur le minéral et β les cations de la solution mise au contact de l'argile ; cette équation traduit le caractère stœchiométrique observé expérimentalement.

La capacité d'échange est expliquée par le caractère électronégatif des surfaces argileuses, caractère dû à deux causes essentielles :

1° Le déficit de charges produit du fait de la substitution dans le réseau du minéral d'un élément électropositif de valence n par un élément de valence $n - 1$;

2° L'existence de fonctions OH à caractère acide et portées par les siliciums constituant les arêtes des cristallites.

Le rapport entre la quantité de cations adsorbée et la quantité de cations mise initialement en présence de l'argile définit pour des conditions expérimentales données l'énergie de fixation de ces cations. Quelle que soit la valeur de celle-ci, l'équation (1) implique la possibilité par des contacts successifs de l'argile α avec une solution pure d'un sel du cation β , de remplacer tous les cations du minéral par des cations β de la solution ; on appelle capacité d'échange de bases de l'argile la quantité de cations β ainsi fixée, exprimée en équivalents.

Cette relation, quoique schématique, permet d'éclairer et de prévoir de nombreux faits expérimentaux.

Cependant, nous nous sommes demandé si cette équation traduisait

bien la réalité des phénomènes d'échange pour tout matériel argileux mis en contact avec la solution de tout cation dans des conditions expérimentales variées.

Tout d'abord, il est possible que les dimensions des ions constituent, dans certains cas, un obstacle à leur fixation par les minéraux argileux. WIEGNER et ses collaborateurs (29) ont étudié les phénomènes de blocage des cations échangeurs en fonction de leur taille en utilisant des ions ammonium plus ou moins substitués de dimensions croissantes.

Si aucun effet de blocage n'apparaît pour la kaolinite, par contre le phénomène est très marqué pour la chabasite ; dans le premier cas, il n'y a aucun obstacle à la fixation en surface de l'argile ; dans le second, la pénétration de la substance d'échange à l'intérieur des particules est conditionnée par les dimensions des voies de cheminement internes du minéral.

Plus récemment, BARRER (1) a porté son attention sur les propriétés de « filtres moléculaires » des cristaux de zéolites deshydratés. Ainsi, la mordénite adsorbe le méthane et l'éthane mais ne peut fixer le propane et les *n* paraffines plus élevées ; par contre, la chabasite adsorbe les *n* paraffines mais ne fixe pas les isoparaffines et les carbures aromatiques. Là encore, la dimension des molécules conditionne leur pénétration à l'intérieur du cristal.

Cependant, même pour une fixation essentiellement « externe » il est concevable, entre autres facteurs, que le caractère dimensionnel des ions échangeurs influe sur la rétention de ceux-ci. La surface des particules n'est pas, comme le fait remarquer OSTWALD, une surface au sens mathématique du terme (22) ; elle présente des fissures, des arêtes, des sommets et OSTWALD emploie le terme de « métastructure » pour désigner cette topographie particulière.

Dans ces conditions, des anfractuosités pourraient s'opposer à l'accessibilité de toute la surface des particules aux ions de dimensions importantes. Il y aurait en ces points empêchement stérique et la quantité d'ions β fixée demeurerait inférieure à la valeur de la capacité d'échange de l'argile évaluée avec des ions de petites dimensions. De plus, un empêchement stérique, en diminuant les quantités maxima de cations fixées par le minéral, modifierait de ce fait les caractéristiques des courbes d'adsorption sur l'argile des ions de grandes dimensions.

Inversement, il peut être observé que des particules de dimensions importantes ne rencontrent apparemment aucun obstacle à leur fixation sur les surfaces argileuses. Ainsi, GRIM, ALLAWAY et CUTHBERT (16) remarquent que des monoamines à longues chaînes sont susceptibles d'être adsorbées en quantités supérieures à la capacité d'échange de bases du minéral étudié ; ils expliquent cette fixation excédentaire par l'action des forces de Van der WAALS (16, 17).

Nous avons pensé qu'une irrégulière distribution des charges électri-

ques, tant sur la surface argileuse que sur les cations échangeurs, pouvait être à l'origine d'un comportement non stœchiométrique des échanges. En effet, en certains sites de la surface argileuse, un espacement trop grand entre les charges négatives serait en mesure d'empêcher leur neutralisation par toutes les charges positives d'un même cation polyvalent ; cette neutralisation, alors assurée nécessairement par un excès de cations échangeurs, ferait apparaître une quantité de cations adsorbée supérieure à la quantité des ions désorbés initialement fixés sur l'argile. De plus, les charges non utilisées des cations échangeurs devraient se trouver compensées par des anions prélevés dans la solution. L'échange ne serait plus stœchiométrique et la relation (A) ne représenterait plus fidèlement le phénomène.

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, il nous a paru indispensable d'envisager l'étude des réactions d'échange en faisant, non seulement une détermination des cations fixés, mais aussi un bilan complet de tous les ions susceptibles d'intervenir dans le phénomène. Ceux-ci sont tout d'abord, outre les cations échangeurs expérimentés, les cations désorbés initialement fixés sur l'argile ainsi que les anions de la solution d'échange. Mais il ne faut pas exclure la possibilité d'actions secondaires ; ainsi, des équilibres de pH peuvent intervenir, mettant en jeu des ions H^+ et OH^- dont il importe de tenir compte dans le bilan. Il est également reconnu que des argiles particulièrement « fragiles » dans des conditions données de pH sont susceptibles de libérer en quantités notables des éléments structuraux devenant de ce fait échangeables ; nous ne devons pas éliminer cette éventualité et notre attention s'est portée notamment sur le magnésium dans les cas de la vermiculite et de la sépiolite. Des argiles impures au sens minéralogique du terme, comme l'argile de sol, peuvent aussi, dans certains cas, libérer du fer associé sous forme d'hydroxyde dans le liquide d'échange.

Si nous envisageons maintenant une dissymétrie dans la répartition des charges sur les cations échangeurs, nous pouvons nous demander si l'ensemble des charges positives d'un cation est toujours en mesure de saturer un nombre égal de charges négatives de la surface argileuse. Dans le cas contraire, les quantités de cations fixées excéderaient les quantités désorbées et les charges inutilisées des cations seraient compensées par une fixation d'anions prélevés dans la solution. Pour aborder cette étude, il nous a semblé judicieux de choisir comme substances d'échange des molécules organiques de grandes dimensions possédant plusieurs fonctions irrégulièrement réparties sur la molécule. Ainsi que dans le cas précédent, nous avons entrepris une étude du bilan complet des ions susceptibles d'intervenir dans le phénomène.

Il nous a semblé également opportun de comparer le comportement des ions de grandes dimensions à celui d'ions de dimensions inférieures ; cette étude permettait de plus la vérification du caractère stœchiométrique

que des échanges pour les cations de petite taille et l'interprétation des taux d'adsorption de différentes substances dans des conditions identiques ; en particulier, un faible taux de fixation vérifié par l'établissement du bilan peut suggérer la possibilité d'un empêchement stérique à la rétention de l'ion étudié.

Dans la conduite des expériences envisagées pour vérifier les hypothèses précédentes, ainsi que pour l'interprétation des résultats obtenus, la connaissance de la capacité d'échange de bases de chacun des minéraux étudiés se révèle indispensable. Or, différentes techniques habituellement utilisées ne donnent pas des résultats identiques ; aussi avons-nous été conduit à vérifier certaines valeurs obtenues par des méthodes cependant classiques. Nous avons ainsi établi sur quelques types d'argiles calciques les courbes de désorption du calcium fixé ; cette étude nous a permis en outre de comparer l'allure du phénomène pour les différents minéraux expérimentés.

Enfin, il est bien connu que l'adsorption de cations par les minéraux du type montmorillonite s'effectue principalement entre les feuillets du minéral ; il était intéressant de vérifier ce mode de fixation pour les molécules organiques de grandes dimensions par une méthode différente des procédés chimiques utilisés jusqu'ici. Dans ce but, des radiogrammes ont été effectués sur les minéraux ayant fixé les substances d'échange.

L'ensemble du travail expérimental suggéré par les considérations précédentes, ainsi que les conclusions auxquelles il conduit, sont développés dans les chapitres suivants :

Conduite du travail expérimental.

Présentation des résultats expérimentaux.

Exposé d'ensemble et discussion des résultats.

Conclusions générales.

II. — CONDUITE DU TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

A. — PRÉPARATION DU MATÉRIEL

1. — Choix des minéraux argileux et des substances d'échange.

Nous avons choisi une gamme de minéraux argileux telle que les différents types de structure soient représentés. Ces minéraux comprennent des argiles de carrière choisies aussi pures que possible, ainsi qu'un mica magnésien, la phlogopite. En outre, une partie importante du travail est réalisée sur une argile de sol extraite d'un limon des plateaux ; cette argile présente vraisemblablement des feuillets interstratifiés d'illite et de vermiculite et contient, entre autres éléments annexes, du fer rentrant dans des combinaisons mal identifiées. L'influence de cet élément sur le com-

portement de l'argile est étudié en comparant à l'argile de sol la même argile ayant subi soit une ferrification soit une déferrification.

L'ensemble du travail est donc réalisé avec les matériaux suivants :

kaolinite,
halloysite,
montmorillonite,
vermiculite,
phlogopite,
sépiolite,
argile du sol,
argiles de sol ferrifiée et déferrifiée.

Dans le but d'obtenir des résultats comparables entre eux, tous ces minéraux sont étudiés après avoir été préalablement saturés en calcium, comme il sera indiqué dans un chapitre spécial. Cet élément, choisi en raison de la facilité de son dosage et de la fréquence de son intervention dans les phénomènes naturels, figure en effet pour 80 à 90 p. 100 dans l'ensemble des cations échangeables des argiles rencontrées dans les sols normaux.

La difficulté de trouver en quantités suffisantes des échantillons d'argiles bien définies n'a pas toujours permis de développer certains points particuliers qui ne pourront être repris qu'avec une quantité plus importante de matériel convenable. Cette considération a motivé pour le dosage des différents éléments l'utilisation de microméthodes dont plusieurs ont été mises au point dans le but d'en augmenter la précision.

Les substances d'échange utilisées pour la réalisation de ce travail devaient pouvoir donner en solution des ions de dimensions différentes. Nous avons utilisé comme cations de petite taille les ions hydrogène, potassium, ammonium et monométhylamine, apportés sous forme de ClH, de chlorures ou de chlorhydrate. Des considérations de symétrie et de facilité de dosage nous ont tout d'abord guidé pour le choix de cations de dimensions plus importantes ; nous avons alors pensé que des complexes cobaltiques et en particulier des cobaltamines pouvaient répondre à ces conditions dans la mesure où la stabilité de ces corps était conservée en solution aqueuse. Parmi plusieurs complexes essayés, nous avons retenu le chlorure de cobaltihexammine, $\text{Cl}_3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, de préparation aisée et parfaitement stable en solution aux pH généralement inférieurs à 7 des suspensions argileuses expérimentées. Les dimensions de ces divers cations sont reproduites dans le tableau I. Enfin, pour les particules de grandes dimensions, nous nous sommes adressé à des amines organiques à longue chaîne et à une polyvinylamine, utilisées sous forme de chlorhydrates ; les substances que nous avons alors pu nous procurer aisément sont les suivantes :

monométhylamine : CH_3NH_2 ;

hexaméthylènediamine : $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$;

Dodécylpropylènediamine : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$;

Dodécyltripropylènetétramine : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_3]_3-\text{NH}_2$.



TABLEAU I
Rayons ioniques

Désignation de l'ion	Rayon de l'ion non hydraté
K^+	1,33
NH_4^+	1,43
CH_3NH_3^+	1,48
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$	3,25

2. — Préparation des minéraux argileux.

a) Mode opératoire général.

L'idée la plus simple était d'opérer sur des argiles calciques desséchées ; une prise d'essai effectuée par pesée aurait alors marqué le début de chacune des expériences. Cependant, celles-ci ont été conduites sur des suspensions aqueuses des minéraux étudiés, pour les raisons suivantes :

Certains minéraux, comme l'halloysite, ne peuvent subir de dessiccation sans présenter une « fermeture » irréversible des feuillets, modifiant les propriétés d'échange.

Les argiles étudiées, saturées en calcium par contacts successifs avec des solutions de chlorure de calcium, sont ensuite lavées à l'eau distillée jusqu'à dispersion ; les deux phases ne sont plus alors que très difficilement séparables, même par une centrifugation prolongée. Pour obtenir le minéral à l'état solide, il faudrait dessécher à basse température un volume important de suspension, ce qui nécessiterait un temps très long.

Afin d'éviter dans la mesure du possible les échanges secondaires, la suspension du minéral étudié est amenée, avant l'échange, au pH de la solution de la substance expérimentée. Une telle opération serait délicate en opérant sur le minéral sec.

Les suspensions ont toutes, dans la mesure du possible, été préparées de telle sorte que le diamètre moyen théorique des particules soit inférieur à 1μ pour réaliser une grande surface spécifique et des conditions expérimentales initiales sensiblement identiques. Il n'est pas certain que la même homogénéité puisse être obtenue sur des argiles desséchées puis nécessairement pulvérisées et tamisées.

Par contre, le fait d'opérer sur une suspension du minéral présente l'inconvénient d'augmenter l'erreur expérimentale : il est en effet indispensable de déterminer le poids de minéral sec contenu dans un volume donné de suspension ; en outre, le volume de la phase liquide, dont la connaissance est indispensable pour effectuer le calcul des quantités d'éléments échangés, ne peut être évalué avec autant de précision que lorsqu'un volume connu de solution est ajouté sur le minéral sec.

Il paraît utile de comparer le comportement de la même argile étudiée soit à partir d'une suspension, soit à partir du minéral sec. Dans ce but, une argile de sol saturée d'ions H^+ est mise en contact avec des solutions contenant soit des ions calcium soit des ions monométhylamine, tous deux étant en concentration identique dans la phase liquide au début de l'expérience. Après une heure de contact, le taux d'adsorption de ces ions par l'argile est déterminé comme il sera indiqué ultérieurement. Les résultats sont mentionnés dans le tableau II.

TABLEAU II

Adsorption comparée des cations Ca^{++} et $(CH_3NH_3)^+$ sur une argile de sol desséchée ou en suspension.

Nature de l'ion échangeur	Quantité en contact avec 100 g d'argile en milli-équivalents	Quantité en contact exprimée en multiples de la capacité d'échange C de l'argile	Quantité restant dans la phase liquide après échange	Quantité retenue pour 100 g d'argile	Taux de substance retenue
Ca^{++}					
Suspension d'argile.	140,9	1,5 C	123,8	17,1	12,1
Argile desséchée...	140,9	1,5 C	123,0	17,9	12,7
$(CH_3NH_3)^+$					
Suspension d'argile.	110,0	1,2 C	93,2	16,8	15,3
Argile desséchée...	110,0	1,2 C	92,3	17,7	16,1

Les taux d'adsorption sont, dans les deux expériences, du même ordre de grandeur, quoique légèrement plus élevés pour l'argile desséchée. D'autres résultats expérimentaux, établis au laboratoire et non publiés, confirment ces conclusions ; la même argile de sol, saturée par des ions Ca^{++} puis traitée par des ions ammonium, donne lieu aux remarques suivantes :

— aux faibles concentrations de l'ion échangeur (1 fois la capacité d'échange de l'argile), le taux d'adsorption est du même ordre, que l'argile soit desséchée ou non avant échange ;

— aux fortes concentrations (4 ou 5 fois la capacité d'échange de l'argile), le taux d'adsorption pour l'argile desséchée est environ de 25 p. 100 supérieur à celui de l'argile en suspension. La différence de comporte-

ment des argiles desséchées et en suspension n'est donc pas susceptible de guider de façon décisive le choix de la méthode ; pour les raisons indiquées, le travail est dans sa totalité effectué sur des minéraux en suspension aqueuse.

Sauf dans des cas spéciaux, qui seront mentionnés, la préparation des suspensions d'argiles calciques de particules inférieures à 1μ comprend 3 phases :

- α) la purification du minéral permettant d'éliminer les différents cations fixés à l'origine sur l'argile ;
- β) la séparation des particules de dimensions inférieures à 1μ ;
- γ) la préparation de l'argile calcique.

Le détail des manipulations varie suivant la nature et le comportement particulier de chacun des minéraux étudiés : il sera exposé dans les paragraphes qui suivent. Cependant, dans ses grandes lignes, la technique générale de la préparation des suspensions comprend les opérations ci-après :

Broyage éventuel du minéral.

Lavage avec une solution chlorhydrique dans le but d'éliminer les cations fixés sur le minéral.

Lavage à l'eau distillée pour éliminer les ions H^+ en excès.

Dispersion du minéral par la soude ou le carbonate de sodium.

Séparation des particules de dimensions inférieures à 1μ par sédimentation.

Lavages répétés avec une solution chlorhydrique pour éliminer les ions sodium.

Lavages à l'eau pour éliminer les ions H^+ en excès.

Lavages successifs avec une solution de chlorure de calcium pour réaliser une argile calcique.

Lavages à l'alcool éthylique à 70° puis à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlore ou jusqu'à peptisation du minéral.

Ajustement du pH sur celui de la solution de l'ion échangeur expérimenté par addition d'eau de chaux.

Les lavages sont exécutés par agitation mécanique du minéral et de la solution de lavage au moyen d'une ailette rotative. Les phases sont ensuite séparées par centrifugation. La dernière mise en suspension est suivie d'une vive agitation mécanique pendant 1 heure. La concentration de la suspension en argile, ajustée éventuellement par addition d'eau distillée, doit, pour chaque minéral, être telle que la viscosité soit suffisamment faible. En effet, une viscosité trop élevée entraînerait des erreurs importantes dans les mesures de volumes, une fraction non négligeable de la suspension restant alors adhérente aux parois. Voici, à titre indicatif,

l'ordre de grandeur des concentrations utilisées, exprimées en grammes pour 100 cm³ de suspension :

kaolinite, 6 à 7 g pour 100 cm³ ;
halloysite, 5 g pour 100 cm³ ;
montmorillonite, 6 à 10 g pour 100 cm³ ;
vermiculite, 8 g pour 100 cm³ ;
sépiolite, 8 g pour 100 cm³ ;
phlogopite, 5 g pour 100 cm³ ;
argile de sol, 8 à 13 g pour 100 cm³.

Il faut remarquer que certaines suspensions argileuses, comme celle de la sépiolite, ont une tendance marquée à augmenter de viscosité avec le temps ; la suspension doit être alors diluée. Les suspensions sont conservées dans des flacons bouchés à l'émeri placés à basse température (0° à +4°C) afin d'éviter toute prolifération microbienne.

Dans les paragraphes suivants, nous donnons la technique utilisée pour la préparation des suspensions des différents minéraux expérimentés.

b) **Kaolinite.**

Le traitement de cette argile n'offre pas de difficultés particulières. Cependant, le temps de broyage doit être très réduit afin de ne pas libérer de nouvelles surfaces susceptibles d'augmenter la capacité d'échange. La technique opératoire comprend en premier lieu la préparation d'une (kaolinite H) sur laquelle sera déterminée la capacité d'échange, puis en second lieu la transformation en (kaolinite Ca) par lavage avec une solution de chlorure de calcium ; dans ces conditions, les opérations suivantes sont pratiquées :

α) SUSPENSION DE (KAOLINITE H) :

Peser environ 50 grammes de kaolinite passée préalablement au tamis n° 80.

Transvaser dans un broyeur à boulets (jarre de 1,5 litre).

Ajouter de l'eau distillée en quantité suffisante pour former une pâte puis 200 grammes environ de boulets de procelaine.

Broyer 4 minutes.

Transvaser dans un bécher de 2 litres.

Ajouter de l'eau distillée pour obtenir un volume voisin de 1,5 litre, puis CIH en quantité telle que la concentration soit environ N/50.

Agiter mécaniquement 1/2 heure.

Centrifuger.

Renouveler une fois le traitement à CIH sur le culot de centrifugation.

Laver à l'eau distillée (par agitation avec l'eau et centrifugation)

jusqu'à ce que la suspension ait tendance à rester à l'état dispersé et amener à un volume voisin de 3 litres.

Ajouter une solution concentrée de carbonate de sodium en quantité telle que la suspension contienne 50 mg de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ par litre.

Séparer les particules de dimensions inférieures à 1μ par sédimentation. (Procéder à 3 sédimentations afin d'augmenter le rendement.)

Réunir les liquides décantés et ajouter quelques centimètres cubes de ClH pur.

Centrifuger et laver ensuite 2 fois avec ClH N/50.

Laver à l'eau distillée jusqu'à ce que la suspension reste à l'état dispersé. Cette suspension est celle d'une (kaolinite H).

§) SUSPENSION DE (KAOLINITE Ca) :

Additionner la suspension de (kaolinite H) d'une solution contenant, en chlorure de calcium, de 3 à 4 fois la capacité d'échange de bases de l'argile.

Agiter 1/2 heure mécaniquement.

Laisser au repos 3 heures, puis agiter de nouveau 1/2 heure.

Centrifuger et renouveler 2 fois le traitement avec la solution de chlorure de calcium, comme précédemment.

(Les 3 lavages au chlorure de calcium demandent 2 jours).

Laver 2 fois à l'alcool éthylique à 70° .

Laver à l'eau distillée jusqu'à dispersion de la suspension.

Ajuster éventuellement le pH avec de l'eau de chaux.

c) Halloysite.

L'halloysite donne lieu, par dessiccation, à une fermeture irréversible des feuillets du minéral. Aussi est-il indispensable de conserver les fragments d'halloysite brute extraite de carrière dans un flacon bouché à l'émeri dans lequel est maintenu un tampon d'ouate hydrophile constamment imbibé d'eau.

Les préparations des suspensions d'halloysite H et d'halloysite Ca, calquées sur celles des suspensions de Kaolinite, seront sommairement décrites.

α) SUSPENSION D' (HALLOYSITE H) :

Peser environ 50 g d'halloysite brute.

Broyer au mortier sans insister.

Passer au tamis n° 80 et mettre l'argile tamisée dans un mortier.

Ajouter sur l'argile une petite quantité d'eau, agiter, décanter dans un bécher de 1,5 litre. Renouveler plusieurs fois l'opération.

Ecraser le résidu en le frottant légèrement avec le pilon contre les parois du mortier.

Ajouter une petite quantité d'eau et décanter. On obtient en tout environ 750 cm³ de suspension.

Ajouter ClH pour réaliser une concentration voisine de N/50.

Laver à ClH comme pour la kaolinite puis à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des traces de chlore.

Sur la suspension amenée à un volume voisin de 1,5 litre, ajouter 1,5 g de CO₂Na₂, 10 H₂O dissous dans un petit volume d'eau distillée.

Séparer par sédimentation les particules de dimensions inférieures à 1 μ . (Pratiquer 3 sédimentations.)

Continuer le traitement comme pour la préparation de la kaolinite H.

β) SUSPENSION D' (HALLOYSITE Ca) :

La préparation est identique à celle d'une suspension de kaolinite Ca.

d) **Montmorillonite.**

La préparation d'une suspension avec le minéral dont nous disposons s'est révélée plus délicate que dans le cas d'une kaolinite ; la dispersion préparatoire à la sédimentation n'a pu se réaliser par la méthode habituelle. Aussi avons-nous été conduit à porter à l'ébullition une suspension grossière du minéral, puis à pratiquer une double sédimentation.

En outre, plusieurs essais préalables ont été nécessaires pour déterminer la concentration en carbonate de sodium la plus convenable à la dispersion de la suspension en vue de la sédimentation définitive. La technique opératoire devient alors la suivante :

α) SUSPENSION DE (MONTMORILLONITE H) :

Peser environ 50 g de montmorillonite brute.

Broyer au mortier, passer au tamis n° 80 et introduire l'argile dans un ballon de 1 litre.

Ajouter 500 cm³ d'eau distillée et porter à l'ébullition à reflux pendant 1 heure.

Après refroidissement, transvaser dans un flacon de 1 litre jaugé à 600 cm³.

Ajouter 30 cm³ d'une solution de CO₂Na₂, 10 H₂O à 2 g par litre et compléter à 600 cm³ avec de l'eau distillée.

Agiter 1 heure à l'agitateur rotatif, transvaser dans une conserve de 5 litres dans laquelle de l'eau distillée est ajoutée pour que la suspension atteigne une hauteur de 10 cm.

Laisser au repos 5 minutes et décanter le liquide surnageant le dépôt produit au fond de la conserve.

Renouveler 2 fois cette séparation des plus fines particules et réunir les liquides décantés (environ 6 litres).

Ajouter 20 cm³ de ClH N/I, laisser au repos et siphonner le liquide surnageant.

Centrifuger le dépôt et laver l'argile floculée avec de l'eau distillée jusqu'à début de dispersion.

Disperser le dernier dépôt de centrifugation avec une solution de CO₃Na₂, 10 H₂O à 50 mg par litre.

Agiter 10 minutes mécaniquement et séparer par sédimentation les particules de dimensions inférieures à 1 μ . (Pratiquer 3 sédimentations.)

Sur les liquides décantés, ajouter quelques centimètres cubes de ClH pour flocculer l'argile.

Centrifuger, laver 3 fois à ClH N/50, puis à l'eau distillée jusqu'à début de dispersion.

β) SUSPENSION DE (MONTMORILLONITE Ca) :

Cette suspension est préparée comme dans le cas d'une kaolinite Ca.

e) Vermiculite.

La préparation de la vermiculite ne peut être conduite suivant la méthode générale utilisée pour les autres argiles. En effet, il apparaît impossible de désaturer le minéral par ClH car, à chaque contact avec la solution acide, la phase liquide se charge d'une quantité très notable de cations ; après plusieurs lavages à l'eau distillée, le pH de la suspension augmente puis se stabilise à une valeur assez élevée. Il semble que ce fait puisse être attribué à une attaque du minéral dont les ions magnésium structuraux se trouvent alors libérés. Pour éviter cette hydrolyse, nous avons essayé de laver la vermiculite avec des solutions hydroalcooliques d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium en mélange, puis de chlorure de calcium seul. Après lavage avec une solution hydroalcoolique, le pH de la suspension est de l'ordre de 6,0. Mais lorsque, dans le but d'éliminer l'alcool, le minéral est lavé à l'eau distillée, le pH de la suspension s'élève de 6,3 au moment du dernier lavage, à 8,2 vingt-quatre heures après ; ce fait démontre clairement l'hydrolyse spontanée du minéral lorsque sa suspension se trouve à un pH inférieur à son pH d'équilibre ; des ions magnésium sont libérés, augmentant ainsi progressivement le pH de la suspension. Dans ces conditions, la préparation est poursuivie en saturant directement, sans sédimentation préalable, le minéral à l'aide d'une solution de chlorure de calcium et d'acide chlorhydrique en mélange puis avec une solution de chlorure de calcium.

La technique suivante est alors utilisée :

Peser 150 g de vermiculite et les introduire dans un broyeur à boulets.

Ajouter suffisamment d'eau distillée pour obtenir une pâte épaisse, puis 250 g environ de boulets de porcelaine.

Broyer 24 heures.

Transvaser la bouillie obtenue dans un b cher de 1,5 litre et ajouter de l'eau distillée pour obtenir un volume voisin de 1 litre.

Laisser reposer 5 minutes et décanter le liquide surnageant, qui est conservé.

Ajouter de l'eau distillée sur le dépôt et décanter à nouveau au bout de 5 minutes.

Renouveler 3 fois l'opération et réunir les liquides décantés qui sont laissés au repos 1 heure.

Décanter et jeter le liquide clair surnageant.

Laver le dépôt 3 fois à l'eau distillée et mettre en suspension le dernier culot de centrifugation dans 300 cm³ d'une solution dont le titre est N/50 en ClH, et N/20 en Cl₂Ca.

Agiter mécaniquement 1/2 heure puis centrifuger.

Laver 2 fois avec une solution de chlorure de calcium contenant 3 à 4 fois la valeur de la capacité d'échange du minéral traité.

Laver à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlore dans la phase liquide.

f) **Phlogopite.**

La préparation de la suspension de phlogopite est très longue du fait de la difficulté d'obtenir de petites particules : un broyage prolongé est nécessaire. Par contre, la dispersion ne nécessite aucun électrolyte stabilisant la suspension, comme dans le cas des autres minéraux étudiés.

α) SUSPENSION DE (PHLOGOPITE H) .

Peser 70 g de phlogopite.

Limer le minéral entre les mâchoires d'un  tau afin d'obtenir une poudre fine.

Tamiser au tamis n  80 et introduire la substance pulvérisée dans un broyeur à boulets.

Ajouter de l'eau distillée pour obtenir une pâte épaisse et 200 g environ de boulets de porcelaine.

Broyer 8 heures puis transvaser la suspension dans un b cher de 2 litres.

Ajouter de l'eau distillée et recueillir après sédimentation les particules de dimensions inférieures à 1μ.

Broyer à nouveau le résidu 6 heures (avec le moins d'eau possible).

Effectuer comme précédemment une nouvelle sédimentation pour recueillir les particules de dimensions inférieures à 1μ.

Renouveler 12 fois broyages et sédimentations et recueillir après chaque opération la suspension de particules de dimensions inférieures à 1μ.

(Le rendement est très faible.) Après chaque broyage, il est recommandé de peser soigneusement les boulets afin de vérifier qu'ils ne se désagrègent pas. De même il est nécessaire d'examiner attentivement l'intérieur de la jarre.

Rassembler les liquides décantés dans une grande conserve et ajouter 5 cm³ de ClH au 1/2.

Laisser au repos puis décanter et jeter le liquide clair surnageant le dépôt.

Au flocculat, ajouter ClH en quantité telle que la suspension ait une concentration voisine de N/40.

Porter à l'ébullition à reflux pendant 15 minutes et laisser refroidir. Laver 3 fois à l'eau distillée par centrifugation.

β) SUSPENSION DE (PHLOGOPITE Ca) :

Cette suspension est obtenue comme dans le cas de la (kaolinite Ca).

g) Sépiolite.

La préparation de la suspension de sépiolite est délicate du fait que toute acidité risque de provoquer une perte partielle du magnésium de constitution.

Par ailleurs, l'échantillon dont nous disposions contenait 26 p. 100 de carbonate de calcium dont l'élimination totale ne pouvait être effectuée que par une acidification. Cette élimination indispensable a été cependant rendue possible par une séparation physique basée sur la remarque suivante :

Les culots de centrifugation d'une suspension de sépiolite en voie de décarbonatation ne sont pas homogènes, la partie inférieure contenant du carbonate de calcium, la partie supérieure n'en contenant pratiquement pas. Seule cette partie est donc conservée ; mais comme la limite entre les deux fractions est imprécise, la séparation entraîne une perte d'argile qu'il est intéressant de réduire en effectuant au préalable une élimination partielle du carbonate de calcium par acidification contrôlée. Ce contrôle est pratiqué grâce à une détermination permanente du pH pendant l'addition d'acide.

Les dernières traces de carbonate de calcium sont toutefois éliminées par une addition d'acide en quantité exactement déterminée.

La technique opératoire adoptée est alors la suivante :

α) SUSPENSION DE (SÉPIOLITE H) :

Peser 300 g de sépiolite brute (livrée en poudre par le fournisseur), et les mettre en suspension dans de l'eau distillée dans une conserve de 4 litres (pH de la suspension : 9,4).

Placer dans cette suspension : d'une part un dispositif d'agitation per-

manente (ailette rotative), d'autre part les électrodes d'un pH mètre pouvant fonctionner de façon continue.

Installer au-dessus de la conserve une burette remplie de ClH au 1/2 et agiter.

Laisser écouler ClH goutte à goutte de telle façon que le pH ne s'abaisse jamais au-dessous de 5.

Dès que cesse l'addition de ClH, le pH s'élève lentement. L'opération dure plusieurs heures.

Centrifuger lorsque l'élévation du pH devient trop lente dès que cesse l'addition de ClH.

Rejeter la partie inférieure (plus blanche et graveleuse) du culot de centrifugation et conserver la partie supérieure, qui est remise en suspension dans l'eau.

Déterminer sur la suspension la quantité de carbonate de calcium restante, ce qui permettra de suivre la décarbonatation et de prévoir la quantité d'acide à ajouter.

Acidifier à nouveau à ClH au 1/2 comme précédemment en évitant que le pH ne s'abaisse au-dessous de 5.

Centrifuger lorsque l'élévation du pH est trop lente dès que cesse l'addition d'acide.

Rejeter la partie inférieure du culot de centrifugation et laver 3 fois à l'eau distillée la fraction conservée.

Déterminer le taux de carbonate de calcium de la suspension et en déduire la quantité d'acide acétique nécessaire à sa neutralisation.

Acidifier à l'acide acétique comme il a été indiqué pour l'acidification à ClH, de telle sorte que le pH ne s'abaisse pas au-dessous de 5. L'opération demande plusieurs heures.

Lorsque l'acide acétique nécessaire à la neutralisation du carbonate de calcium a été utilisé, ajouter lentement un très léger excès (0,5 cm³) d'acide acétique cristallisable. Le pH ne s'abaisse pas au-dessous de 4,7.

Centrifuger et laver jusqu'à dispersion. Par précaution, éliminer la partie inférieure du culot de centrifugation si elle apparaît distincte (plus blanche). Dans les dernières centrifugations, le culot est homogène.

β) SUSPENSION DE (SÉPIOLITE Ca) :

Elle est obtenue à partir de la (sépiolite H) comme dans le cas d'une kaolinite. Les lavages à l'eau distillée qui suivent les lavages à l'alcool sont longs (centrifugations difficiles).

— Remarque : La suspension de sépiolite Ca ainsi préparée augmente rapidement de viscosité avec le temps. Si cette dernière devient trop grande, il convient d'étendre la suspension avec de l'eau distillée ou d'en effectuer des prises d'essai par pesée et non par une mesure de volume.

h) Argile de sol.

La suspension argileuse est préparée selon la méthode classique. A titre indicatif, pour un échantillon de 1 kilogramme de terre, les quantités suivantes de réactifs ont été utilisées :

Eau oxygénée à 30 volumes : 2 litres.

ClH : quantité suffisante pour détruire le calcaire et un excès de 6 litres de ClH N/5.

Soude : 15 cm³ d'une solution normale par fraction de 5 litres de suspension.

Effectuer la séparation des particules de dimensions inférieures à 1 μ dans des conserves de 5 litres.

Floculer l'argile par quelques centimètres cubes de ClH pur.

Laver 3 fois à ClH N/50 puis à l'eau jusqu'à début de dispersion.

Les séparations de phases sont effectuées par centrifugation dans un centrifugeur de 2 litres.

LA SUSPENSION D'ARGILE Ca est préparée à partir de la suspension d'argile H comme dans le cas d'une kaolinite.

i) Argile de sol déferrifiée.

La déferrification de l'argile de sol est obtenue par l'action de l'hydrosulfite de sodium suivie d'un traitement à l'acide chlorhydrique, d'après la méthode de DEB (8).

La technique utilisée est celle de MITCHELL et MACKENSIE (22).

L'opération est conduite sur 100 cm³ de suspension d'argile H auxquels sont ajoutés 200 cm³ d'eau distillée. Le traitement à l'hydrosulfite est réalisé avec une solution de 40 g de S₂O₄Na₂ dissous dans 800 cm³ de soude à 0,3 p. 100. Le traitement acide est effectué par 1 000 cm³ de ClH N/20.

Ces actions successives de l'hydrosulfite de sodium et de l'acide chlorhydrique sont renouvelées 3 fois. Après lavage avec une solution de chlorure de sodium, l'argile est traitée de nouveau 3 fois avec ClH N/25 puis lavée à l'eau distillée jusqu'à dispersion. L'argile obtenue est une argile H qui est transformée en argile calcique par un traitement au chlorure de calcium comme il a été précédemment indiqué.

j) Argile de sol ferrifiée.

La fixation de fer sur l'argile du sol est obtenue par l'action du chlorure ferreux suivie d'un traitement à l'eau de chaux. Comme ce dernier entraîne la formation d'une argile calcique, le calcium est éliminé par un traitement à l'acide chlorhydrique très dilué.

La technique employée est alors la suivante :

A 300 cm³ de suspension d'argile H, ajouter 90 cm³ d'une solution de chlorure ferreux de densité 1,26. (Cette quantité de Cl₂ Fe correspond à environ 5 fois la valeur de la capacité d'échange de l'argile mise en expérience.)

Porter à l'ébullition à reflux dans un ballon de 750 cm³ et maintenir en ébullition douce pendant 1/2 heure.

Laisser reposer 12 heures.

Centrifuger, décanter le liquide surnageant et mettre le dépôt en suspension dans l'eau distillée.

Ajouter de l'eau de chaux jusqu'à ce que le pH atteigne 7.

Cette opération est longue et peut nécessiter une centrifugation de la suspension suivie d'une addition d'eau de chaux sur le dépôt.

Porter à l'ébullition pendant 10 minutes ; laisser reposer et décanter le liquide surnageant.

Laver avec ClH N/50 jusqu'à élimination du calcium (8 lavages peuvent être nécessaires).

Laver à l'eau distillée jusqu'à début de dispersion.

La suspension d'argile H ainsi obtenue est ensuite transformée en suspension d'argile calcique.

3. — Préparation des cations échangeurs.

Les solutions d'ions échangeurs de petites dimensions utilisées au cours de ce travail ont été obtenues à partir de produits purs du commerce (produits Prolabo RP).

Les solutions de molécules organiques de grande taille nous ont été fournies par des laboratoires industriels.

Nous avons préparé nous-même, suivant la méthode de KLOBB (19) le chlorure de cobaltihexammine.

B. — MÉTHODES ANALYTIQUES

1. — Techniques particulières aux suspensions.

Dans toutes les expériences poursuivies au cours de ce travail, le fait d'opérer sur une prise d'essai déterminée par la mesure d'un volume nécessite, pour l'établissement des résultats d'analyses, quelques opérations supplémentaires et une méthode particulière de calcul. En effet, il est indispensable de connaître avec précision la quantité de minéral contenue dans un volume donné de suspension. Par ailleurs, après échange, toutes les déterminations analytiques sont effectuées sur une partie aliquote de la phase liquide séparée par centrifugation. Il importe donc d'évaluer le plus exactement possible le volume de cette phase liquide.

a) **Détermination de la concentration de la suspension.**

10 cm³ de suspension (ou un autre volume parfaitement connu) sont mesurés puis pesés dans un vase à peser ; celui-ci est ensuite porté sur une plaque chauffante dont la température est inférieure à 100°C puis, lorsque le liquide est évaporé, mis à l'étuve à 105°C. Le poids du résidu est déterminé.

3 répétitions sont effectuées et la moyenne de leurs résultats établie.

b) **Détermination du volume de la phase liquide.**

Le procédé de calcul suivant suppose la densité de la phase liquide très voisine de 1, ce qui peut être admis sans erreur appréciable. Soit :
 v : le volume en centimètres cubes de la suspension et p_1 le poids en grammes de celle-ci.

p : le poids de minéral sec contenu dans le volume v de suspension.

v_1 : le volume de la phase liquide.

Le poids de la phase liquide est : $p_1 - p$.

Le volume de la phase liquide : $v_1 = \frac{p_1 - p}{\rho}$.

2. — Détermination des capacités d'échange.

Il existe de nombreuses méthodes de détermination de la capacité d'échange de bases, les résultats n'étant pas toujours concordants. L'un des principes utilisés est de saturer le minéral argileux avec un cation convenablement choisi et d'en déterminer la quantité fixée. Plusieurs techniques sont alors applicables. Dans ce travail, la méthode la plus utilisée est celle du dosage en retour, proposée initialement par HISSINK (17) et pratiquée sur une argile préalablement saturée en ions hydrogène. Cette saturation, effectuée par un contact avec une solution d'acide chlorhydrique, ne peut cependant pas être appliquée sur des argiles dont le réseau risque de se détériorer partiellement en milieu trop acide. Cela peut se produire pour la vermiculite et la sépiolite, contenant du magnésium qu'elles sont susceptibles de céder dans des proportions notables. Aussi, dans ces cas, la capacité d'échange de bases est déterminée par le dosage du magnésium ou de l'ammonium préalablement fixée sur le minéral.

a) **Méthode par dosage en retour (HISSINK).**

Dans cette méthode, un excès de base alcaline ou alcalino-terreuse est mis en contact avec l'argile saturée d'ions H⁺. L'excès de base est déterminé dans la phase liquide par titrimétrie. Pratiquement, plusieurs essais sont effectués avec des quantités croissantes de base. La capacité d'échange est évaluée graphiquement en portant dans le plan des coor-

données en abscisses les quantités de base introduites, et en ordonnées les quantités de base restantes. A partir d'une certaine quantité ajoutée, la base n'est plus retenue par le minéral et les points figuratifs s'alignent suivant une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la capacité d'échange de bases.

Selon G. GLAESER (15), les bases alcalines doivent être ajoutées en large excès, les bases alcalino-terreuses en léger excès seulement.

La détermination de la capacité d'échange des argiles utilisées dans ce travail est effectuée en employant la soude ou la baryte comme base pour les minéraux de carrière et l'argile de sol déferriée. Par contre, la soude est inutilisable pour l'argile de sol, en raison de la coloration brune très prononcée que prend la phase liquide, vraisemblablement due à des substances colorées issues de la solubilisation par la base de matières organiques résiduelles qui n'ont pu être totalement éliminées lors de la préparation de l'argile.

Cette coloration rend le titrage final très aléatoire. De plus, avec la soude, la centrifugation est très longue. Dans le cas de l'argile de sol, la capacité d'échange est déterminée en utilisant la baryte avec laquelle les inconvénients ci-dessus n'existent pas.

A titre d'exemple, voici la technique opératoire utilisée pour la détermination de la capacité d'échange de base d'une montmorillonite saturée préalablement en ions H^+ :

Dans chaque élément d'une série de 6 tubes de centrifugeur d'une capacité de 40 cm³, pouvant être obturés avec un bouchon de caoutchouc, introduire successivement :

- 15 cm³ d'une suspension argileuse ;
- un volume x d'eau distillée déterminé comme il sera dit plus loin et mesuré avec précision.
- un volume y d'une solution titrée d'eau de baryte, en quantité croissante d'un tube à l'autre. La somme $x + y$ doit y être constante.

Agiter les 6 tubes pendant 2 heures à l'agitateur rotatif.

Centrifuger.

Titrer l'excès de baryte sur une partie aliquote du liquide surnageant.

Calculer l'excès de baryte contenu dans la totalité de la phase liquide.

Déterminer graphiquement la capacité d'échange.

b) Méthode par dosage du magnésium désorbé.

Le minéral est saturé avec l'ion magnésium qui est ensuite désorbé puis dosé. La saturation est réalisée par plusieurs contacts successifs avec une solution d'un sel de magnésium. Étant donné que la méthode est utilisée pour des argiles fragiles en solution acide, la désorption est réalisée à l'aide d'une solution de sel voisine de la neutralité ; le chlorure de sodium

convient pour cette opération, l'ion alcalin ne gênant pas pour le dosage du magnésium. Cette méthode est employée pour la vermiculite, selon la technique opératoire suivante :

Dans un tube de centrifugeur de 40 cm³, introduire successivement :

— 10 cm³ de la suspension de vermiculite,

— 20 cm³ d'une solution de chlorure de magnésium contenant environ 800 mg de Mg.

Agiter 2 heures.

Centrifuger.

Mettre le culot de centrifugation en suspension avec 20 cm³ de la même solution de Cl₂ Mg que précédemment.

Agiter 2 heures.

Renouveler 1 fois encore le lavage au chlorure de magnésium.

Laver à l'eau distillée, par centrifugation, jusqu'à disparition des ions chlore dans les eaux de lavage.

Ajouter au culot de centrifugation 20 cm³ d'une solution de chlorure de sodium à 2 p. 100.

Agiter 1/2 heure.

Centrifuger et recueillir soigneusement le liquide surnageant. Sur le culot, faire de nouveau 5 extractions successives avec la solution de chlorure de sodium.

Sur chacune des 6 extractions, doser le magnésium.

Ce dosage est effectué sur une partie aliquote des liquides d'extraction, par précipitation du phosphate ammoniac-magnésien puis détermination colorimétrique de la quantité de phosphore dans le précipité par la méthode au complexe phosphovanadomolybdique (5).

c) Méthode par dosage de l'ammonium désorbé.

La technique est dérivée de celle de PARKER (25). L'argile est tout d'abord saturée en baryum ; celui-ci est ensuite remplacé par de l'ammonium dosé par déplacement dans un appareil à distillation. Cette technique a été utilisée pour la sépiolite.

3. — Dosage des différents éléments.

Les quantités peu importantes d'échantillon dont nous disposions n'ont permis d'effectuer les échanges qu'en mettant en contact avec les différents minéraux des volumes de solutions relativement faibles (généralement de 15 à 50 cm³). Du fait des concentrations souvent peu élevées des liquides résultant des échanges, il a fallu employer pour le dosage des différents éléments des micro ou semi-micro méthodes classiques, mais que nous avons fréquemment adaptées afin d'en augmenter

la précision. Nous ne décrivons pas ces méthodes dans le détail, mais mentionnerons les modifications éventuellement apportées aux techniques habituellement utilisées.

a) Calcium.

Le calcium est dosé par précipitation en milieu acétique de l'oxalate de calcium, dont la quantité est ensuite déterminée par manganimétrie (21). Afin de complexer le fer qui peut éventuellement être présent, le milieu est rendu légèrement citrique. La précipitation, les lavages s'effectuent dans le même tube effilé de centrifugeur (capacité 10 cm³).

L'oxalate de calcium est dissous par l'acide perchlorique puis transvasé dans un tube cylindrique dans lequel s'effectue la titration.

b) Potassium.

Le potassium est dosé par précipitation du cobaltinitrite double de sodium et de potassium dont les groupements nitreux sont ensuite déterminés par manganimétrie. La technique utilisée est une adaptation de celle qu'emploient A. LEULIER, L. VELLUZ et H. GOIFFON pour les liquides biologiques (20). Les conditions de précipitation du cobaltinitrite double de sodium et de potassium doivent toujours être identiques et rigoureusement observées. En particulier, le rapport Na/K dans le milieu ne doit pas être inférieur à 24 (2) ; après l'addition du cobaltinitrite de sodium, le repos est de 24 heures à basse température (+ 4°C) (7). 3 lavages du précipité sont pratiqués avec chaque fois 1 cm³ des mélanges de solvant indiqués. La précipitation et les lavages sont effectués dans un petit tube effilé de centrifugeur et les décantations pratiquées à l'aide d'un très petit siphon.

c) Magnésium.

Deux méthodes sont utilisées, selon que la prise d'essai contient plus ou moins de 0,1 mg de magnésium.

Dans le premier cas, le magnésium est dosé par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien et dosage du phosphore dans le précipité par le complexe phosphovanadomolybdique (6).

Dans le second cas, la méthode au jaune thiazol est employée (5), (10) ; elle peut être pratiquée directement sur la prise d'essai si celle-ci ne contient pas de chlorure de cobaltihexammine utilisé comme échangeur. Si ce corps est présent, il est nécessaire de l'éliminer par destruction du complexe et séparation du cobalt de la façon suivante :

Introduire la prise d'essai (généralement 5 cm³) dans un bécher de 50 cm³ forme haute.

Ajouter 1 goutte de lessive de soude.

Porter à l'ébullition 2 minutes (destruction du complexe).

Ajouter ClH dilué jusqu'à dissolution du précipité. (Si la solution demeure verdâtre, c'est que le complexe n'a pas été complètement détruit.)

Éliminer le cobalt, puis doser le magnésium.

d) Ammonium et monométhylamine.

Le dosage est effectué par déplacement par la soude dans un appareil de PARNAS et WAGNER.

La base est recueillie dans une solution d'acide borique à 2 p. 100 puis titrée en présence de réactif de Tashiro (mélange de bleu de méthyle et de rouge de méthyle).

e) Cobalthexammine.

Le dosage est effectué comme pour l'ammonium.

Le complexe est détruit très rapidement en milieu alcalin ; le milieu devient de couleur brun noir et l'ammonium se trouve libéré.

f) Substances organiques.

L'azote organique est déterminé après sa transformation en azote ammoniacal par le procédé KJELDAHL ; le catalyseur utilisé contient du cuivre et du sélénium.

Le dosage étant toujours effectué sur une solution, celle-ci est préalablement concentrée en milieu sulfurique.

Dans ces conditions, la technique adoptée est la suivante :

Dans une fiole de KJELDAHL de 30 cm³ de capacité, introduire la prise d'essai de la solution analysée et 5 à 6 gouttes d'acide sulfurique concentré.

Concentrer sur une petite flamme, en agitant constamment, à un volume de 1/2 à 1 cm³ environ.

Introduire ensuite 0,75 g de catalyseur ⁽¹⁾ et 2 cm³ de SO₄H₂ concentré. Chauffer jusqu'à décoloration puis 15 minutes à partir de ce moment. Laisser refroidir et distiller l'ammoniaque dans un appareil de PARNAS et WAGNER.

g) Dosages acidimétriques.

Dans la majorité des cas, la suspension du minéral expérimenté a été amenée avant tout échange au pH de la solution de l'ion échangeur. Au cours de l'échange, la réaction de la phase liquide devient parfois plus acide du fait de la libération d'ions hydrogène restant initialement fixés sur l'argile aux côtés des ions calcium. Pour évaluer la quantité d'ions H⁺

(1) Catalyseur au sélénium : SO₄K₂ : 100 g. — Sélénium : 1 g. — SO₄Cu anhydre : 3 g.

ainsi libérés, une partie aliquote de la phase liquide après échange est titrée à la soude comme il suit :

Une prise d'essai exactement mesurée (5 cm³ par exemple) est introduite dans un petit tube dans lequel sont plongées les microélectrodes d'un pH - mètre (électrode de verre, électrode au calomel) ; une solution de soude N/100 (ou N/50) est additionnée jusqu'à ce que le pH atteigne sa valeur initiale avant échange.

Lorsque le pH de la solution de l'ion échangeur diffère notablement de celui de la suspension d'argile, le pH de référence n'est plus le pH initial. Au moment de l'introduction de l'ion échangeur, la particule d'argile se trouve au contact avec un mélange de la phase liquide L de la suspension étudiée et de la solution de l'ion échangeur. Une certaine quantité de phase L est séparée par centrifugation de la suspension d'argile ; un mélange de la phase L et de la solution de l'ion échangeur est réalisé dans les mêmes proportions que lors de l'échange pratiqué sur la suspension. C'est le pH de ce mélange qui sert de référence pour l'acidimétrie de la phase liquide après échange.

Dans le cas où l'ion échangeur est l'ion H⁺ (solution diluée de Cl H), l'acidimétrie peut être réalisée sans pH-mètre, à l'aide d'un indicateur coloré.

Exemple : Lors de l'échange sur une argile de sol, 15 cm³ de suspension contenant 14,3 cm³ de phase liquide L sont additionnés de 41,9 cm³ d'une solution A d'acide chlorhydrique. Le titre de la phase liquide au contact des particules d'argile immédiatement après l'introduction de la solution chlorhydrique est le même que celui de 5 cm³ de phase liquide L mélangés à $\frac{41,9 \times 5}{14,3} = 14,65$ cm³ de solution. Après le dosage, l'acidité est exprimée pour les 14,3 + 41,9 = 56,2 cm³ qui représentent le volume total de la phase liquide dans l'expérience.

Remarque : Du fait de l'acidité propre de la phase liquide de la suspension étudiée, la quantité ainsi déterminée est très légèrement supérieure à celle introduite par la solution chlorhydrique. Dans l'exemple précédent, la différence est cependant inférieure à 1/2 milliéquivalent pour 90 introduits.

h) Chlore.

L'ion chlore est dosé habituellement par la méthode en retour de CHARPENTIER-VOLHARD. Une légère difficulté tient, lorsque l'on étudie une solution contenant l'ion cobaltihexammine, à ce que cet ion présente une coloration orangée. Il importe alors d'utiliser des solutions assez diluées pour que l'apparition de la teinte orangée du thiocyanate ferrique se perçoive nettement. Nous avons vérifié dans ce cas la méthode utilisée

par une détermination potentiométrique qui a donné des résultats identiques.

Cependant, lorsque l'ion chlore est uni à des ions organiques de poids moléculaire élevé comme la dodécylpropylènediamine ou la polyvinylamine, la méthode chimique devient inutilisable : le chlorure d'argent ne précipite plus et le dosage est perturbé. La détermination potentiométrique avec l'utilisation d'une électrode d'argent devient nécessaire.

i) Expression des résultats.

Les différents dosages sont effectués sur des parties aliquotes de la phase liquide après l'échange ; les valeurs trouvées sont rapportées au volume total de la phase liquide puis exprimées pour 100 grammes du minéral étudié.

Chaque expérience d'échange comprend au moins deux répétitions, quelquefois trois. Sur chacune de ces répétitions, le dosage des différents éléments est effectué en double dans la mesure du possible ; les résultats obtenus sont toujours extrêmement voisins. Dans les tableaux exprimant les résultats, nous ne faisons figurer par expérience qu'une seule valeur, moyenne des répétitions effectuées. Nous donnons ci-joint un exemple d'étude d'un bilan relatif à une suspension de montmorillonite calcique traitée par une solution de chlorure de cobaltihexammine. Les ions cobaltihexammine se substituent aux ions calcium fixés sur l'argile ; ceux-ci se trouvent libérés dans la phase liquide ainsi qu'une faible quantité d'ions H^+ .

Le tableau III indique les conditions expérimentales et les résultats obtenus dans deux répétitions du même essai ; la troisième ligne représente la moyenne des deux répétitions. L'erreur du bilan (différence entre les quantités d'ions positifs et négatifs retrouvés dans la phase liquide en fin d'expérience) se révèle dans tous les cas très inférieure à la somme des erreurs maxima que l'on pourrait calculer sur chacune des opérations de l'expérience.

C. — TECHNIQUE DES DIFFÉRENTS ÉCHANGES

1. — Courbes d'adsorption.

Dans toutes les courbes d'adsorption, des volumes égaux de suspension d'argile calcique sont additionnés de quantités croissantes du corps expérimenté.

La plus petite quantité d'ion échangeur introduite est généralement voisine du quart de la capacité d'échange de bases de l'argile ; la plus grande atteint jusqu'à six fois et plus cette capacité. La suspension d'argile calcique est préalablement ajustée à un pH voisin de celui de la solution

TABLEAU III

Exemple de bilan (Adsorption de $Cl_3 [Co(NH_3)_6]$ par une montmorillonite.

	pH de a solution du corps étudié	pH de a suspension d'argile au début de l'expérience	pH de la phase liquide en fin d'expérience	Quantité de substance mise au contact de 100 g d'argile	Quantité de substance adsorbée pour 100 g d'argile	Taux de substance adsorbée pour 100 g d'argile	Quantité d'ions calcium désorbée pour 100 g d'argile	Quantité d'ions hydrogène désorbée pour 100 g d'argile
1 ^{er} essai	5,4	5,4	3,80	123,6	100,6	81,4	97,7	2,5
2 ^{me} essai	5,4	5,4	3,92	123,6	100,3	81,2	97,9	2,5
Moyenne	5,4	5,4	3,9	123,6	100,5	81,3	97,8	2,5

	Somme des ions positifs désorbés pour 100 g d'argile	Différence entre les ions désorbés et les ions adsorbés	Quantité d'ions chlore retrouvée pour 100 g	Différence entre les ions négatifs mis au contact et les ions retrouvés	Quantité d'ions restant du corps étudié	Somme des ions restants du corps étudié et des ions désorbés	Différence entre les ions positifs et négatifs dans la phase liquide	Erreur p. 100 des ions mis en oeuvre
1 ^{er} essai	100,2	- 0,4	124,7	+ 1,1	23,0	123,2	- 1,5	- 1,2
2 ^{me} essai	100,4	+ 0,1	125,0	+ 1,4	23,3	123,7	- 1,3	- 1,1
Moyenne	100,3	- 0,2	124,8	+ 1,2	23,1	123,4	- 1,4	- 1,2

du corps étudié ; la réaction de cette dernière variant peu avec la concentration, il n'est pas procédé à un ajustement particulier du pH de la suspension argileuse pour chaque concentration de l'ion échangeur utilisée. Le volume final de la suspension argileuse et de la solution d'échange ajoutée est toujours égal, en centimètres cubes, à trente fois le poids exprimé en grammes de l'argile mise en expérience.

Afin de ne pas préparer des solutions d'échange de concentrations différentes, une même solution mère est utilisée en quantités variables, le complément au volume V étant obtenu par addition d'eau distillée.

Les différents points expérimentaux nécessaires à l'établissement d'une courbe d'adsorption sont obtenus dans une même série d'opérations.

Dans ces conditions, la technique opératoire est la suivante :

Dans chaque élément d'une série de tubes de centrifugeur de 35 cm³ de capacité, introduire successivement :

x cm³ d'eau distillée, x étant tel que $x + y + v = V$.

y cm³ d'une solution mère du corps étudié, y variant avec chaque tube.

v cm³ de suspension d'argile.

Agiter mécaniquement pendant 2 heures.

Centrifuger.

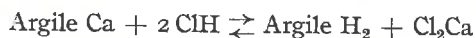
Filtrer le liquide surnageant (cette opération peut éventuellement être supprimée).

Doser l'ion étudié dans une partie aliquote du filtrat.

Rapporter le taux de substance trouvé au volume total de la phase liquide. La valeur obtenue, retranchée de la quantité initiale mise en expérience, permet de déterminer la quantité fixée par l'argile.

2. — Courbes de désorption.

L'argile calcique étudiée est soumise à des contacts successifs avec des solutions renouvelées d'acide chlorhydrique N/20. Il se produit l'échange :



incomplet avec un seul lavage. Après chaque extraction avec la solution chlorhydrique, la quantité de calcium est déterminée dans la phase liquide séparée par centrifugation. Les contacts successifs avec Cl H sont poursuivis jusqu'à ce que la quantité de calcium trouvée devienne minime. Pour la kaolinite et la montmorillonite, 8 lavages sont nécessaires ; 4 sont suffisants pour l'argile de sol.

Chaque extraction est effectuée avec un volume de solution chlorhydrique N/20 tel qu'il contienne une quantité de ClH voisine de cinq fois la capacité d'échange de l'argile mise en expérience. Ainsi, pour la mont-

morillonite (Capacité d'échange : 124 milliéquivalents pour 100 g), il a été utilisé, par lavage, 75 cm³ de ClH N/20 pour un poids d'argile de 0,610 g. Chaque lavage est pratiqué par une agitation mécanique de 2 heures.

Dans ces conditions, le mode opératoire adopté pour l'étude des phénomènes de désorption est le suivant :

Dans un flacon de capacité appropriée aux conditions expérimentales énoncées, introduire successivement la suspension argileuse et la solution de ClH N/20.

Agiter 2 heures à l'agitateur rotatif.

Transvaser dans un tube de centrifugeur et centrifuger.

Filtrer la totalité du liquide surnageant et recueillir le filtrat F dans un bécher de 150 cm³.

Laver le filtre et recueillir les eaux de lavage avec le filtrat F.

Détacher le culot de centrifugation et le faire passer dans le flacon utilisé au début de l'expérience à l'aide de ClH N/20 en quantité déterminée comme il a été indiqué.

Agiter très vivement le flacon à la main pour séparer de fines particules. Cette homogénéisation peut aussi se faire dans le tube même du centrifugeur à l'aide d'une ailette rotative.

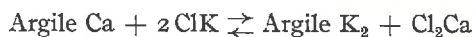
Continuer l'agitation à l'agitateur rotatif, cette opération constituant la seconde extraction.

Procéder de la même façon que précédemment pour les extractions suivantes.

Effectuer le dosage du calcium sur le filtrat F et sur chacune des extractions successives.

3. — Bilans d'adsorption.

Une argile calcique, mise au contact de la solution d'un cation β , donne lieu au phénomène d'échange déjà défini. Ainsi, en présence d'une solution de chlorure de potassium, l'équilibre suivant se produit :



Une fraction du potassium est retenue par l'argile, l'autre restant en solution. Nous avons vu que d'autres cations, tels que l'hydrogène, le magnésium, le fer pouvaient être également libérés en faibles quantités au cours de l'échange. Tous ces cations sont dosés sur une partie aliquote de la phase liquide dont il est nécessaire de connaître exactement le volume.

Les conditions expérimentales de l'établissement de chaque bilan sont choisies aussi identiques que possible.

Pour éviter des échanges secondaires, les suspensions sont amenées à un pH voisin de celui de la solution de l'ion échangeur. Généralement, ce dernier est compris entre 5 et 6 ; il est alors nécessaire d'élever le pH de

la suspension d'argile préparée comme il a été indiqué et dont le pH se situe entre 4 et 5. Cependant, la réalisation de cette condition n'est pas toujours possible lorsque les argiles donnent naissance à des suspensions alcalines comme dans le cas de la vermiculite. Il en est de même lorsque la solution de l'ion échangeur est la solution d'un acide fort (ClH).

Chaque expérience est exécutée de telle sorte qu'au moment de l'échange, le rapport du volume de la suspension exprimé en centimètres cubes au poids de l'argile exprimé en grammes soit un nombre constant : celui-ci est choisi égal à 30, ce qui correspond à une concentration de 3,33 p. 100 identique à celle choisie pour l'établissement des courbes d'adsorption ; comme la concentration des suspensions d'argiles calciques utilisées varie de 5 à 13 p. 100, il reste dans tous les cas une marge suffisante de volume pour introduire sans difficulté la solution des ions échangeurs.

Un point important est de fixer la concentration de l'ion échangeur dans la solution en contact avec le minéral ; ce taux pourrait être calculé proportionnellement au poids de l'argile mis en expérience, mais ce point de vue ne tiendrait aucun compte de la propriété d'échange sur laquelle est basée l'expérience. Il apparaît plus logique d'adopter pour concentration de l'ion échangeur une valeur directement liée à la capacité d'échange du minéral étudié.

Dans les expériences relatives aux bilans, la solution mise en contact avec l'argile est à une concentration égale à 1 ou 2 fois la capacité d'échange du minéral mis en expérience.

Le temps de contact du minéral et de la solution de l'ion échangeur est uniformément fixé à 2 heures d'agitation à l'agitateur rotatif (60 révolutions par minute).

Ces conditions expérimentales étant fixées, la technique opératoire générale adoptée pour l'étude des bilans comprend alors 3 parties :

a) La mise en contact de la suspension du minéral et de la solution de l'ion échangeur.

b) la séparation des phases.

c) Le dosage des divers ions dans la phase liquide.

a) **Mise en contact de la suspension du minéral et de la solution de l'ion échangeur.**

La mise en contact et l'agitation mécanique sont réalisées dans un tube de centrifugeur de 40 cm³. Un volume v de suspension est introduit dans le tube, choisi de telle sorte qu'après centrifugation le volume de la phase liquide soit suffisant pour effectuer tous les dosages envisagés. Généralement, le poids p d'argile contenu dans la suspension est de 0,6 à 1 g. Le volume total V de la suspension et de la solution de l'ion échangeur doit être, en centimètres cubes d'après les conditions énoncées, de 30 p., et le volume v_1 de la solution de l'ion échangeur égal à $V - v$.

Ce volume v_1 doit contenir une quantité de l'ion étudié égale à une ou 2 fois la capacité d'échange correspondant à la quantité p de minéral mis en expérience.

Exemple : préparation de l'expérience pour une halloysite calcique : 25 cm³ de suspension sont utilisés, pesant 25,59 g et contenant 1,08 g d'argile.

Le volume total V de la suspension et de la solution de l'ion échangeur est de $V = 1,08 \times 30 = 32,4$ cm³.

La solution de l'ion échangeur doit avoir un volume de :

$$32,4 - 25 = 7,4 \text{ cm}^3.$$

La capacité d'échange de l'halloysite étudiée est de 25 milliéquivalents pour 100 g. Si l'expérience est conduite avec une concentration égale à une fois la capacité d'échange de l'argile, la quantité d'ion échangeur introduite sera, pour 1,08 g, de 0,27 milliéquivalents, quantité qui devra être contenue dans 7,4 cm³ ; une solution contenant $\frac{0,27 \times 100}{7,4} = 3,65$ milliéquivalents de l'ion étudié pour 100 cm³ sera préparée.

En définitive, à 25 cm³ de suspension d'halloysite seront ajoutés 7,4 cm³ d'une solution de l'ion étudié à la concentration de 3,65 milliéquivalents pour 100 cm³.

Le tube contenant le mélange ainsi préparé est placé sur un agitateur rotatif et agité deux heures.

b) Séparation des phases.

La suspension est centrifugée quelques minutes, le liquide surnageant filtré. Les différents dosages sont effectués sur le filtrat. Le culot de centrifugation est desséché à l'air à température ordinaire et conservé en vue d'un éventuel examen aux rayons X.

c) Dosage des divers ions de la phase liquide.

Les différents dosages sont effectués comme il a été indiqué précédemment et les résultats exprimés pour 100 g d'argile.

III. — PRÉSENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. — ÉTUDE DES COURBES D'ADSORPTION

L'éventualité d'un empêchement stérique à la fixation de cations de grandes dimensions a été étudiée par l'établissement des courbes d'adsorption d'ions de tailles différentes. Dans ce but, nous avons mis au contact de différentes argiles calciques des ions ammonium, monométhylamine

et cobaltihexammine utilisés à des concentrations croissantes. Nous avons aussi examiné l'action du chlorure de cobaltihexammine sur une argile de sol saturée soit d'ions calcium soit d'ions hydrogène.

Les valeurs expérimentales obtenues (Tableau IV) ont été traduites soit en milléquivalents pour 100 g d'argile, soit en multiples ou sous-multiples de la capacité d'échange de bases des minéraux expérimentés.

Dans leur ensemble et quelle que soit l'argile étudiée, les courbes se classent en deux groupes distincts, marquant en cela la différence connue observée entre les comportements des ions mono et polyvalents (graph. I à VII).

Les courbes se rapportant à l'ion cobaltihexammine présentent deux parties : l'une se confondant sensiblement avec la droite $y = x$ pour les faibles concentrations et traduisant une adsorption pratiquement totale de l'ammine ; l'autre, rectiligne également, mais horizontale, exprimant que l'ion complexe présente une adsorption limite. La concentration à partir de laquelle le palier est atteint se situe généralement entre une et deux fois la capacité d'échange de l'argile mise en expérience. Cependant, dans le cas d'une argile de sol saturée d'ions hydrogène, le palier n'est atteint que pour une concentration voisine de quatre fois la capacité d'échange : l'ammine se substitue donc plus difficilement aux ions H^+ qu'aux ions Ca^{++} moins énergiquement retenus par l'argile.

Lorsque les ordonnées sont exprimées en milléquivalents pour 100 g d'argile, l'amplitude des courbes dépend essentiellement de la capacité d'échange de bases des minéraux étudiés (graph. I à VII). Les comportements des ions ammonium et monométhylamine sont très voisins, ce dernier étant toutefois légèrement plus adsorbé ; la différence, à peine marquée pour la kaolinite et l'argile de sol, est sensible pour la montmorillonite et la sépiolite. Il est intéressant de noter que la ferrification et la déferrification de l'argile de sol ont pour effet de modifier les positions relatives des courbes : l'ion monométhylamine se trouve dans les deux cas moins adsorbé que l'ion ammonium.

Pour une argile déterminée, le palier de la courbe se rapportant à l'ion cobaltihexammine se situe toujours au-dessus des courbes relatives aux deux ions monovalents étudiés ; ce palier semble devoir se confondre, à la limite, avec les asymptotes respectives de ces courbes. Pour des concentrations équivalentes, l'ion complexe est donc toujours retenu en quantités plus importantes que les ions ammonium et monométhylamine : tous les sites des particules argileuses accessibles aux ions de petites dimensions le sont aussi aux ions cobaltihexammine et il n'existe aucun empêchement stérique à la fixation de ce dernier.

Les coordonnées peuvent être exprimées en multiples et sous-multiples de la capacité d'échange de bases ; cette représentation tient compte de la nature même du phénomène d'adsorption et rend ainsi les courbes plus comparables entre elles. Mais, dans ce cas, l'amplitude de celles-ci se

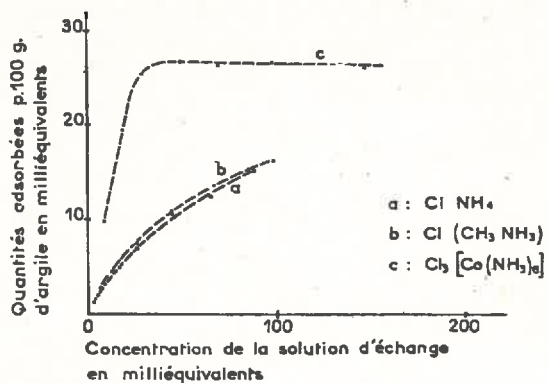
TABLEAU IV

ADSORPTION DE SUBSTANCES DIVERSES PAR DIFFERENTES ARGILES								
Cl NH ₄			Cl(CH ₃ NH ₃)			Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]		
A	B	C	A	B	C	A	B	C
- KAOLINITE -								
2.45	1.17	47.8	6.61	2.72	41.2	9.82	9.81	99.9
4.90	1.96	40.0	13.2	4.37	33.1	19.6	19.5	99.5
9.81	2.87	29.3	26.4	7.58	20.7	29.5	25.2	85.5
16.3	4.71	28.9	46.3	10.8	23.3	49.1	26.7	54.4
26.1	6.70	25.7	66.1	13.5	20.4	68.8	26.2	38.1
45.8	10.9	23.8	99.2	16.1	18.2	98.2	26.6	27.1
65.4	12.3	18.8				147.4	26.0	17.6
98.1	15.2	15.5						
- MONTMORILLONITE -								
37.5	16.9	45.1	37.6	16.7	44.4	37.2	37.0	99.5
75.0	26.6	35.5	75.2	28.8	38.0	49.6	49.4	99.5
125.0	39.0	31.2	121.0	44.3	36.6	74.3	73.5	98.9
200	53.4	26.7	200	61.4	30.7	99.1	94.0	94.8
350	68.8	19.7	351	78.6	22.4	124	100	80.6
500	80.3	16.1	501	86.7	17.3	195	101	51.8
						342	96.8	28.3
						488	95.8	19.6
- SEPIOLITE								
13.9	5.46	39.3	11.5	4.58	39.8	12.6	12.5	99.2
27.8	7.47	26.9	33	8.22	24.9	25.1	24	95.6
41.6	9.48	22.8	65.9	12.6	19.1	50.2	28	55.8
83.3	13.2	15.8	115	18.5	14.3	87.8	27.8	31.7
125	15.6	12.5	198	19.3	9.7	151	27.2	18
167	16.7	10						
ARGILE DE SOL								
31.3	11.6	37.1	30.1	11.6	38.5	27.9	27.7	99.3
62.7	17.8	28.4	53.1	16.9	31.8	39.5	38.1	96.4
92.2	21.6	23.4	88.6	21.3	24.1	55.8	42.2	75.6
184	29.1	15.8	142	27.5	19.4	69.8	42.3	60.6
369	34	9.2	230	31.3	13.6	83.8	42.6	50.8
			354	34.5	9.7	116	43.1	37.1
						186	43.6	23.4
						302	41.3	13.7
						465	40.2	8.6
- ARGILE DE SOL DEFERRIFEE								
13.8	6.03	43.7	21.8	8.0	36.7	17.9	17.8	99.4
28.1	9.82	34.9	52.2	14.3	27.4	26.9	26.6	98.8
55.4	15.1	27.3	130	19.8	15.2	40.4	34.1	84.4
138	23.6	17.1	174	22.3	12.8	53.8	35.4	65.8
277	27.5	9.9	261	25.5	9.8	134	33.8	25.2
						269	34.4	12.8
- ARGILE DE SOL FERRIFEE								
19.8	10.3	52	20.9	7.24	34.7	19.1	19.1	100
39.5	14.4	36.5	41.7	10.8	25.9	38.3	33.1	86.4
79.1	18.6	23.5	83.4	15.8	18.9	57.4	34.8	60.6
188	25.3	12.8	209	23.7	11.3	76.5	34.5	45.5
395	30.2	7.6	417	29.5	7.1	191	33.8	17.7
						383	34.4	9

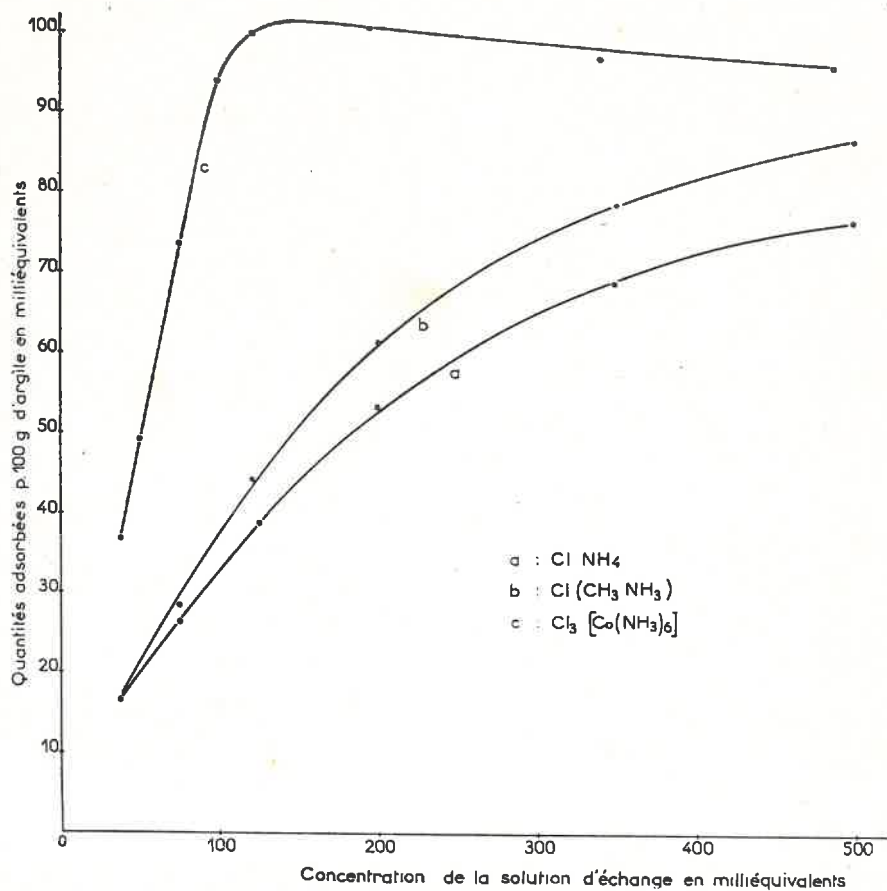
A - Quantité de substance en solution mise au contact de 100g d'argile, exprimée en milliéquivalents.

B - Quantité de cations adsorbée par 100g d'argile, exprimée en milliéquivalents.

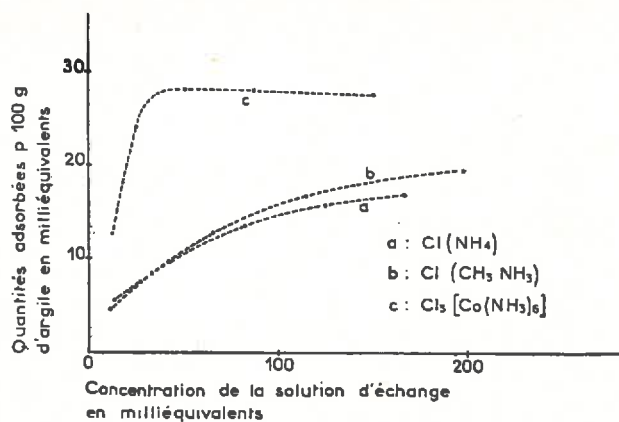
C - Taux p.100 de cations adsorbés.



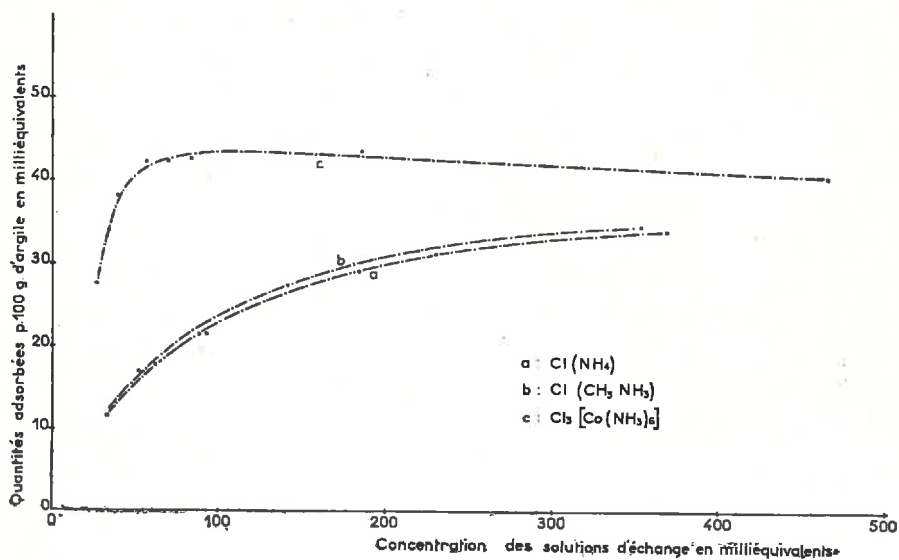
GRAPHIQUE I. — Adsorption sur kaolinite (p. 100 g d'argile).



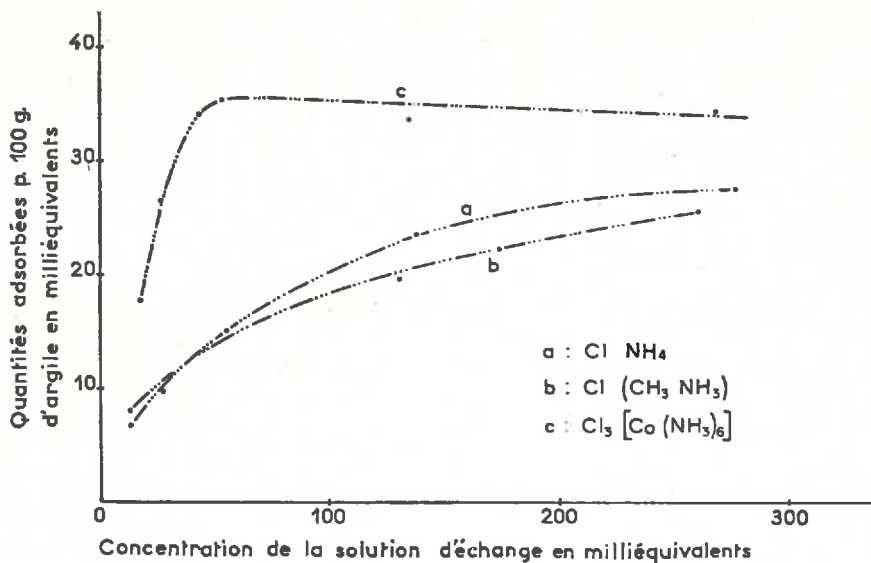
GRAPHIQUE II. — Adsorption sur montmorillonite (p. 100 g. d'argile).



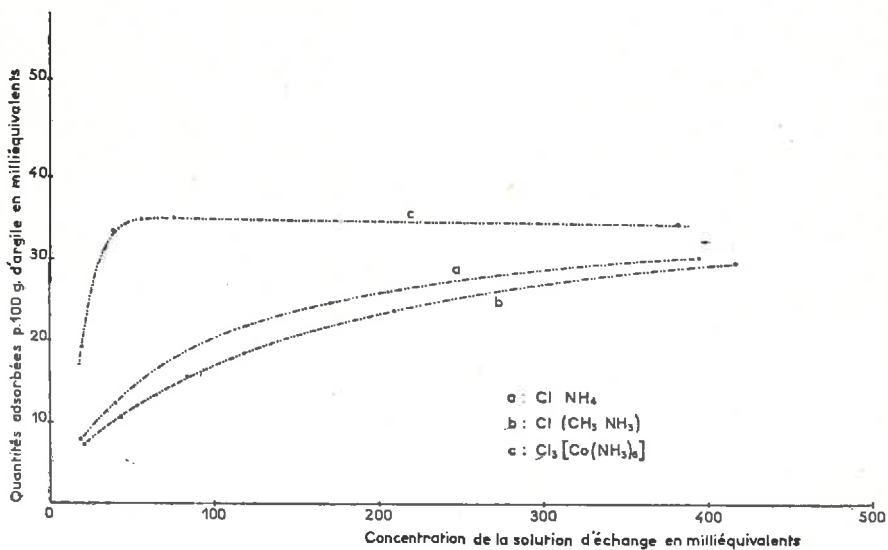
GRAPHIQUE III. Adsorption sur sépiolite (p. 100 g d'argile).



GRAPHIQUE IV. — Adsorption sur argile de sol (p. 100 g d'argile).



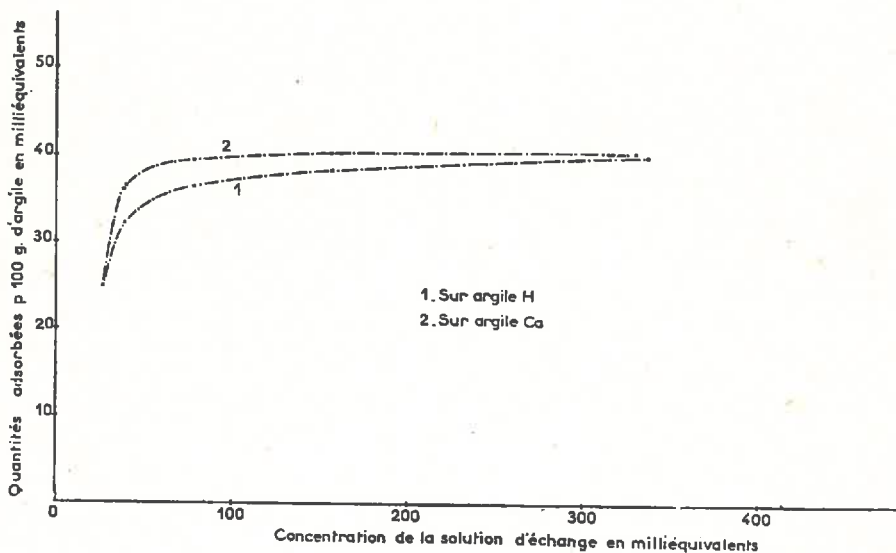
GRAPHIQUE V. — Adsorption sur argile de sol déferrifiée (p. 100 g d'argile).



GRAPHIQUE VI. — Adsorption sur argile de sol ferrifiée (p. 100 g d'argile).

révèle étroitement dépendante de la valeur choisie comme capacité d'échange ; or, pour un même minéral, cette valeur peut différer selon la méthode de détermination.

Le graphique VIII représente les courbes d'adsorption se rapportant aux différents minéraux étudiés, tracées en prenant comme référence la capacité d'échange C évaluée par la méthode de HISSINK.



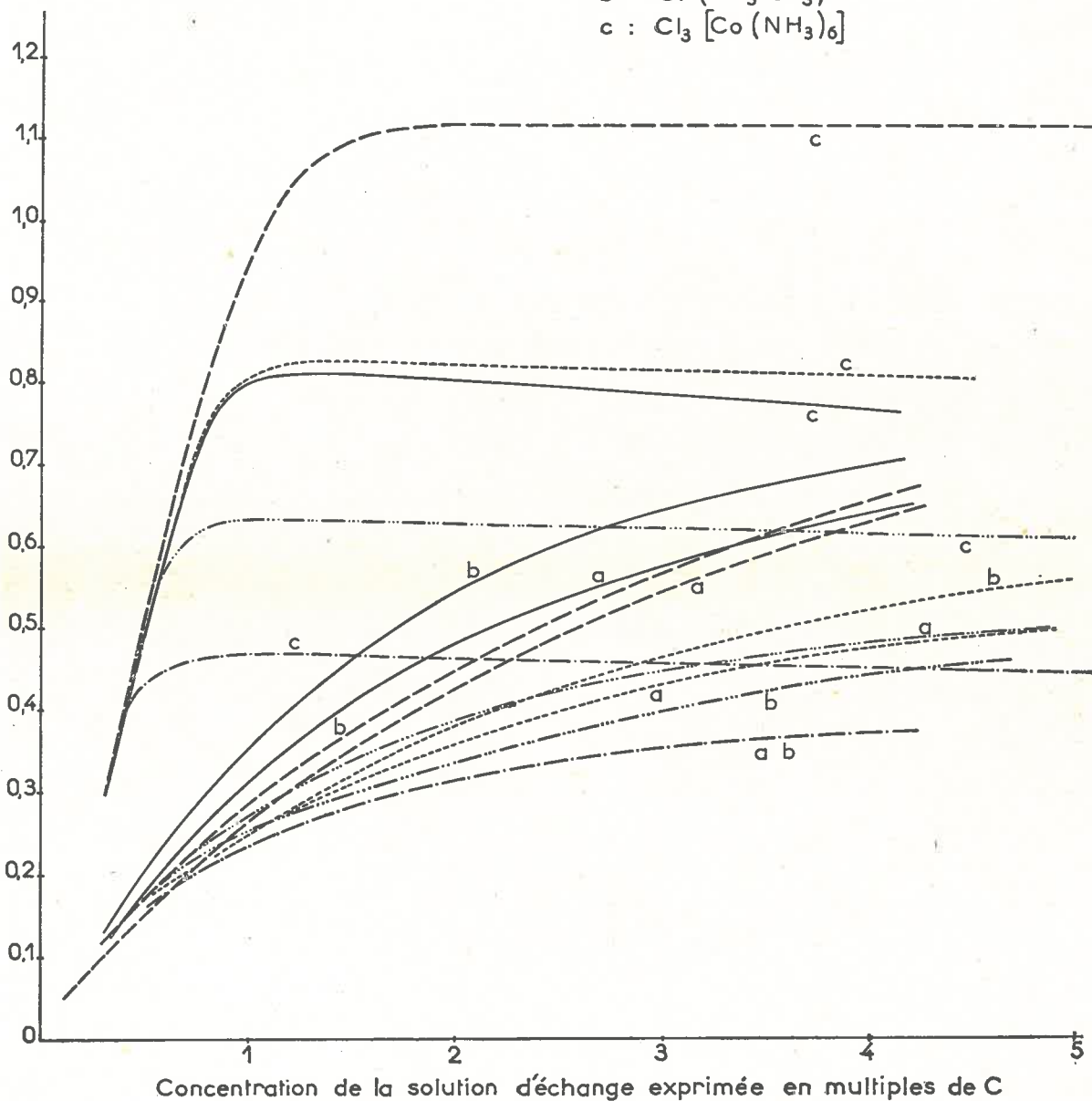
GRAPHIQUE VII. — Adsorption de $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ sur argile de sol.

Les paliers des courbes relatives à l'adsorption de l'ion cobaltihexammine se situent à des ordonnées très variables, inférieures ou supérieures à 1 (0,47 pour l'argile du sol ; 1,1 pour la kaolinite) ; ces résultats retiennent particulièrement l'attention.

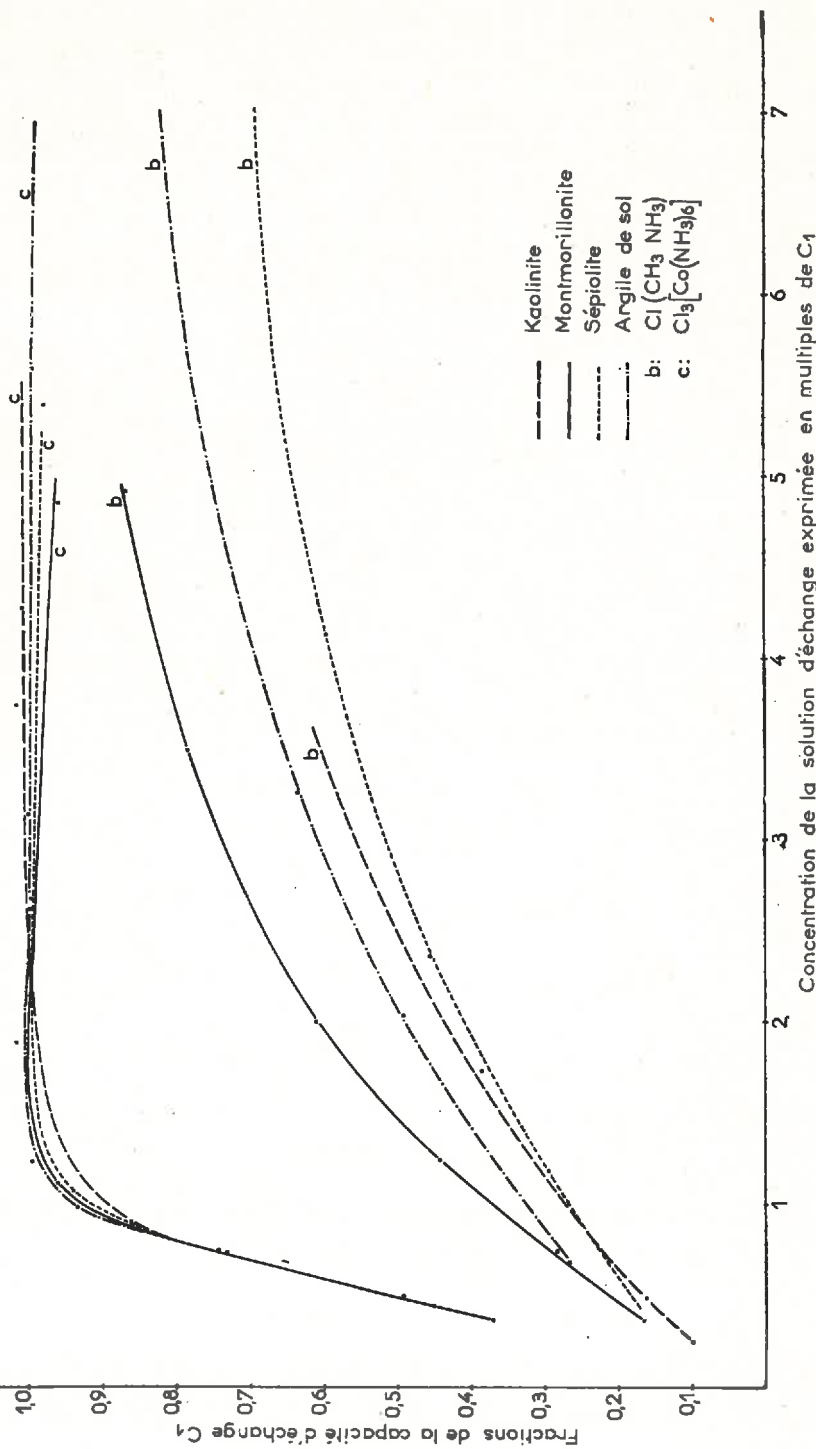
En effet, dans le premier cas, il se fixerait une quantité d'ion cobaltihexammine parfois très inférieure à la capacité d'échange de l'argile, ce qui laisserait supposer un empêchement stérique important à la fixation de l'ion complexe ; or, ce fait n'a pas été mis en évidence.

Dans le second cas, la quantité d'ion cobaltihexammine fixée serait supérieure à la capacité d'échange de bases de l'argile : non seulement il n'y aurait pas empêchement stérique, mais il se fixerait un excès de l'ion le plus volumineux. Certaines charges des ions complexes se trouveraient inutilisées dans la neutralisation des surfaces argileuses ; il en résulterait une fixation excédentaire de cations échangeurs par rapport à la quantité de cations adsorbés. Or, l'examen des bilans d'adsorption, présenté dans un paragraphe ultérieur, montre que l'échange est stoechiométrique entre les ions complexes de la solution d'échange et les ions calcium initialement fixés sur l'argile.

- - - - - Kaolinite
 ———— Montmorillonite
 ······· Sépiolite
 - - - - - Argile de sol
 - ····· Argile de sol déferrifiée
 a : Cl NH₄
 b : Cl (NH₃ CH₃)
 c : Cl₃ [Co (NH₃)₆]



GRAPHIQUE VIII. — Adsorption comparée d'ions différents sur divers minéraux argileux.



Concentration de la solution d'échange exprimée en multiples de C_1

GRAPHIQUE IX. — Absorption comparée d'ions différents sur divers minéraux argileux.

Ces difficultés d'interprétation laissent supposer que les capacités d'échange de bases choisies comme référence ne correspondent pas aux capacités réelles.

L'allure des courbes d'adsorption relatives à l'ion cobaltihexammine suggère alors de considérer comme capacité d'échange la valeur C_1 de l'ordonnée du palier des courbes. Ce palier indique que l'ion complexe est retenu en quantité constante par l'argile dès qu'une certaine concentration de la solution d'échange est atteinte.

Nous remarquerons également dans un chapitre suivant que la valeur C_1 se confond sensiblement avec la quantité de calcium échangeable susceptible d'être fixée par l'argile.

Pour les différents minéraux étudiés, les valeurs C_1 sont indiquées dans le tableau IV et de nouvelles courbes peuvent être tracées (graphique IX). Les courbes relatives à l'ion complexe sont superposables et leur palier se confond avec la droite $y = 1$ en raison même du choix de C_1 . Il est à noter que, par rapport à la représentation précédente, les positions relatives des courbes se rapportant aux ions ammonium et monométhylamines se trouvent modifiées : avec les valeurs C de la capacité d'échange, les courbes se placent pour l'ion monométhylamine dans l'ordre suivant à partir de l'axe des abscisses : argile de sol, kaolinite, montmorillonite ; avec les valeurs C_1 , la succession des courbes devient : kaolinite, argile de sol, montmorillonite.

TABLEAU V

Capacités d'échange de bases de différentes argiles déterminées par diverses méthodes.

Argiles	Méthode Hissink	Méthode Parker	Méthode à la cobaltihexammine	Méthode par désorption de calcium
Kaolinite	24		27	27
Montmorillonite	125		101	102
Sépiolite		34	28	
Argile de sol	83	54	43	43
Argile de sol ferrifiée	78		35	36
Argile de sol déferrifiée	56		35	37

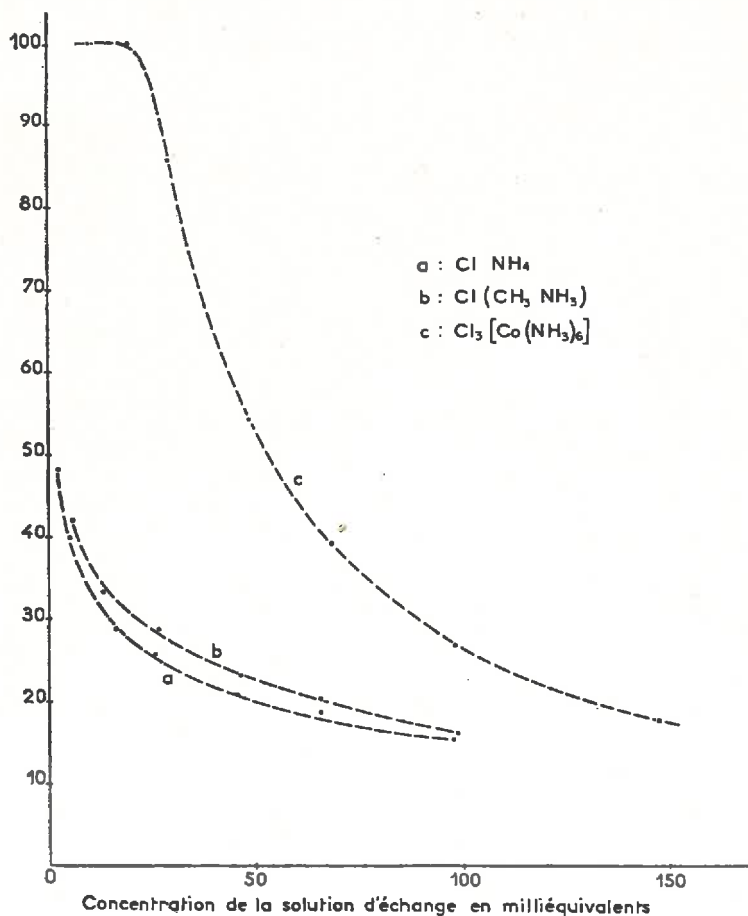
B. — TAUX D'ADSORPTION EN FONCTION DES CONCENTRATIONS DES IONS ÉCHANGEURS

Les taux de fixation des différents ions en fonction de leur concentration initiale dans la solution en contact avec le minéral argileux peuvent être déduits des résultats relatifs aux courbes d'adsorption. De nouvelles courbes sont tracées, exprimant ces taux d'adsorption en fonction de la concentration de la solution d'échange. Elles reproduisent la différence

importante constatée sur les courbes d'adsorption entre les comportements des ions cobaltihexammine et les ions monovalents étudiés. (graph. X à XV)

Les ions ammonium et monométhylamine n'ont jamais été utilisés en quantités suffisamment faibles pour que les taux de fixation dépassent 50 p. 100.

Les ions complexes présentent au contraire des taux d'adsorption élevés (plus de 90 p. 100) jusqu'à une concentration de l'ion échangeur



GRAPHIQUE X. — Taux d'adsorption sur kaolinite.

voisine de la capacité d'échange C_1 précédemment définie ; mais dès que la concentration de la solution initiale dépasse trois ou quatre fois la capacité d'échange, les taux de fixation se rapprochent rapidement de ceux observés pour les ions monovalents.

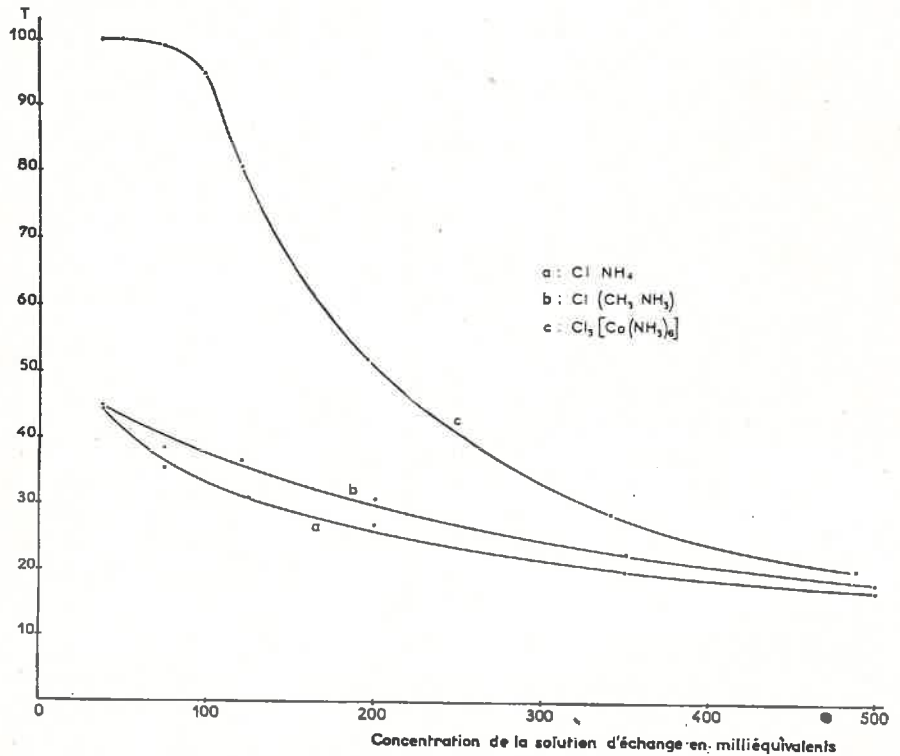
Ces courbes permettent un classement des taux d'adsorption du même ion échangeur sur différentes argiles pour des concentrations comparables entre elles. Le tableau VI donne les résultats obtenus pour des quantités

TABLEAU VI. — Taux d'adsorption de différents ions par diverses argiles.

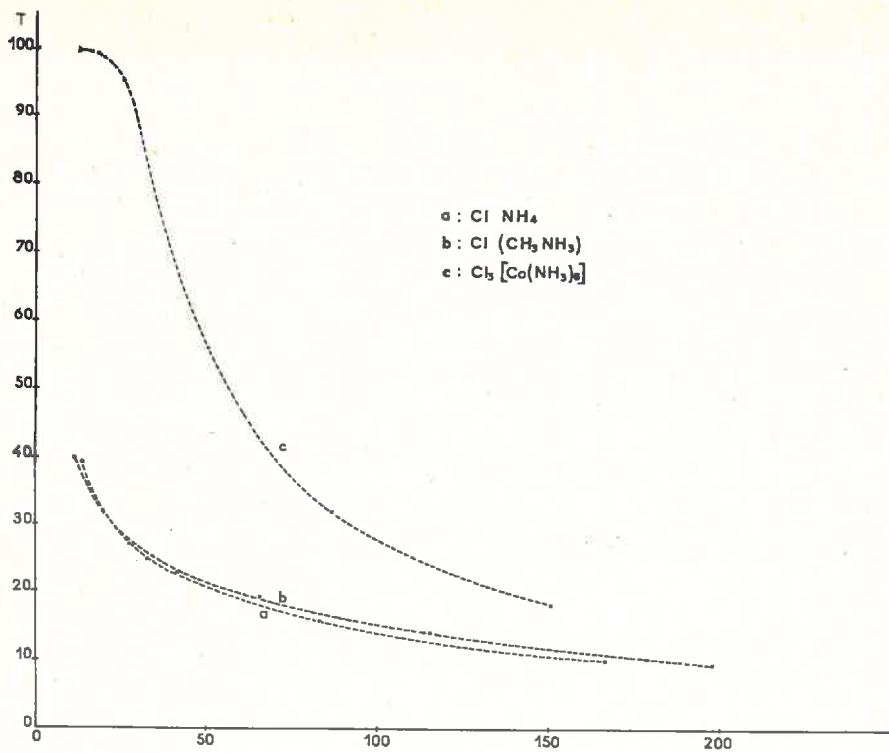
Les taux sont déterminés pour une concentration de l'ion échangeur égale à la capacité d'échange de bases de l'argile étudiée, capacité évaluée soit par la méthode de Hissink (colonnes A), soit par dosage des cations échangeables du minéral, Ca^{++} , Mg^{++} ou NH_4^+ (colonnes B). Les taux sont déterminés graphiquement d'après les courbes exprimant les taux d'adsorption en fonction des concentrations des ions échangeurs ; les taux écrits en italiques sont ceux observés lors de l'étude des bilans.

	Capacités d'échange en milliéquivalents pour 100 g		Taux d'absorption							
	Méthode Hissink	Méthodes par dosages $\text{Ca}^{++}\text{Mg}^{++}\text{NH}_4^+$	H ⁺ A	K ⁺ A	[NH ₄] ⁺		[CH ₃ NH ₃] ⁺		[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	
					A	B	A	B	A	B
Kaolinite.....	24	27			26	25	20	28	97,5	92,5
Halloysite.....	25				14,7		13,5		28,3	
Montmorillonite	125	102	20,1	27,4	30,5	33	35	37	78	94
Vermiculite I..		76		26,4*		28,9		17,3		82,6
II..		76						17,7		83,9
Phlogopite....	41				17,8		16,0		29,9	
Sépiolite.....		34				24,5		25		80
Argile de sol... déferrifiée....	83	43	30,7	24,6	25	33	25	34	51	94,5
Argile de sol ferrifiée.....	56	37	36,4		27,5	35	23	28,5	63	90
	78	36			23,5	32	19,7	28	44,5	91

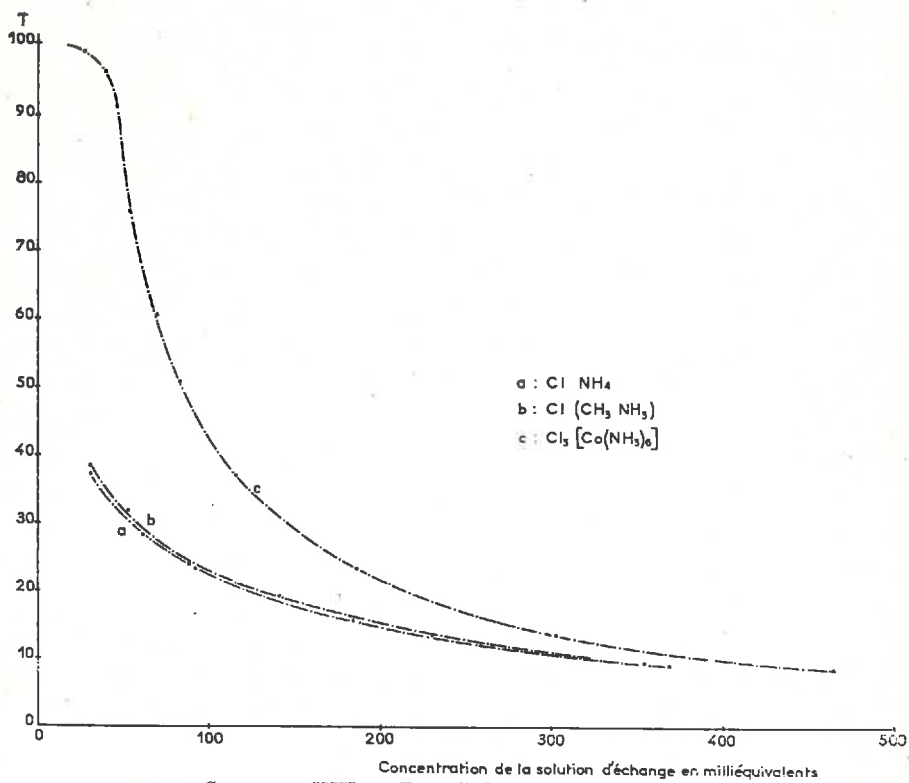
* Capacité d'échange de référence déterminée par dosage de Mg^{++} échangeable.



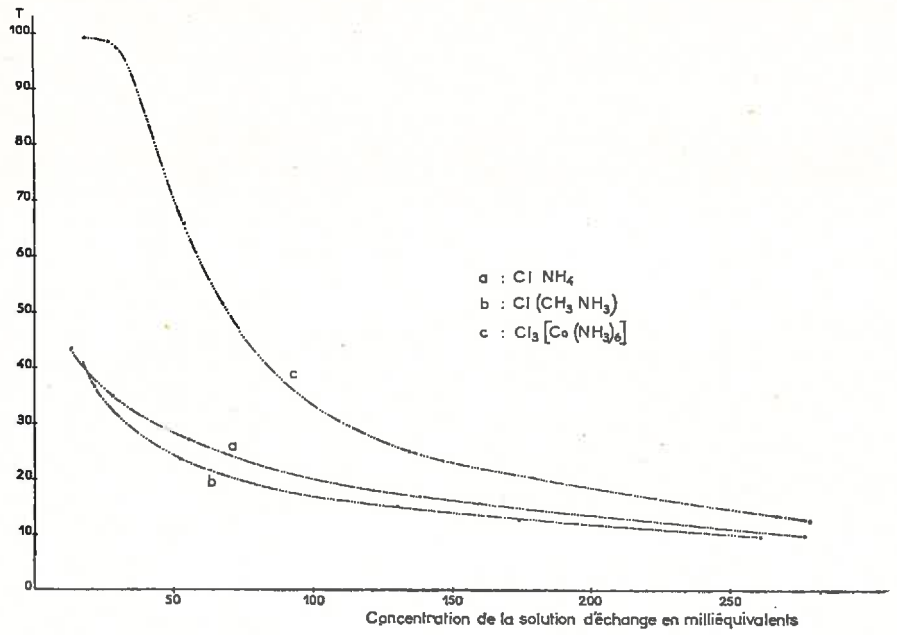
GRAPHIQUE XI. — Taux d'adsorption sur montmorillonite.



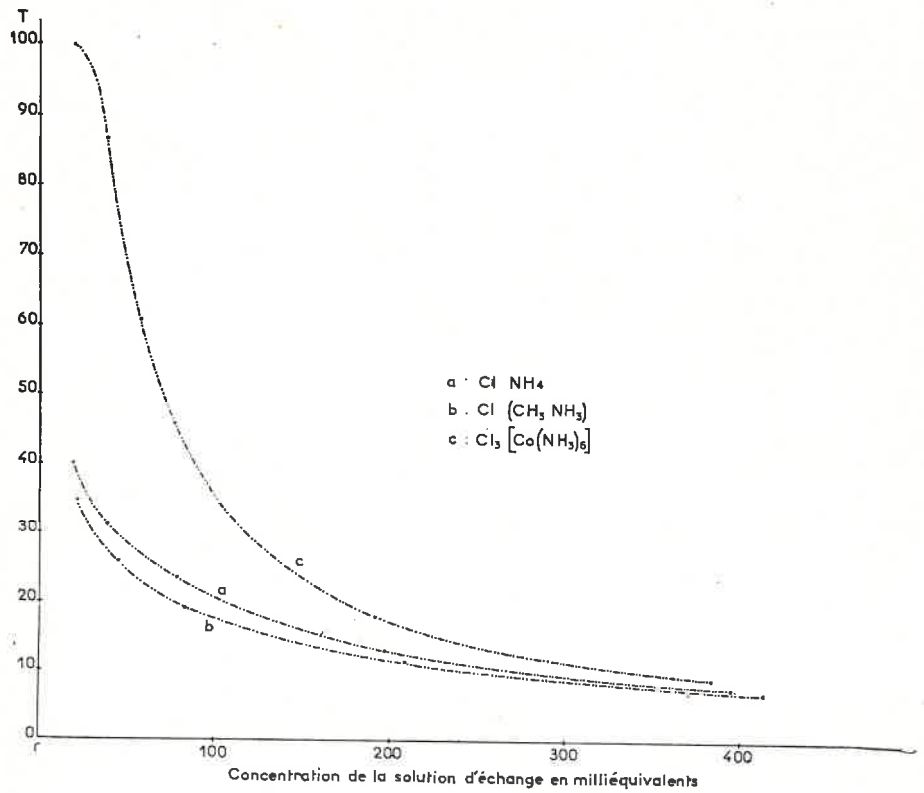
Concentration de la solution d'échange en milliéquivalents
 GRAPHIQUE XII. — Taux d'adsorption sur sépiolite.



Concentration de la solution d'échange en milliéquivalents
 GRAPHIQUE XIII. — Taux d'adsorption sur argile de sol.



GRAPHIQUE XIV. — Taux d'adsorption sur argile de sol déferrifiée.



GRAPHIQUE XV. — Taux d'adsorption sur argile de sol ferrifiée.

d'ions échangeurs égales à la capacité d'échange C_1 des argiles examinées. Il faut observer que toute erreur dans l'estimation de la capacité d'échange conduit à une évaluation différente des taux d'adsorption ; cette remarque prend toute son importance lorsque la concentration considérée se rapporte à une partie de la courbe à pente très accentuée.

TABLEAU VII

Désorption du Calcium sur différentes argiles calciques						
Numéro des extractions	Milliéquivalents de Calcium désorbés		Fractions de la capacité d'échange désorbées par extraction cumulée			
	par extract.	cumulés	Cap.éch.=C	Cap.éch= C_1	Cap.éch.=C	Cap.éch.= C_1
<u>KAOLINITE</u>						
1	9.12	9.12	0.380	0.338	0.380	0.338
2	4.81	13.93	0.200	0.178	0.580	0.516
3	3.39	17.32	0.141	0.125	0.721	0.641
4	2.28	19.60	0.095	0.084	0.816	0.725
5	1.83	21.43	0.078	0.068	0.892	0.793
6	1.62	23.05	0.067	0.060	0.959	0.853
7	1.11	24.16	0.047	0.041	1.006	0.894
8	0.92	25.08	0.038	0.034	1.044	0.928
<u>MONTMORILLONITE</u>						
1	42.90	42.90	0.343	0.425	0.343	0.425
2	18.17	61.07	0.145	0.180	0.488	0.605
3	11.93	73.00	0.095	0.118	0.583	0.723
4	7.98	80.98	0.064	0.079	0.647	0.802
5	5.98	86.96	0.048	0.059	0.795	0.861
6	4.42	91.38	0.035	0.043	0.820	0.904
7	3.44	94.82	0.027	0.034	0.847	0.938
8	2.70	97.52	0.022	0.027	0.869	0.965
<u>ARGILE DE SOL</u>						
1	34.04	34.04	0.410	0.792	0.410	0.792
2	6.10	40.14	0.066	0.142	0.476	0.934
3	1.93	42.07	0.023	0.045	0.499	0.979
4	1.17	43.24	0.014	0.027	0.513	1.006
<u>ARGILE DE SOL DEFERRIFIEE</u>						
1	27.40	27.40	0.489	0.761	0.489	0.761
2	6.55	33.95	0.117	0.182	0.606	0.943
3	1.96	35.91	0.035	0.054	0.641	0.997
4	0.71	36.62	0.013	0.020	0.654	1.017
<u>ARGILE DE SOL FERRIFIEE</u>						
1	28.08	28.08	0.360	0.802	0.360	0.802
2	5.21	33.29	0.067	0.149	0.427	0.951
3	1.12	34.41	0.014	0.032	0.441	0.983
4	0.61	35.02	0.008	0.017	0.449	1.000
5	0.40	35.42	0.005	0.014	0.454	1.014

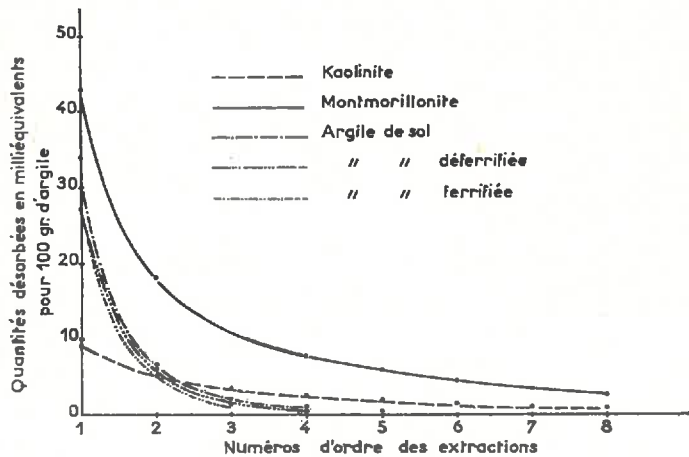
C. — COURBES DE DÉSORPTION

L'examen des courbes d'adsorption de l'ion cobaltihexammine sur différentes argiles nous a conduit à mettre en cause les valeurs des capacités d'échange de bases déterminées par la méthode de HISSINK ; nous avons alors suggéré le choix d'une nouvelle valeur possible C_1 précédemment définie (page 42). Il devenait néanmoins opportun d'effectuer une nouvelle estimation de la capacité d'échange de minéraux expérimentés. Dans ce but, nous avons déterminé les quantités de calcium échangeable fixées sur les différentes argiles calciques en pratiquant des extractions successives avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Les expériences ont été réalisées sur la kaolinite, la montmorillonite, l'argile de sol, l'argile de sol ferrifiée et l'argile de sol déferrifiée. (Tableau VII).

Les courbes de désorption sont tracées en portant en abscisses le numéro d'ordre des extractions et en ordonnées les quantités de calcium désorbées. Une représentation également intéressante consiste à exprimer les ordonnées en quantités de calcium cumulées après chaque lavage. Dans les deux cas, les valeurs expérimentales peuvent être calculées soit pour 100 g d'argile, soit en fractions de la capacité d'échange de bases.

Les extraits successifs à $\text{ClH N}/20$ contiennent des quantités de plus en plus faibles de calcium ; la courbe qui traduit cette décroissance admet pour asymptote l'axe des abscisses. (graphique XVI).



GRAPHIQUE XVI. — Désorption de Ca^{++} par H^+ (p. 100 g d'argile).

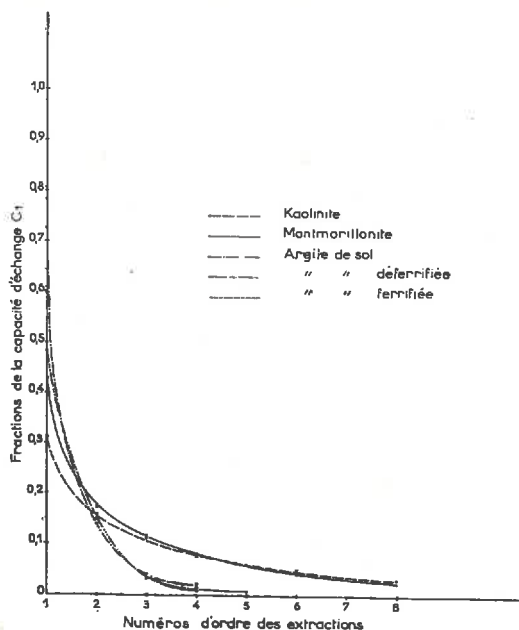
Une différence importante apparaît dans le comportement des argiles de sol d'une part, la kaolinite et la montmorillonite d'autre part : la désorption du calcium est beaucoup plus lente chez ces dernières argiles que pour les argiles de sol. Le tableau suivant indique, pour les quatrième et huitième

tième extraits, les proportions de calcium désorbé par rapport aux quantités de calcium extraites du premier lavage à CIH N/20.

	4 ^{ème} extrait	8 ^{ème} extrait
Kaolinite.....	25 p. 100	10,1 p. 100
Montmorillonite.....	18,6 —	6,3 —
Argile de sol.....	3,4 —	—
Argile de sol déferrifiée.....	2,6 —	—
Argile de sol ferrifiée.....	2,2 —	—

Le quatrième lavage n'extrait plus de l'argile du sol que 3,4 p. 100 de la quantité de calcium désorbée par la première extraction tandis que les taux correspondants pour la kaolinite et la montmorillonite sont respectivement 25 et 18,6 p. 100. Pour ces deux dernières argiles, la huitième extraction libère du minéral des quantités non négligeables de calcium. Il est à remarquer également que le calcium de la kaolinite se désorbe moins vite que celui de la montmorillonite.

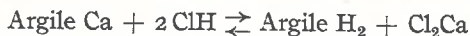
La différence est plus marquée encore lorsque les ordonnées sont exprimées en fractions de la capacité d'échange C_1 des argiles étudiées (graphique XVII) : le taux de calcium désorbé à la première extraction atteint près de 80 p. 100 du calcium fixé pour l'argile du sol, 30 et 40 p. 100 seulement pour la kaolinite et la montmorillonite.



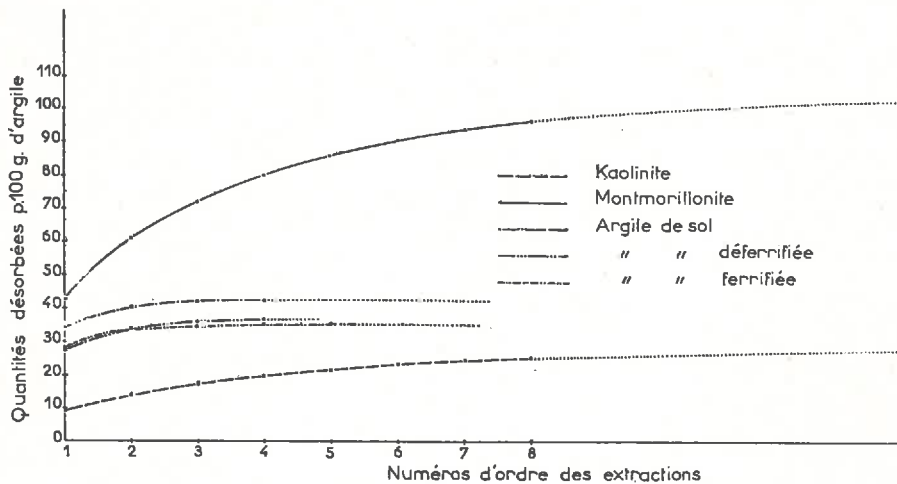
GRAPHIQUE XVII. — Désorption de Ca^{++} par H^+ .

Lorsque les ordonnées expriment les valeurs cumulées de la quantité de calcium désorbée pour 100 g d'argile, les courbes admettent des asymptotes parallèles à l'axe des abscisses et dont les ordonnées respectives sont

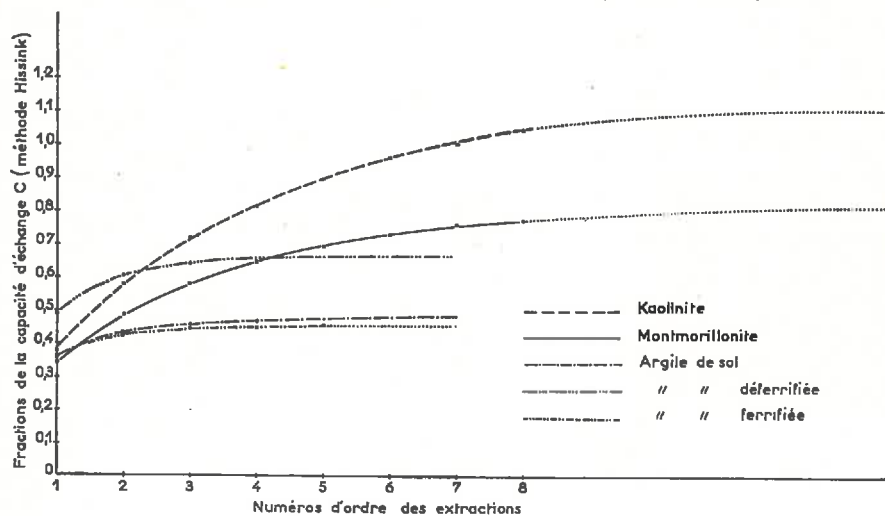
fonction de la quantité de calcium initialement retenue par l'argile (graphique XVIII). Ces ordonnées représentent la quantité de calcium échangeable désorbée selon la relation :



à laquelle obéit chacune des extractions successives. L'opération étant con-



GRAPHIQUE XVIII. — Désorption de Ca⁺⁺ par H⁺ (valeurs cumulées).



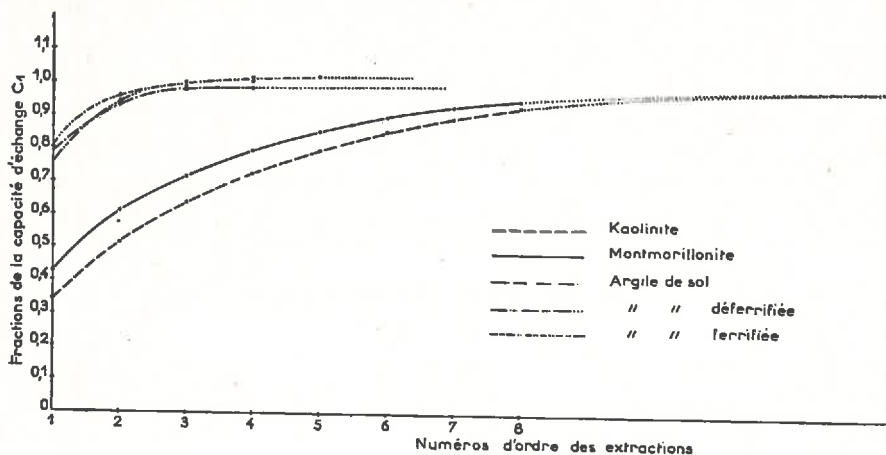
GRAPHIQUE XIX. — Désorption de Ca⁺⁺ par H⁺ (valeurs cumulées).

duite sur une argile préalablement saturée en calcium, la quantité trouvée donne une valeur de la capacité d'échange de bases du minéral étudié ; le tableau VII reproduit les résultats obtenus.

Le graphique XIX représente l'ensemble des courbes de désorption établies en exprimant les quantités désorbées en fractions de la capacité

d'échange de base C donnée par la méthode de HISSINK. Les asymptotes aux différentes courbes, parallèles à l'axe des abscisses, se situent à des ordonnées inférieures ou supérieures à 1 ; ceci indique que les quantités de calcium désorbées ne coïncident pas avec la capacité d'échange de base. Les différences constatées entre ces deux valeurs sont parfois importantes. (argiles de sol par exemple).

Par contre, lorsque les ordonnées sont exprimées à l'aide de la valeur C_1 précédemment définie (page 42), les courbes admettent comme asymptotes la droite $y = 1$ pour toutes les argiles étudiées (graphique XX). Ce fait signifie que la quantité totale de calcium extraite par des lavages successifs avec ClH N/20 tend, quelle que soit l'argile étudiée, vers la valeur C_1 de la capacité d'échange de bases déterminée par la quantité maximale d'ion cobaltihexammine adsorbée par le minéral.



GRAPHIQUE XX. — Désorption de Ca^{++} par H^+ (valeurs cumulées).

Cette dernière remarque suggère alors l'idée que la fixation sur un minéral argileux de l'ion complexe peut être à la base d'une méthode de détermination de la capacité d'échange ; il suffit de mettre en présence la prise d'essai d'argile et une quantité définie de chlorure de cobaltihexammine en solution, choisie de telle sorte qu'il y ait un excès d'ion complexe par rapport à la capacité d'échange supposée. Après contact, cet excès est déterminé, ce qui permet de déduire la quantité d'ion échangeur fixée par le minéral.

Pour que la méthode soit correcte, il est évidemment important que l'ion cobaltihexammine soit en mesure de déplacer tous les ions habituellement fixés sur les argiles et en particulier les ions hydrogène énergiquement retenus. Nous avons remarqué dans l'étude des courbes d'adsorption que les ions cobaltihexammine étaient susceptibles de déplacer en quantités identiques les ions calcium et hydrogène d'une argile Ca ou d'une argile H

de sol, à condition toutefois, pour cette dernière, d'utiliser un excès suffisant d'ion échangeur. Nous verrons de plus (page 74) que l'ion cobaltihexammine est adsorbé de préférence à l'ion hydrogène lorsqu'une solution d'un mélange des deux ions est mise au contact d'un minéral argileux.

Il était également important de s'assurer que le minéral ayant fixé après un premier contact la quantité maxima de cobaltihexammine ne fut plus en mesure d'adsorber de nouvelles quantités d'ions complexes. Nous avons vérifié ce point sur une argile de sol traitée une première fois par une solution de chlorure de cobaltihexammine d'une concentration voisine de six fois la capacité d'échange de bases de l'argile. Un second traitement effectué sur l'argile avec une nouvelle solution d'ion complexe de même concentration que la précédente n'assure aucune fixation supplémentaire du cation.

Enfin, nous avons observé que les quantités d'ions cobaltihexammine adsorbées étaient identiques après 2 ou 4 heures de contact : 2 heures suffisent donc pour que l'échange soit terminé.

La simplicité de la méthode proposée permet d'opérer avec une précision très satisfaisante sur des quantités minimales d'argiles ; ainsi, nous avons pu apprécier la capacité d'échange de bases de minéraux argileux de synthèse dont la prise d'essai n'excédait pas 20 à 30 milligrammes.

D. — ÉTUDE DES BILANS D'ADSORPTION

Cette étude a pour but d'examiner si le comportement d'ions de dimensions variées mis en présence de différentes argiles apparaît toujours conforme à la représentation classique du phénomène d'échange.

Nous avons pour cela dressé un bilan complet de tous les ions de la phase liquide avant et après contact du minéral avec les solutions des ions échangeurs ; la concentration de celles-ci a été choisie égale à une ou deux fois la capacité d'échange déterminée par la méthode de HISSINK.

Dans les paragraphes qui suivent, nous donnons pour chaque argile les traits saillants du phénomène d'échange et une vue d'ensemble sur le comportement des ions étudiés. Les résultats sont reproduits dans le tableau VIII.

1. — Kaolinite.

a) Substances d'échange.

Chlorure de potassium.

Chlorhydrate de monométhylamine.

Chlorure de cobaltihexammine.

Chlorhydrate de dodécylpropylènediamine.

Nous indiquerons par les expressions $Q = C$ ou $Q = 2C$ les quantités d'ion échangeur Q mises au contact du minéral en fonction de la capacité d'échange de bases C de ce dernier.

b) **Échange avec ClK** $Q = C$.

pH : légère augmentation au cours de l'échange traduisant un faible déplacement d'ions négatifs dans la phase liquide.

Adsorption de K^+ : 6 milliéquivalents sur 24 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 7,1 milliéquivalents.

Cl^- : quantité retrouvée égale à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 4 p. 100.

c) **Échange avec Cl (CH_3NH_3)** $Q = C$.

pH : très légèrement abaissé au cours de l'échange.

Adsorption de $(CH_3NH_3)^+$: 7,2 milliéquivalents sur 23,9 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 7,4 milliéquivalents.

Cl^- : quantité retrouvée du même ordre que la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1 p. 100.

d) **Échange avec $Cl_3 [Co(NH_3)_6]$** $Q = C$.

pH : peu modifié au cours de l'échange.

Adsorption de $[Co(NH_3)_6]^{+++}$: 22,6 milliéquivalents sur 23,9 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 23,3 milliéquivalents.

Cl^- : quantité retrouvée égale à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 3,5 p. 100.

e) **Échange avec la dodécylpropylènediamine** $Q = 2C$.

Dans cette expérience, le pH de la suspension d'argile n'a pas été ajusté sur celui de la solution de l'ion échangeur.

Nous désignerons par M un mélange de phase liquide de la suspension d'argile et de la solution étudiée dans les proportions correspondant à l'expérience.

pH de la suspension de kaolinite.....	5,9
pH du mélange M.....	4,7
pH de la phase liquide après échange.....	4,3

Le pH s'abaisse légèrement au cours de l'échange.

NUMÉROTAGE DES COLONNES DU TABLEAU VIII

1. — Substance mise au contact du minéral étudié.
2. — pH de la solution de la substance étudiée.
3. — pH de la suspension d'argile au début de l'expérience.
4. — pH de la phase liquide en fin d'expérience.
5. — Quantité de substance mise au contact de 100 g d'argile exprimée en milliéquivalents.
6. — Quantité de substance adsorbée par 100 g d'argile.
7. — Taux p. 100 de substance adsorbée.
8. — Quantité d'ions calcium désorbée pour 100 g d'argile.
9. — Quantité d'ions hydrogène désorbée pour 100 g d'argile.
10. — Quantité d'ions magnésium désorbée pour 100 g d'argile.
11. — Quantité d'ions fer désorbée pour 100 g d'argile.
12. — Somme des ions positifs désorbés pour 100 g d'argile.
13. — Différence entre les quantités d'ions désorbées et adsorbées.
14. — Quantité d'ions chlore mise au contact de 100 g d'argile.
15. — Quantité d'ions chlore retrouvée pour 100 g d'argile.
16. — Quantité d'ions oxhydrile désorbée pour 100 g d'argile.
17. — Somme des ions négatifs trouvés dans la phase liquide en fin d'expérience.
18. — Différence entre les quantités d'ions négatifs mises au contact de l'argile et retrouvées dans la phase liquide en fin d'expérience.
19. — Différence entre les quantités d'ions positifs et négatifs dans la phase liquide en fin d'expérience.
20. — Erreur de bilan exprimée p. 100 des ions mis en expérience.

Adsorption de l'ion échangeur : 28,0 milliéquivalents sur 47,5 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 24,5 milliéquivalents, valeur nettement inférieure à la quantité d'ion échangeur adsorbée.

Désorption de H^+ : 0,2 milliéquivalent.

Cl^- : quantité retrouvée inférieure de 1,5 milliéquivalents à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 3,5 p. 100.

f) Vue d'ensemble des résultats.

Dans toutes les expériences, les variations de pH sont faibles : les échanges se font essentiellement entre les ions calcium et les ions échangeurs.

Le taux d'adsorption est élevé pour l'ion cobaltihexammine, faible pour les ions potassium et monométhylamine (25 à 30 p. 100). Rapportés au taux d'adsorption de l'ion ammonium pris comme unité, les taux de fixation des différents ions se classent ainsi :

K^+	0,93
NH_4^+	1,0
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$	1,13
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	3,50

Les taux d'adsorption des trois ions monovalents sont très voisins.

Aux erreurs expérimentales près, les échanges entre le calcium fixé sur l'argile et les ions monométhylamine et cobaltihexammine sont stœchiométriques : la quantité de calcium désorbée égale la quantité d'ion échangeur adsorbée.

TABLEAU VIII. — Bilans d'adsorption.

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20.
	- Sur une kaolinite -																		
Cl K	5.6	5.5	6.4	24.0	6.0	25.0	7.1				7.1	+1.1	24.0	24.0	0.2	24.2	-0.2	+0.9	+3.7
Cl (CH ₃ NH ₂)	5.5	5.5	4.2	23.9	7.2	30.1	7.4				7.4	+0.2	23.9	24.2		24.2	+0.3	-0.1	-0.4
Cl ₃ [Co (NH ₃) ₆]	5.6	5.5	4.6	23.9	22.6	94.6	23.3	0.1			23.4	+0.8	23.9	23.9		23.9	0	+0.8	+3.3
Dodécylpropylbœnediamine	4.5	5.9	4.2	47.5	28.0	59.0	24.5	10.2			24.7	-3.3	47.5	45.8		45.8	-1.7	-1.6	-3.4
	- Sur une Halloysite -																		
Cl (NH ₄)	5.5	5.8	6.4	25.28	3.72	14.7	2.35				2.35	-1.37	25.28	24.07	0.14	24.21	-1.07	-0.3	-1.2
Cl (CH ₃ NH ₂)	5.4	5.8	6.2	24.76	3.35	13.5	2.38				2.38	-0.97	24.76	23.28	0.17	23.45	-1.31	+0.34	+1.38
Cl ₃ [Co (NH ₃) ₆]	5.4	5.8	5.9	24.7	7.0	28.3	5.3				5.3	-1.7	24.7	22.7		22.7	-2.0	+0.3	+1.2
	- Sur une Montmorillonite -																		
Cl K	5.5	5.5	5.8	123.8	34.0	27.4	36.9				36.9	+2.9	123.8	125.3			+1.5	+1.4	+1.1
Cl (CH ₃ NH ₂)	5.6	5.4	4.2	123.5	44.4	35.9	44.9	0.4			45.3	+0.9	123.5	125.1			+1.6	-0.7	-0.6
Cl ₃ [Co (NH ₃) ₆]	5.5	4.1	3.5	124.0	40.9	33.0	40.6	1.2			41.8	+0.9	124.0	125.7			+1.7	-0.8	-0.6
Dodécylpropylbœnediamine	4.3	5.9	4.1	122.7	167.7	91.0	99.7	0.6			100.3	-0.2	123.6	124.8			+1.2	-1.4	-1.2
	4.3	5.9	3.8	245.3	153.1	82.4	101.7	1.0			100.3	-11.4	122.1	117.3			-4.8	-6.0	-4.9
	5.4	5.9	3.8	245.3	153.1	82.4	101.7	1.0			102.7	-50.4	242.0	202.2			-39.8	-7.3	-3.0
	- Sur une Vermiculite -																		
Cl K	5.6	9.4	7.7	75.8	20.0	26.4	23.7				23.7	+3.7	75.8	76.3			+0.5	+2.2	+4.2
Cl (NH ₄)	6.1	8.2	7.3	75.8	21.9	28.9	21.6				23.4	+1.5	75.8	74.8			-1.0	+2.5	+3.3
Cl (CH ₃ NH ₂)	6.2	9.4	7.8	75.6	13.1	17.3	14.3				15.3	+2.2	75.6	76.1			+0.6	+1.7	+2.3
Cl ₃ [Co (NH ₃) ₆]	5.5	6.2	7.2	75.3	13.4	17.7	12.9				14.3	+0.9	75.5	74.7			-0.8	+1.7	+2.3
Dodécylpropylbœnediamine	5.3	9.4	7.6	75.6	62.4	82.6	80.9				63.9	+1.5	73.6	76.5			+0.9	+0.6	+0.8
	5.4	8.2	7.2	75.2	63.1	83.9	80.4				63.1	0	75.2	73.7			-1.5	+1.5	+2.0
	- Sur une Phlogopite -																		
Cl (NH ₄)	5.6	6.4	6.4	41.0	7.3	17.8	6.6						41.0	41.8			+0.8		
Cl (CH ₃ NH ₂)	5.5	6.4	7.5	40.6	6.5	16.0	5.7						40.6	41.3			+0.7		
Cl ₃ [Co (NH ₃) ₆]	5.4	6.4	4.4	40.8	12.2	128.8	9.9						40.8	40.8			0		
	- Sur une Sepiolite -																		
Cl (NH ₄)	5.6	6.8	5.2	33.8	8.6	25.4	8.9						9.4	+0.8	33.8			+0.8	-0.1
Cl (CH ₃ NH ₂)	5.6	6.8	6.4	34.1	8.4	27.6	9.9						10.3	+0.9	34.1			+1.0	-0.1
Cl ₃ [Co (NH ₃) ₆]	5.5	6.8	6.7	33.6	26.7	79.5	26.3						27.5	+0.8	33.6			+0.7	+0.1
Chlorhydrate de Dodécyl- tri-propylbœnediamine	4.3	6.1	5.0	33.1	31.3	94.8							33.1	33.3			+0.2		+0.3
Dodécylpropylbœnediamine	4.3	6.1	5.8	77.1	40.6	52.6	33.5	0.5					34.0	-6.6	76.0			-2.0	-3.5
	- Sur une Argille de Sol -																		
Cl H	4.3	1.5	93.5	28.8	30.8	26.7							27.5	-1.3	93.5			-0.1	-1.2
Cl K	5.9	5.7	5.8	93.1	22.9	24.6	23.8			0.8			23.8	+0.9	93.1			+0.6	+0.3
Cl (CH ₃ NH ₂)	5.7	5.7	5.1	91.3	21.0	23.0	20.9						20.9	-0.1	91.3			-0.3	-0.4
Cl ₃ [Co (NH ₃) ₆]	3.4	4.8	3.3	83.1	35.2	42.3	34.6	1.0					42.7	-1.5	92.0			+0.1	-1.6
Chlorhydrate de Dodécyl- tri-propylbœnediamine	4.7	4.8	3.9	83.8	48.5	57.8	36.7	1.8					35.6	+0.4	95.3			+2.0	-4.0
Chlorhydrate de Dodécyl- tri-propylbœnediamine	4.6	4.8	3.6	36.9	63.2	40.3	35.8	4.1					38.5	-9.8	83.1			-5.8	-3.6
Chlorhydrate de poly-nylamine	5.0	4.8	3.5	84.2	50.1	59.5	30.9	1.5					39.9	-23.3	159.1			-22.8	-2.7
	4.8	4.8	3.0	76.3	71.6	93.8	24.4						38.2	-11.9	80.7			-5.6	-2.8
	2.9	4.6	3.0	154.7	142.1	81.8	35.8						75.1						-3.3

L'échange avec le potassium semble donner lieu à une désorption légèrement excédentaire de calcium.

Le minéral adsorbe par contre plus d'ion dodécylpropylènediamine qu'il ne libère de calcium, le fait s'accompagnant d'une légère rétention de chlore.

2. — Halloysite.

a) Substances d'échange.

Chlorure d'ammonium.

Chlorhydrate de monométhylamine.

Chlorure de cobaltihexammine.

b) Échange avec ClNH_4 .

pH : légèrement plus élevé après échange.

Adsorption de $(\text{NH}_4)^+$: 3,72 milliéquivalents sur 25,3 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 2,35 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée légèrement inférieure à celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1,5 p. 100.

c) Échange avec $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{NH}_2)$

pH : légèrement plus élevé après échange.

Adsorption de $(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$: 3,35 milliéquivalents sur 24,8 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 2,38 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée légèrement inférieure à celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1,5 p. 100.

d) Échange avec $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$

pH : peu modifié au cours de l'échange.

Adsorption de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$: 7,0 milliéquivalents sur 24,7 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 5,3 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée légèrement inférieure à celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1,5 p. 100.

e) **Vue d'ensemble des résultats.**

Le pH est généralement très peu modifié au cours des échanges.

Les taux d'adsorption sont faibles, très inférieurs aux taux observés pour la kaolinite (28 p. 100 pour l'ion cobaltihexammine le mieux adsorbé).

Les taux de rétention se classent ainsi:

NH_4^+	1,0
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$	0,92
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$	1,92

Les ions monovalents sont fixés avec une intensité très voisine mais relativement à ces derniers, l'ion complexe est plus faiblement retenu que dans le cas de la kaolinite.

Les échanges ne sont pas stœchiométriques : le déficit des ions Ca^{++} par rapport à la quantité d'ions échangeurs retenus par l'argile s'élève à :

37 p. 100 pour NH_4^+

29 p. 100 pour $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$

24 p. 100 pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$

Parallèlement, il est observé une notable fixation d'ion chlore, ce qui permet à la phase liquide de rester électrostatiquement neutre.

3. — **Montmorillonite.**a) **Substances d'échange.**

Chlorure de potassium.

Chlorhydrate de monométhylamine.

Chlorure de cobaltihexammine.

Chlorhydrate de dodécylproplylènediamine.

Chlorhydrate de polyvinylamine.

b) **Conditions d'échange.**

Les conditions d'échange sont généralement les conditions habituelles. Cependant, dans certains cas, le pH de la suspension d'argile n'a pas été ajusté sur celui de la solution de l'ion échangeur ; dans d'autres, l'échange a été réalisé avec et sans ajustement. En outre, les quantités insuffisantes de chlorhydrate de polyvinylamine dont nous disposions ne nous ont permis que la détermination du taux de substance adsorbée.

c) **Échange avec ClK.**

pH : aucune modification notable au cours de l'échange.

Adsorption de K^+ : 34,0 milliéquivalents sur 123,8 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 36,9 milliéquivalents, supérieure de 8,5 p. 100 à la quantité de K^+ adsorbée.

Cl^- : quantité retrouvée légèrement supérieure à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1,5 p. 100.

d) Échange avec Cl (CH_3NH_2)

α) ÉCHANGE DANS LE CAS D'UN PH AJUSTÉ.

pH : Léger abaissement au cours de l'échange.

Adsorption de $(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$: 44,4 milliéquivalents sur 123,5 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 44,9 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 0,4 milliéquivalent.

Cl^- : Quantité retrouvée légèrement supérieure à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1 p. 100.

β) ÉCHANGE DANS LE CAS D'UN PH NON AJUSTÉ.

pH de la suspension argile : 4,1.

pH de la solution d'amine : 5,5.

pH de la solution M (voir kaolinite) : 4,7.

pH : après échange légèrement abaissé (3,5).

Adsorption de $(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$: 40,9 milliéquivalents sur 124 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 40,6 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 1,2 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée voisine de la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1 p. 100.

e) Échange avec Cl_3 [$\text{Co}(\text{NH}_3)_6$] $Q = C$

pH : abaissement sensible au cours de l'échange.

Adsorption de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$: 100,5 milliéquivalents sur 123,6 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 97,8 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 2,5 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée voisine de celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1,5 p. 100.

f) Échange avec le chlorhydrate de dodécylproplylènediamine.

Le pH de la suspension d'argile calcique étant supérieur à celui de la solution de l'amine, il n'a pas été procédé à un ajustement du pH de la

suspension d'argile. Les échanges ont été étudiés pour 2 concentrations différentes de l'ion échangeur.

α) $Q = C$.

pH de la suspension d'argile : 5,9

pH de la solution d'amine : 4,3

pH de la solution M : 4,6

pH de la phase liquide après échange : 4,1.

pH légèrement abaissé au cours de l'échange.

Adsorption de l'ion amine : 111,7 milliéquivalents sur 122,7 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 99,7 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 0,6 milliéquivalent.

La quantité d'ions positifs désorbée est inférieure de 11,4 milliéquivalents à la quantité d'ions échangeurs adsorbée.

Cl^- : Quantité retrouvée sensiblement inférieure à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 5 p. 100.

β) $Q = 2 C$.

pH de la suspension d'argile : 5,9

pH de la solution d'amine : 4,3

pH de la solution M : 4,4

pH de la phase liquide après échange : 3,8

pH légèrement abaissé au cours de l'échange.

Adsorption de l'ion amine : 153,1 milliéquivalents sur 245,3 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 101,7 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 1,0 milliéquivalent.

La quantité d'ions positifs désorbée est inférieure de 50,4 milliéquivalents à la quantité d'ions amine adsorbée.

Cl^- : La quantité retrouvée est inférieure de 39,8 milliéquivalents à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 3,5 p. 100.

g) Échange avec le chlorhydrate de polyvinylamine.

α) $Q = C$.

Adsorption de l'ion amine : 90,1 milliéquivalents sur 95,1 mis au contact de l'argile.

β) $Q = 2 C$.

Adsorption de l'ion amine : 179,7 milliéquivalents sur 190,3 mis au contact de l'argile.

h) Vue d'ensemble des résultats.

Les échanges étudiés ne s'accompagnent pas d'une modification sensible du pH ; celui-ci s'abaisse parfois légèrement au cours de l'expérience.

Les taux d'adsorption sont élevés : 81,3 p. 100 pour l'ion cobaltihexammine, 94,7 p. 100 pour la polyvinylamine. Le classement des taux de fixation pour les différents corps étudiés est le suivant :

ClH.....	0,65
ClK.....	0,90
ClNH ₄	1,00
Cl(CH ₃ NH ₂).....	1,17
Cl[Co(NH ₃) ₆].....	2,65
Polyvinylamine.....	2,96

Le pH de la suspension argileuse influe peu sur le taux d'adsorption de l'ion monométhylamine : les quantités d'ions amine fixées et de calcium désorbées diminuent légèrement — 8 p. 100 environ — lorsque le pH de la suspension s'abaisse de 5,4 à 4,1.

Les échanges sont stœchiométriques entre les ions calcium fixés sur l'argile d'une part, les ions monométhylamine et cobaltihexammine d'autre part.

Avec l'ion potassium, il semble qu'un léger excès de calcium soit libéré par rapport à la quantité de potassium adsorbée.

Par contre, la dodécylpropylènediamine est pour les deux concentrations étudiées adsorbée en quantités plus importantes que les quantités de calcium désorbées ; parallèlement, il est observé une rétention d'ions chlore.

4. — Vermiculite.

a) Substances d'échange

Chlorure de potassium.
Chlorure d'ammonium.
Chlorhydrate de monométhylamine.
Chlorure de cobaltihexammine.

b) Conditions d'échange.

Comme il a été exposé, le pH de la suspension de vermiculite peut être ajusté sur celui des solutions des ions échangeurs du fait de la fragilité de ce minéral aux traitements acides. Toutefois, deux suspensions de réactions différentes ont pu être réalisées, aux pH 8,2 et 9,4 et étudiées comparativement avec deux des ions expérimentés : l'ion monométhylamine et l'ion cobaltihexammine.

c) **Échange avec ClK** $Q = C$.

pH de la suspension d'argile : 9,4
 pH de la solution M (voir kaolinite) : 7,7
 pH de la phase liquide après échange : 7,7
 pH au cours de l'échange : non modifié.

Adsorption de K^+ : 20 milliéquivalents sur 75,8 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 22,7 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 1 milliéquivalent.

La quantité d'ions positifs désorbée est légèrement supérieure à la quantité d'ions K^+ adsorbée.

Cl^- : Quantité retrouvée voisine de la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 4,5 p. 100.

d) **Échange avec Cl NH_4** $Q = C$.

pH de la suspension d'argile : 8,2
 pH de la solution M : 7,1
 pH de la phase liquide après échange : 7,3
 pH au cours de l'échange : variation faible.

Adsorption de NH_4^+ : 21,9 milliéquivalents sur 75,8 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 21,6 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 1,8 milliéquivalent.

Cl^- : Quantité retrouvée du même ordre que la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 3,5 p. 100.

e) **Échange avec Cl (CH_3NH_3)** $Q = C$.

α) pH de la suspension d'argile : 8,2
 pH de la solution M : 7,4
 pH de la phase liquide après échange : 7,2
 pH au cours de l'échange : variation faible.

Adsorption de $(CH_3NH_3)^+$: 13,4 milliéquivalents sur 75,5 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 12,9 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 1,4 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée du même ordre que celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 2,5 p. 100

β) pH de la suspension d'argile : 9,4

pH de la solution M : 7,6

pH de la phase liquide après échange : 7,8

pH au cours de l'échange : faible variation.

Adsorption de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$: 13,1 milliéquivalents sur 75,6 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 14,5 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 0,8 milliéquivalent.

Cl^- : Quantité retrouvée du même ordre que celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 2,5 p. 100.

f) Échange avec $\text{Cl}_3[(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)]$ $Q = C$.

α) pH de la suspension d'argile : 8,2.

pH de la solution M : 7,2.

pH de la phase liquide après échange : 7,2.

pH au cours de l'échange : inchangé.

Adsorption de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$: 63,1 milliéquivalents sur 75,2 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 60,4 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 2,7 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée voisine de la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 2,5 p. 100.

β) pH de la suspension d'argile : 9,4

pH de la solution M : 7,4

pH de la phase liquide après échange : 7,6

pH au cours de l'échange : faible variation.

Adsorption de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$: 62,4 milliéquivalents sur 75,6 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 60,5 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 3,4 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée du même ordre que la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1 p. 100.

g) Vue d'ensemble des résultats.

Dans toutes les expériences réalisées, l'échange se produit sans modification sensible du pH.

Les ions ammonium, potassium et cobaltihexammine sont fixés avec une intensité très voisine par la vermiculite et la montmorillonite ; par contre l'ion monométhylamine est plus faiblement retenu par la vermi-

culite, ainsi que le montre le tableau ci-dessus (taux de fixation de l'ion ammonium choisi égal à l'unité) :

NH_4^+	1
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$	0,61
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$	2,9

Les taux d'adsorption des différents ions échangeurs sont sensiblement identiques aux pH 8,2 et 9,4.

Dans les échanges effectués, il se libère une faible quantité de magnésium qui s'ajoute aux ions calcium désorbés. Il est possible que cet élément provienne de feuillettes du minéral partiellement détruits au cours de l'échange ; il peut également représenter du magnésium échangeable non complètement déplacé par le calcium au cours de la préparation du minéral.

L'échange effectué avec l'ion cobaltihexammine est stœchiométrique.

Avec les ions potassium, ammonium et monométhylamine, la désorption d'ions positifs excède légèrement la quantité d'ions échangeurs adsorbée ; cet excès est plus grand à pH 9,4 qu'à 8,2. Mais, comme pour ces ions, l'erreur des bilans est notable, il paraît délicat d'affirmer sans restrictions la réalité du phénomène.

La quantité d'ions chlore retrouvée est voisine de la quantité mise en expérience.

5. — Phlogopite.

a) Substances d'échange.

Chlorure d'ammonium.

Chlorhydrate de monométhylamine,

Chlorure de cobaltihexammine.

b) Remarque sur l'établissement du bilan.

Les très faibles quantités de minéral dont nous disposons ne nous ont pas permis d'effectuer tous les dosages nécessaires à l'établissement du bilan. C'est ainsi que le magnésium, libéré en faibles quantités au cours de l'échange, n'a pu être déterminé.

c) Échange avec Cl NH_4 $Q = C$.

pH : invariable au cours de l'échange.

Adsorption de NH_4^+ : 7,3 milliéquivalents sur 41 mis au contact du minéral.

Désorption du Ca^{++} : 6,6 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée voisine de la quantité mise en expérience.

d) **Échange avec Cl (CH₃NH₂)** Q = C.

pH : légèrement augmenté au cours de l'échange.

Adsorption de (CH₃NH₂)⁺ : 6,5 milliéquivalents sur 40,6 mis au contact du minéral.

Désorption de Ca⁺⁺ : 5,7 milliéquivalents.

Cl⁻ : Quantité retrouvée voisine de la quantité mise en expérience.

e) **Échange avec Cl₃ [Co(NH₃)₆]** Q = C.

pH : sensiblement abaissé au cours de l'échange.

Adsorption de [Co(NH₃)₆]⁺⁺⁺ : 12,2 milliéquivalents sur 40,8 mis au contact du minéral.

Désorption de Ca⁺⁺ : 9,9 milliéquivalents.

Désorption de H⁺ : 1 milliéquivalent.

Cl⁻ : Quantité retrouvée égale à la quantité mise en expérience.

f) **Vue d'ensemble des résultats.**

Le pH s'élève légèrement lors de l'échange avec l'ion monométhylamine ; il s'abaisse au contraire avec l'ion cobaltihexammine.

Les taux d'adsorption sont faibles : 29,9 p. 100 pour l'ion cobaltihexammine le mieux adsorbé.

Ce comportement est très voisin de celui de l'halloysite.

Relativement à l'adsorption de l'ion ammonium prise comme unité les taux de fixation se classent ainsi :

NH ₄ ⁺	1,0
(CH ₃ NH ₂) ⁺	0,89
[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	1,66

6. — Sépiolite.

a) **Substances d'échange.**

Chlorure d'ammonium.

Chlorhydrate de monométhylamine.

Chlorure de cobaltihexammine.

Chlorhydrate de dodécylpropylènediamine.

b) **Conditions expérimentales.**

Le pH de la suspension de sépiolite, un peu plus élevé que celui des solutions d'échange, n'a pas été ajusté au pH de ces dernières. L'échange avec la dodécylpropylènediamine a été effectué plusieurs semaines après

les échanges avec les autres substances ; dans l'intervalle, le pH de la suspension a légèrement varié (de 6,8 à 6,1),

Il ne nous a pas été possible, du fait de la trop faible quantité de minéral dont nous disposions, de dresser un bilan complet de l'échange avec la dodécylpropylènediamine.

c) **Échange avec Cl NH_4** $Q = C$.

pH : légèrement abaissé au cours de l'échange.

Adsorption de NH_4 : 8,6 milliéquivalents sur 33,8 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 8,9 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 0,5 milliéquivalent.

Cl^- : Quantité retrouvée très légèrement supérieure à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 0,5 p. 100.

d) **Échange avec $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{NH}_2)$** $Q = C$.

pH : peu modifié au cours de l'échange.

Adsorption de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$: 9,4 milliéquivalents sur 34,1 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 9,9 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 0,4 milliéquivalent.

Cl^- : Quantité désorbée très légèrement supérieure à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure 0,5 p. 100.

e) **Échange avec $\text{Cl}_3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$** $Q=C$.

pH : peu modifié au cours de l'échange.

Adsorption de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$: 26,7 milliéquivalents sur 33,6 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 26,3 milliéquivalents.

Désorption de Mg^{++} : 1,2 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée voisine de la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 0,5 p. 100.

f) **Échange avec la dodécylpropylènediamine.**

a) $Q = C$.

Adsorption de l'ion amine : 31,3 milliéquivalents sur 33,1 mis au contact de l'argile.

Cl^- : Quantité retrouvée voisine de la quantité mise en expérience.

β) $Q = 2 C$.

pH : peu modifié au cours de l'échange.

Adsorption de l'ion amine : 40,6 milliéquivalents sur 77,1 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 33,5 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 0,5 milliéquivalent.

Cl^- : Quantité retrouvée très légèrement inférieure à la quantité mise en expérience.

g) Vue d'ensemble sur les résultats.

Le pH n'est pas sensiblement modifié au cours des échanges.

Les taux d'adsorption des différents ions étudiés sont voisins de ceux observés pour la kaolinite et la montmorillonite. Les adsorptions relatives des divers ions sont les suivantes :

NH_4	1,0
$(CH_3NH_2)^+$	1,09
$[Co(NH_3)_6]^{+++}$	3,14
Dodécylpropylènediamine	3,73

Les deux ions monovalents sont, comme pour les autres argiles, retenus sensiblement avec le même taux.

Dans les échanges avec les ions ammonium, monométhylamine et cobaltihexammine, la quantité d'ions positifs désorbée excède légèrement la quantité d'ions échangeurs fixée ; parallèlement, un faible excès d'ion chlore est observé dans la phase liquide après échange.

Avec la dodécylpropylènediamine utilisée à une concentration double de la capacité d'échange, la quantité de calcium désorbée est nettement inférieure à la quantité d'amine fixée ; il est toutefois vraisemblable qu'une faible quantité de magnésium, non déterminée, diminue le déficit des ions positifs désorbés. L'échange avec cette amine donne lieu à une légère rétention d'ions chlore.

7. — Argile de sol.

a) Substances d'échange.

Acide chlorhydrique.

Chlorure de potassium.

Chlorure de cobaltihexammine.

Chlorhydrate de monométhylamine.

Chlorhydrate d'hexaméthylènediamine.

Chlorhydrate de dodécylpropylènediamine.

Chlorhydrate de dodécyltripropylènetétramine.

Chlorhydrate de polyvinylamine.

b) Conditions expérimentales.

Certaines des solutions des ions échangeurs ayant des pH inférieurs à ceux de la suspension d'argile, le pH de celle-ci n'a pas été ajusté. C'est nécessairement le cas pour la solution chlorhydrique mais aussi pour les solutions d'hexaméthylènediamine et de polyvinylamine.

Suivant les substances étudiées, les échanges ont été effectués avec des quantités d'ions échangeurs égales à une ou deux fois la capacité d'échange de l'argile. Enfin, pour le chlorhydrate de polyvinylamine, les bilans sont incomplets, des difficultés techniques s'étant présentées dans la détermination des quantités d'ions H^+ désorbés. Il ne nous a pas été possible de résoudre ces difficultés avec la faible quantité d'ions échangeurs dont nous disposions.

c) Échange avec ClH $Q = C$.

Adsorption de H^+ : 28,8 milliéquivalents sur 93,5 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 26,7 milliéquivalents.

Désorption de Fe^{+++} : 0,8 milliéquivalent.

Cl^- : Quantité retrouvée très voisine de la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 1,5 p. 100.

d) Échange avec ClK $Q = C$.

pH : très peu modifié au cours de l'échange.

Adsorption de K^+ : 22,9 milliéquivalents sur 93,1 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 23,8 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée très voisine de celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 0,5 p. 100.

e) Echange avec Cl(CH₃NH₃) $Q = C$.

pH peu modifié au cours de l'échange.

Adsorption de $(CH_3NH_3)^+$: 21 milliéquivalents sur 91,3 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 20,9 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée très voisine de celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 0,5 p. 100.

f) **Échange avec $\text{Cl}_3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$** $Q = C$.

Du fait d'un incident technique, les variations de pH n'ont pu être déterminées au cours de cet échange.

Adsorption de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$: 44,2 milliéquivalents sur 92 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 42,7 milliéquivalents.

Cl^- : Quantité retrouvée très voisine de celle mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 2 p. 100.

g) **Échange avec le chlorhydrate d'hexaméthylènediamine** $Q = C$.

pH de la suspension d'argile : 4,8

pH de la solution M (voir kaolinite) : 3,6

pH de la phase liquide après échange : 3,3

pH après échange : léger abaissement.

Adsorption de l'ion amine : 35,2 milliéquivalents sur 83,1 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 34,6 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 1 milliéquivalent.

Cl^- : Quantité retrouvée du même ordre que la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 5 p. 100.

h) **Échange avec le chlorhydrate de dodécylpropylènediamine.**

a) $Q = C$.

pH : sensiblement abaissé au cours de l'échange.

Adsorption de l'ion amine : 48,5 milliéquivalents sur 83,9 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 36,7 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 1,8 milliéquivalents.

La quantité d'ions positifs désorbée est inférieure de 9,8 milliéquivalents à la quantité d'amine absorbée.

Cl^- : Quantité retrouvée inférieure de 5,6 milliéquivalents à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 5 p. 100.

β) $Q = 2 C$.

pH : sensiblement abaissé au cours de l'échange.

Adsorption de l'ion amine : 63,2 milliéquivalents sur 156,9 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca^{++} : 35,8 milliéquivalents.

Désorption de H^+ : 4,1 milliéquivalents.

La quantité d'ions positifs désorbée est inférieure de 23,3 milliéquivalents à la quantité d'amine absorbée.

Cl⁻ : Quantité retrouvée inférieure de 22,8 milliéquivalents à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 2 p. 100.

i) Échange avec le chlorhydrate de dodécyltripropylènetétramine $Q = C$.

pH : sensiblement abaissé au cours de l'échange.

Adsorption de l'ion amine : 50,1 milliéquivalents sur 84,2 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca⁺⁺ : 36,9 milliéquivalents.

Désorption de H⁺ : 1,3 milliéquivalents.

La quantité d'ions positifs désorbée est inférieure de 11,9 milliéquivalents à la quantité d'amine adsorbée.

Cl⁻ : Quantité retrouvée inférieure de 5,6 milliéquivalents à la quantité mise en expérience.

Erreur de bilan : inférieure à 3,5 p. 100.

j) Échange avec le chlorhydrate de polyvinylamine.

α) $Q = C$.

Adsorption de l'ion amine : 71,6 milliéquivalents sur 76,3 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca⁺⁺ : 24,4 milliéquivalents.

β) $Q = 2 C$

Adsorption de l'ion amine : 142,1 milliéquivalents sur 154,7 mis au contact de l'argile.

Désorption de Ca⁺⁺ : 35,8 milliéquivalents.

k) Vue d'ensemble des résultats.

Les échanges conduits avec les ions minéraux et l'ion monométhylamine ne sont pas accompagnés d'une modification sensible du pH. Par contre, les échanges effectués avec les ions organiques de grandes dimensions donnent lieu à un abaissement notable du pH, qui traduit une libération d'ions hydrogène dans la phase liquide.

La polyvinylamine est très fortement adsorbée, le taux de fixation des autres ions expérimentés est moyen :

48 p. 100 pour l'ion cobaltihexammine.

23,4 p. 100 pour l'ion monométhylamine.

Comparativement à la quantité d'ion ammonium retenue prise

TABLEAU IX

ADSORPTION D'IONS HYDROGENE ET COBALTIHEXAMMINE SEULS ET EN MELANGE					
Substance étudiée	Nature des ions échangeurs	Quantité d'ions échangeurs mise au contact de 100g. d'arg. (en milliég)	Quantité d'ions échangeurs adsorbés p. 100g. d'argile (en milliég)	Taux d'ions échangeurs adsorbés	Quantité d'ions calcium désorbés p. 100g. d'argile (en milliég)
<u>KAOLINITE</u>					
Cl H	H ⁺	11.9	6.6	55.4	6.3
Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	11.8	11.8	100	11.1
Mélange Cl H + Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	H ⁺	11.9	5.3	43.7	16.9
	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	11.8	11.8	100	
	{ H ⁺ + [Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺ }	23.7	17.1	71.2	
<u>MONTMORILLONITE</u>					
Cl H	H ⁺	63.0	17.9	28.4	18.2
	H ⁺	127.1	25.6	20.2	25.2
Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	62.9	61.7	98.1	61.0
		123.6	100.5	81.4	97.8
Mélange Cl H + Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	H ⁺	63.5	8.3	13.1	68.2
	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	62.6	61.9	98.9	
	{ H ⁺ + [Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺ }	126.1	70.2	55.7	
<u>ARGILE DE SOL</u>					
Cl H	H ⁺	46.2	20.6	44.6	19.4
	H ⁺	93.5	28.8	30.8	26.7
Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	45.3	37.8	83.4	34.3
		92.0	44.2	48.0	42.7
Mélange Cl H + Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	H ⁺	47.0	3.6	7.7	35.2
	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	46.0	34.3	74.6	
	{ H ⁺ + [Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺ }	93.0	37.9	42.7	
<u>ARGILE DE SOL DEFERRIFIEE</u>					
Cl H	H ⁺	28.1	14.8	51.4	14.9
Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	27.7	27.3	98.6	26.7
Mélange Cl H + Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	H ⁺	28.3	5.7	20.1	31.1
	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	27.6	26.0	94.2	
	{ H ⁺ + [Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺ }	55.9	31.7	56.7	
<u>ARGILE DE SOL FERRIFIEE</u>					
Cl H	H ⁺	38.9	17.4	44.7	16.4
Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	36.8	33.0	89.7	30.2
Mélange Cl H + Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]	H ⁺	39.0	3.85	9.9	30.5
	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺	37.9	30.0	81.1	
	{ H ⁺ + [Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺⁺ }	73.0	33.85	46.4	

comme unité, les valeurs correspondantes aux différents ions se classent ainsi :

H ⁺	1,31
K ⁺	1,05
NH ₄ ⁺	1,0
(CH ₃ NH ₂) ⁺	0,98
[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺	2,05
Hexaméthylènediamine.....	1,81
Dodécylpropylènediamine.....	2,47
Dodécyltriprpylènetétramine.....	2,54
Polyvinylamine.....	4,0

Les ions monovalents potassium, ammonium et monométhylamine sont fixés avec une intensité très voisine. L'ion hydrogène présente un taux de fixation nettement plus élevé que les autres ions monovalents alors que sur la montmorillonite ce taux d'adsorption est au contraire notablement inférieur :

0,65 pour H⁺, 1,0 pour NH₄⁺.

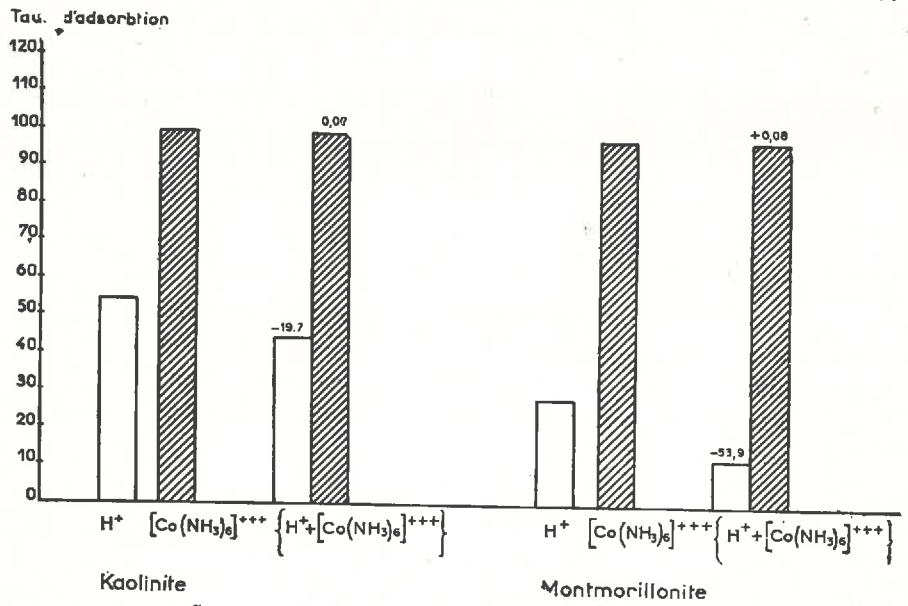
Le caractère stœchiométrique des échanges est observé avec les ions minéraux, la monométhylamine et l'hexaméthylènediamine ; il n'apparaît plus avec les ions organiques de grandes dimensions : la somme des ions positifs désorbés est inférieure à la quantité d'ions échangeurs fixée, le fait étant d'autant plus marqué que la concentration de la substance d'échange est plus élevée. Ce comportement est accompagné d'une fixation d'ions chlore par le minéral expérimenté.

E. — ADSORPTION DE DEUX IONS EN MÉLANGE

Les expériences décrites dans ce chapitre ont été effectuées afin de vérifier le caractère stœchiométrique des échanges lorsqu'un minéral argileux est mis en présence d'un mélange de deux ions en solution ; cette étude permet aussi de comparer les taux respectifs d'adsorption des deux ions utilisés seuls ou en mélange. Notre choix s'est porté sur deux ions énergiquement retenus par les argiles étudiées : les ions hydrogène et cobaltihexammine.

Deux prises d'essai de la même argile sont tout d'abord mises en présence, l'une avec une solution chlorhydrique, l'autre avec une solution de chlorure de cobaltihexammine ; la concentration des ions est égale à la moitié de la capacité d'échange du minéral étudié. Après échange, les quantités adsorbées sont déterminées.

Nous avons ensuite mis l'argile en contact avec une solution contenant un mélange d'ions hydrogène et cobaltihexammine, chacun des ions étant à une concentration égale à la demi capacité d'échange de la prise d'essai du minéral. En fin d'expérience, nous avons dosé les ions échangeurs restant en solution ainsi que les ions calcium désorbés. Le tableau IX, et les graphiques XXI et XXII reproduisent les résultats obtenus.



GRAPHIQUE XXI. — Adsorption de deux ions en mélange.

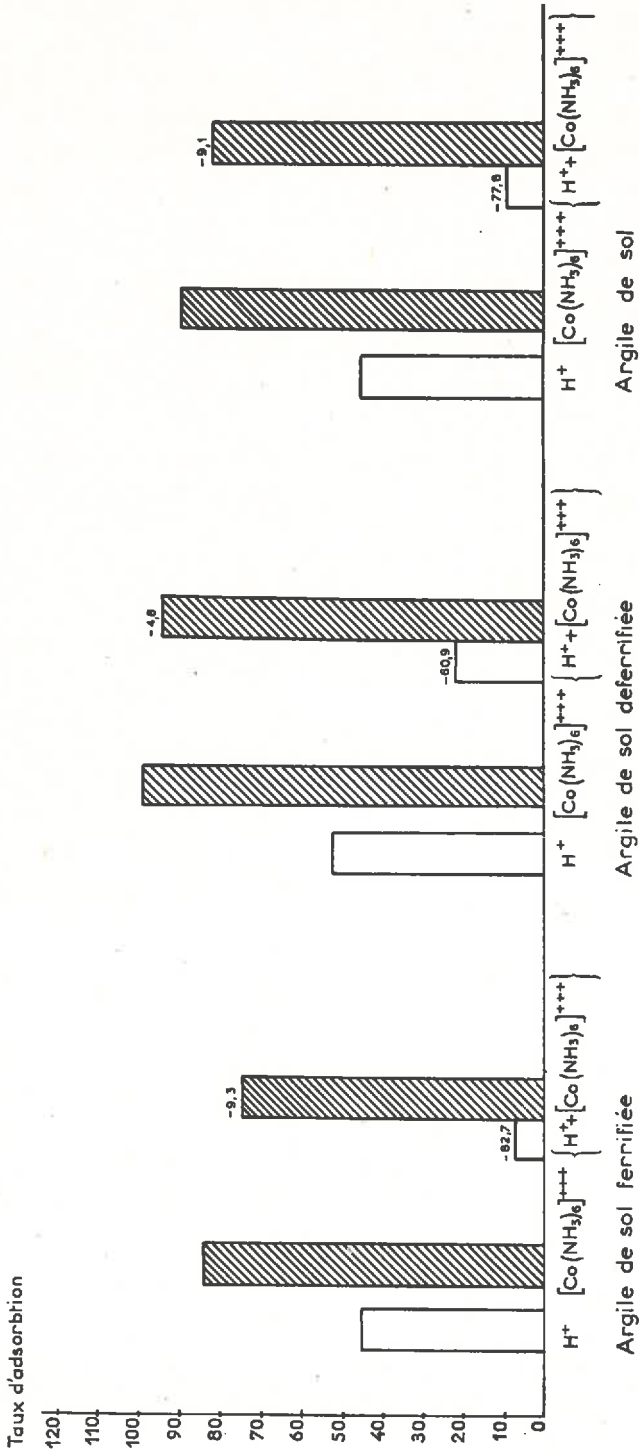
Vue d'ensemble des résultats.

Les quantités de calcium désorbées sont voisines des quantités d'ions échangeurs adsorbés seuls ou en mélange. Les deux valeurs sont sensiblement égales pour la kaolinite, la montmorillonite et l'argile de sol déferriée. Pour l'argile de sol et l'argile de sol ferrifiée, la quantité de calcium désorbée est légèrement inférieure à la quantité d'ions échangeurs fixée, que ces ions soient seuls ou en mélange : il est vraisemblable que, pour ces minéraux, des ions fer soient libérés et s'ajoutent aux ions calcium désorbés ; cette explication semble d'autant plus valable que ce déficit apparent disparaît dans le cas de l'argile de sol déferriée.

Ces résultats vérifient ainsi le caractère stœchiométrique des échanges lorsque deux ions en mélange se trouvent en contact avec des minéraux argileux.

L'examen des taux respectifs d'adsorption des deux ions montre que la fixation de l'ion complexe se trouve peu influencée par la présence d'acide chlorhydrique ; en effet, les quantités fixées par la kaolinite et la montmorillonite restent identiques, que l'ion cobaltihexammine soit seul ou en présence d'ions hydrogène. Pour les argiles de sol, la présence d'acide chlorhydrique dans la solution d'échange diminue légèrement le taux d'adsorption de l'ion cobaltihexammine (de 4,8 à 9,3 p. 100).

Par contre, le taux de fixation de l'ion hydrogène s'abaisse parfois considérablement en présence d'ions cobaltihexammine. Cette diminution, particulièrement élevée dans le cas de l'argile de sol (85 p. 100), est nette-



GRAPHIQUE XXII. — Adsorption de deux ions en mélange.

ment moins accentuée pour la kaolinite et la montmorillonite. Le rapport des taux de fixation des deux ions, égal pour l'argile de sol à 1,8 lorsque les ions sont mis séparément en contact avec le minéral, s'élève à 9,5 si les ions sont mélangés ; la déferrification de cette argile rapproche son comportement de celui de la montmorillonite ; il semble donc vraisemblable que la présence du fer dans l'argile de sol soit responsable des différences observées ; celles-ci pourraient, dans ce cas, s'accroître par une fixation supplémentaire de fer sur le minéral. Or, l'argile de sol ferrifiée présente des caractères qui la rapprochent de l'argile de sol non traitée, ce qui infirme l'hypothèse. Il est possible que le fer ajouté ne joue pas le même rôle que le fer initialement fixé sur l'argile ; de plus, la ferrification de l'argile peut s'accompagner d'une légère altération du minéral et modifier les propriétés de ce dernier.

L'ensemble des résultats obtenus montre que l'ion cobaltihexammine s'adsorbe de préférence à l'ion hydrogène lorsque le minéral argileux est mis en présence d'un mélange des deux ions expérimentés.

IV. — EXPOSÉ D'ENSEMBLE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les expériences réalisées dans le but de préciser le mécanisme des phénomènes d'échange nous conduisent à examiner dans quelle mesure les résultats obtenus sont conformes à l'image simple proposée à titre d'hypothèse au début de ce travail.

A. — ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES IONS DE PETITES ET MOYENNES DIMENSIONS

La connaissance des taux d'adsorption des différents ions expérimentés doit nous permettre, dans un premier examen, de préciser les minéraux et les ions pour lesquels un empêchement stérique est susceptible de limiter les réactions d'échange. Si un tel phénomène existe, il semble devoir se produire lors de l'utilisation de l'ion dont les dimensions sont les plus importantes : l'ion cobaltihexammine. Généralement, ce cation est fixé au taux de 80 à 90 p. 100 ; toutefois, pour certains minéraux et en particulier pour l'halloysite, le taux de rétention est à peine de 30 p. 100. Cette faible valeur laisse supposer qu'il se produit effectivement dans ce cas un empêchement stérique.

Cependant, avant de conclure par l'affirmative, il importe de se demander si les conditions expérimentales réalisées conviennent dans tous les cas à l'observation de taux d'adsorption élevés.

Parmi les facteurs qui influent sur le taux de fixation, la concentra-

tion initiale de l'ion échangeur joue un rôle prédominant. Pour tenir compte de ce fait, nous avons utilisé dans l'étude des bilans des concentrations autant que possible comparables entre elles et égales à une ou deux fois la capacité d'échange de bases des argiles étudiées.

1. — Capacité d'échange de bases des minéraux étudiés.

La méthode HISSINK a été initialement choisie pour la détermination de la capacité d'échange des minéraux dont la suspension pouvait subsister sans inconvénient en milieu acide. En effet, cette méthode consiste essentiellement à tracer une courbe de saturation de l'argile par une base forte, après avoir désaturé complètement le minéral à l'aide d'acide chlorhydrique dilué.

La capacité d'échange des minéraux fragiles comme la sépiolite a été évaluée par la quantité d'ammonium fixée sur l'argile (technique de PARKER):

Enfin, nous avons aussi déterminé la capacité d'échange de bases en dosant le calcium retenu par l'argile à l'état échangeable et libéré du minéral par l'acide chlorhydrique dilué. Cette évaluation a été réalisée sur cinq échantillons de différentes argiles : la kaolinite, la montmorillonite, l'argile de sol, les argiles de sol ferrifiée et déferrifiée. L'établissement des courbes de désorption (graphique XX) montre que tous ces minéraux, après un nombre suffisant de traitements à ClH, libèrent une quantité de calcium très sensiblement égale non à la capacité d'échange de bases déterminée par la méthode de HISSINK, mais à la quantité maxima d'ion cobaltihexammine fixée par les argiles étudiées.

Le tableau IV résume les valeurs de la capacité d'échange de bases trouvées par les différentes méthodes.

Nous remarquerons que la méthode HISSINK donne pour la kaolinite une valeur très proche de la quantité maxima de cobaltihexammine fixée et de la quantité de calcium désorbée ; par contre, elle indique une capacité d'échange nettement supérieure (de 25 p. 100) pour la montmorillonite et considérablement plus élevée pour l'argile de sol.

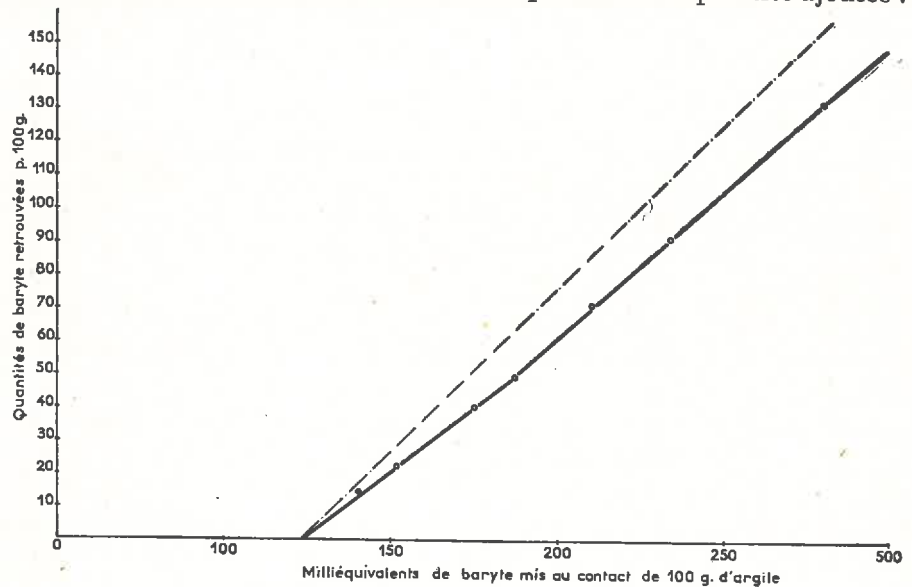
La méthode de PARKER, appliquée à la sépiolite et à l'argile de sol, donne des résultats supérieurs à la quantité de cobaltihexammine fixée, mais plus proches cependant de ceux-ci que des résultats obtenus par la méthode HISSINK.

Il paraît intéressant de savoir pourquoi la méthode HISSINK peut fournir des valeurs parfois très différentes de la capacité d'échange réelle. Lorsque, dans cette méthode, on ajoute à l'argile désaturée des quantités de base nettement inférieures à la capacité d'échange, la base est complètement fixée et n'est pas retrouvée dans la phase liquide.

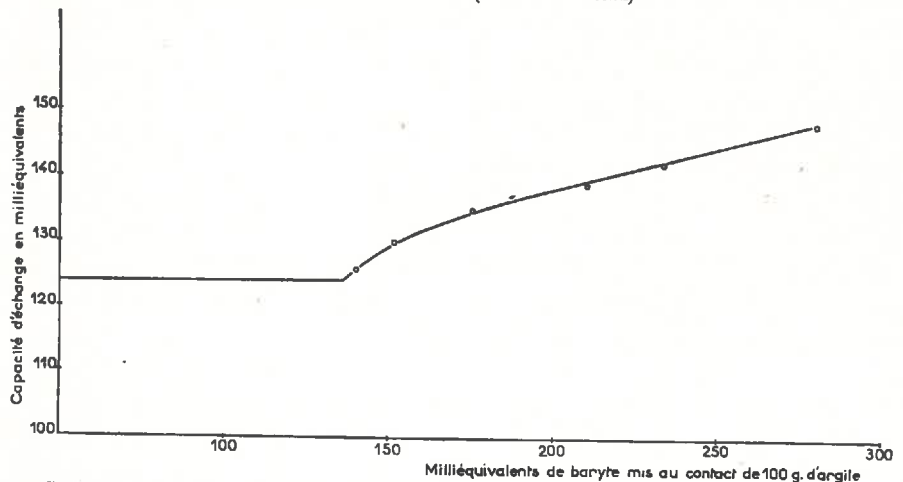
Au fur et à mesure que la quantité de base mise au contact du minéral

tend vers la capacité d'échange, un équilibre s'établit et une fraction seulement de la base ajoutée est retenue par l'argile.

La capacité d'échange atteinte, une proportion importante de la base introduite est retrouvée, inférieure cependant à la quantité ajoutée :



GRAPHIQUE XXIII. — Détermination graphique de la capacité d'échange de bases d'une montmorillonite (Méthode Hissink)



GRAPHIQUE XXIV. — Variation de la capacité d'échange de bases de la montmorillonite (méthode Hissink).

c'est pourquoi la pente de la droite (graphique XXIII) diffère de l'unité alors que si le principe de la méthode était correct, elle serait égale à cette valeur.

Les résultats peuvent être représentés d'une façon différente (graphique XXIV) : figurons constante la capacité d'échange tant qu'aucun cation

n'est retrouvé dans la solution ; portons ensuite, en fonction de la quantité de base ajoutée, la quantité de base fixée par le minéral que nous considérerons comme mesure de la capacité d'échange. Ce mode de représentation fait apparaître nettement l'accroissement de cette capacité quand la quantité de base introduite augmente. Il n'est pas impossible que cette fixation excédentaire se produise déjà pour une quantité de base ajoutée inférieure à celle correspondant à la capacité d'échange trouvée. SCHOFIELD (28) avait attribué la fixation supplémentaire de cation à l'intervention des ions H^+ portés par les siliciums aux angles du minéral ; c'est une explication possible mais nous n'avons pas d'expérience permettant de le discuter de façon satisfaisante.

2. — Courbes d'adsorption.

Afin de mettre en évidence une capacité maxima d'adsorption pour diverses argiles, ainsi que pour discuter de l'éventualité d'un empêchement stérique à la fixation d'ions de grandes dimensions, nous avons établi les courbes d'adsorption de différents ions sur les minéraux dont nous disposions (graphiques I à IX).

Les courbes relatives à l'ion cobaltihexammine, après une pente rapide, présentent toutes un palier souvent légèrement décroissant ; ces paliers démontrent l'existence d'une capacité d'échange de bases limite, du moins dans certaines conditions de pH. Cette capacité de saturation varie de 0,47 à 1,1 fois la capacité d'échange de bases déterminée par la méthode de HISSINK (graphique VIII) ; c'est-à-dire que cette méthode, si elle peut être admise pour quelques types d'argiles, est certainement en défaut pour d'autres et en particulier pour l'argile de sol de limon.

L'adsorption des autres cations, moins énergique, varie selon la nature du cation. Toutefois, il semble bien que les courbes correspondantes admettent des asymptotes coïncidant sensiblement avec le palier caractérisant dans chaque cas le comportement de l'ion cobaltihexammine : ce fait indique que pour une concentration suffisante, l'adsorption des ions de petites dimensions serait voisine de la quantité d'ion complexe fixée.

Les ordonnées des différentes courbes correspondant à une concentration déterminée des ions dans la solution mesurent l'énergie d'adsorption par une argile calcique des divers cations expérimentés. Pour comparer entre elles ces énergies d'adsorption, il apparaît, d'après les remarques précédentes, que la représentation la plus correcte est d'exprimer les axes de coordonnées en fonction de la capacité d'échange définie, non par la méthode HISSINK, mais par l'adsorption maxima de l'ion cobaltihexammine.

L'ensemble des courbes ainsi tracées (graphique IX) montre que l'énergie de fixation des différents ions varie selon le cation expérimenté et la

nature de l'argile. Ainsi, l'ion monométhylamine est fixé avec une énergie décroissante sur la montmorillonite, puis sur l'argile de sol, la kaolinite et enfin la sépiolite.

Il semble bien que, pour une concentration déterminée des ions échangeurs, les variations d'adsorption soient dues uniquement aux différences entre les énergies de fixation de ces ions. Il n'apparaît pas en particulier que la cause d'un faible taux de rétention soit un empêchement stérique. En effet, dans ces cas, la quantité maxima d'ions fixée par une argile varierait selon l'importance des surfaces inaccessibles à chacun des ions expérimentés et les asymptotes aux courbes d'adsorption relatives aux différents cations ne coïncideraient pas. Il n'en est pas ainsi, puisque toutes les courbes paraissent admettre comme asymptote le palier de la courbe correspondant à l'ion cobaltihexammine ; il ne se produit donc en particulier aucun empêchement stérique à la fixation de ce dernier.

L'halloysite, présentant une anomalie d'adsorption marquée puisque le taux de fixation de l'ion cobaltihexammine n'est que de 28 p. 100, semblait devoir être particulièrement intéressante à examiner. Ne disposant pas d'une quantité de minéral suffisante pour établir les courbes d'adsorption, nous avons effectué un échange avec l'ion ammonium d'une part, l'ion cobaltihexammine d'autre part, en mettant en contact avec l'argile des quantités de ces cations très supérieures à la capacité d'échange de bases : 162 milliéquivalents pour 100 g d'argile pour l'ion ammonium, 154 milliéquivalents pour l'ion cobaltihexammine ; l'argile a respectivement fixé, pour 100 g. 8,4 et 9,2 milliéquivalents.

Ainsi, la quantité d'ammonium retenue n'atteint pas, pour les concentrations utilisées, la quantité d'ions complexe adsorbée ; les surfaces accessibles à l'ion ammonium paraissent donc également accessibles à l'ion cobaltihexammine de plus grandes dimensions et cependant fixé en quantité légèrement supérieure.

Dans nos expériences, les suspensions d'argiles étaient à un pH parfois un peu différent de celui des solutions des cations échangeurs. Par ailleurs, dans certains échanges et en particulier avec l'ion cobaltihexammine, une certaine quantité d'ions H^+ s'est trouvée désorbée conjointement au calcium. Il importait donc de connaître le comportement, vis-à-vis des ions échangeurs utilisés, des ions H^+ fixés sur le minéral. Dans ce but, des courbes d'adsorption ont été tracées avec l'ion cobaltihexammine comme échangeur et comme substance d'échange soit une argile de sol saturée d'ions H^+ soit la même argile saturée d'ions calcium par contacts successifs avec une solution de Cl_2Ca .

Le graphique VII reproduit les résultats obtenus. Avec l'argile H la fixation de l'ion cobaltihexammine est moins énergique, mais toutefois, pour une solution de l'ion échangeur d'une concentration voisine de quatre fois la capacité d'échange de bases, l'échange est total et la quantité de

cobaltihexammine fixée sensiblement égale à celle qui avait été retenue par l'argile préalablement saturée en calcium.

Il existe donc bien une fraction des ions H^+ portés par l'argile susceptible d'être déplacée par n'importe quel sel neutre, propriété qui correspond bien au concept des cations échangeables tel qu'il a été précédemment défini.

3. — Interprétation des taux d'adsorption observés.

L'ensemble des faits observés permet alors une interprétation correcte des taux d'adsorption obtenus dans l'étude des bilans. Si, pour une concentration donnée, il existe des taux de fixation différents pour les cations expérimentés, c'est que leur énergie de rétention est très variable d'un cation à un autre ; l'ion cobaltihexammine présente dans tous les cas le taux de fixation le plus élevé.

Si le taux d'adsorption paraît faible pour certains minéraux et de façon particulièrement sensible pour l'ion cobaltihexammine, c'est que les échanges ont été dans ces cas effectués avec des concentrations trop élevées des ions échangeurs. Les concentrations adoptées étaient égales aux capacités d'échange des minéraux mis en expérience, les valeurs de celles-ci étant données par la méthode de HISSINK ; or, nous avons établi que ces valeurs pouvaient être très surestimées dans le cas de certains minéraux étudiés comme l'halloysite et l'argile de sol.

Dès lors, en admettant par exemple qu'un ion soit totalement adsorbé le taux de fixation apparent ne peut être cependant que de 0,5 si la quantité de l'ion étudié mise au contact du minéral est double de la capacité d'échange ; c'est approximativement la valeur trouvée pour l'ion complexe lorsque, au contact de l'argile de sol, sa concentration est égale à deux fois la capacité réelle.

Les courbes exprimant les taux d'adsorption (graphiques X à XV) en fonction des concentrations font d'ailleurs clairement apparaître l'importance de l'abaissement du taux de fixation lorsque la concentration de l'ion échangeur augmente ; cette diminution apparaît d'autant plus marquée que la pente de la courbe considérée est plus accentuée comme dans le cas de l'ion cobaltihexammine. Les courbes correspondant aux ions de petites dimensions, d'assez faible pente, montrent également que l'abaissement relatif du taux de fixation est moins élevé que pour l'ion complexe quand la concentration de l'ion échangeur augmente.

Ainsi, l'origine des faibles taux de fixation de différents ions sur certains minéraux étudiés apparaît directement liée à la réalisation de conditions expérimentales particulières ; cette explication, vérifiée pour l'argile de sol, peut vraisemblablement être étendue à l'halloysite et à la phlogopite. Le comportement apparemment anormal de ces minéraux ne

semble donc pas être le fait d'un empêchement stérique important rendant inaccessible une partie de la surface adsorbante aux cations étudiés.

Toutefois, il existe certaines anomalies de fixation ; ainsi l'énergie de fixation de l'ion monométhylamine par la vermiculite paraît particulièrement faible ; il est cependant peu probable qu'il s'agisse dans ce cas d'un effet stérique puisque l'ion cobaltihexammine accuse un taux d'adsorption très élevé, bien qu'étant de plus grandes dimensions que l'ion monométhylamine.

4. — Bilans d'adsorption.

Dans leur ensemble, les résultats permettent de vérifier, aux erreurs expérimentales près, le caractère stœchiométrique des échanges avec les ions de petites et de moyennes dimensions : à trois ions calcium désorbés correspondent six ions monométhylamine ou deux ions cobaltihexammine.

Ce caractère est également observé lorsqu'aux ions calcium s'ajoutent des ions magnésium désorbés en petite quantité dans le cas d'argiles particulièrement fragiles comme la vermiculite ; il en est de même si des ions hydrogène se trouvent libérés du minéral par un ion énergiquement retenu comme l'ion cobaltihexammine : dans ce cas, la somme des ions positifs désorbés égale la quantité d'ions échangeurs adsorbés.

Dans l'ensemble, il n'apparaît pas de fixation d'ions chlore sur les minéraux étudiés, les quantités retrouvées après échange étant, aux erreurs expérimentales près, égales à celles mises initialement au contact de l'argile.

Toutefois, pour l'halloysite (tableau VIII) il semble que des ions chlore soient retenus par le minéral en quantités notables dans les trois expériences effectuées. Parallèlement, les quantités d'ions échangeurs adsorbées excèdent nettement les quantités de calcium désorbées, ce qui laisserait prévoir une légère fixation moléculaire ; ce fait est cependant à vérifier, les quantités mises en jeu étant très faibles.

Le caractère stœchiométrique des échanges est également vérifié lorsque deux ions échangeurs sont, en mélange, mis au contact de l'argile (tableau IX).

Dans tous les cas étudiés, la quantité de calcium désorbée est égale à la somme des ions échangeurs adsorbés.

De plus, il est intéressant d'observer que, pour la kaolinite et la montmorillonite, la quantité d'ion cobaltihexammine adsorbée est la même, que l'ion soit utilisé seul ou en mélange avec l'ion hydrogène (graphiques XXI et XXII). Par contre, ce dernier subit un abaissement très important du taux de fixation lorsqu'il est employé en mélange.

B. — ÉTUDE DU COMPORTEMENT D'IONS ORGANIQUES DE GRANDES DIMENSIONS

Nous avons utilisé, dans cette étude, des ions organiques que nous avons pu aisément nous procurer. Ces ions sont l'hexaméthylènediamine, la dodécylpropylènediamine, et la dodécyltripropylènetétramine ainsi qu'une polyvinylamine, utilisés sous forme de chlorhydrates. L'étude de l'adsorption de ces différents ions a été réalisée en premier lieu sur l'argile de sol dont nous disposons en grande quantité, puis sur une montmorillonite, une sépiolite et une kaolinite.

1. — Étude effectuée sur une argile de sol.

Les résultats expérimentaux obtenus sont reproduits dans le tableau VIII.

Avec l'hexaméthylènediamine, les quantités d'ions adsorbées et désorbées sont très voisines. Il semble donc qu'avec un cation de cette dimension, l'échange se produise normalement ; ce point est vérifié par le dosage de l'ion chlore avant et après contact : les quantités trouvées sont sensiblement les mêmes (à 2,3 p. 100 près).

Par contre, l'utilisation de la dodécylpropylènediamine nous met en présence de résultats différents. La quantité fixée, 48,5 milliéquivalents, est un peu plus élevée que la capacité d'échange de bases, qui est de 43 milliéquivalents pour 100 g d'argile, mais la quantité de calcium désorbée est nettement inférieure. Bien qu'une petite quantité d'ions H^+ soit libérée au cours de l'échange, la différence entre les quantités d'ions adsorbées et désorbées reste de l'ordre de 10 milliéquivalents. Cette anomalie s'explique en considérant le bilan du chlore puisqu'il manque de 5 à 6 milliéquivalents de cet élément dans la phase liquide. Tout se passe comme si l'amine était fixée partiellement de façon ionique, partiellement de façon moléculaire. Cependant, les difficultés de dosage conduisent à un bilan assez peu satisfaisant, puisque le déficit des ions est d'environ 4 à 5 p. 100. Ce résultat peut donc être soupçonné non significatif.

L'expérience a donc été reproduite en doublant les quantités d'amine au contact de l'argile. La quantité d'ions adsorbée augmente, passant de 48 à 63 milliéquivalents pour 100 g. Par contre, la quantité d'ions calcium désorbée reste du même ordre, de telle sorte que, malgré une libération un peu plus importante d'ions H^+ échangeables (4 milliéquivalents au lieu de 2), le déficit entre les ions adsorbés et les ions désorbés s'élève à 23 milliéquivalents, valeur nettement supérieure aux erreurs d'expérience. Par ailleurs, la quantité d'ions négatifs dans la phase liquide après contact est inférieure de 22,8 milliéquivalents à la quantité initiale, ce

qui correspond très sensiblement au déficit des ions positifs. D'après ces résultats, le mécanisme du phénomène apparaît clairement ; il se produit une fixation excédentaire de cations puisque la capacité d'échange de bases déterminée par la cobaltihexammine n'est que de 43 milliéquivalents pour 100 g d'argile alors que 63 milliéquivalents d'amine sont retenus ; 6 milliéquivalents de calcium se trouvent dissimulés puisqu'ils n'apparaissent pas parmi les ions désorbés. Quant à l'excès de charges positives adsorbées, il se trouve compensé par 23 milliéquivalents d'anions qui, soustraits de la phase liquide, sont donc restés associés à la base fixée par l'argile. Ainsi, l'utilisation de cations organiques polyvalents de grandes dimensions montre que non seulement il ne semble pas y avoir d'empêchement stérique à l'adsorption de l'ion, mais qu'il s'en fixe un excès dont la charge est neutralisée par une rétention d'anions.

Afin de vérifier ce résultat, nous avons utilisé un autre corps organique : la dodécyltripropylènetétramine ; les résultats ont été très sensiblement les mêmes que dans la partie de l'expérience précédente dans laquelle l'amine avait été utilisée à une concentration voisine.

Enfin, pour étendre ces conclusions, nous avons expérimenté un chlorhydrate de polyvinylamine, à très longue chaîne et d'un poids moléculaire supérieur à 30 000. Dans un premier essai, sur 76 milliéquivalents mis en contact avec l'argile, 71 ont été adsorbés, soient 94 p. 100 de la quantité ajoutée ; 24 milliéquivalents de calcium seulement ont été désorbés, révélant ainsi qu'une fraction très importante des ions calcium s'est trouvée bloquée par la grosse molécule. Les mesures de pH, ainsi que la détermination des ions H^+ et Cl^- n'ont malheureusement pas pu être effectuées du fait de l'adaptation défectueuse de certaines des méthodes habituellement utilisées à l'analyse des solutions expérimentées.

Néanmoins, pour confirmer ces premiers résultats, un second échange a été effectué en doublant les quantités d'amine mises au contact de l'argile. La quantité adsorbée atteint 142 milliéquivalents pour 100 g d'argile, dépassant ainsi les valeurs les plus élevées données comme capacité d'échange de base, ce qui confirme bien qu'une partie peu importante des fonctions portées par chaque molécule organique est utilisée pour la saturation des surfaces argileuses. Bien que la quantité de calcium désorbée ait atteint dans cet essai 36 milliéquivalents, elle reste inférieure à la quantité de cet élément fixée initialement sur l'argile ; il se produit là encore une dissimulation des cations adsorbés. Les dosages de chlore, de même que les mesures de pH n'ont pu, comme dans l'expérience précédente, être effectués de façon satisfaisante.

Ainsi, les cations organiques de grandes dimensions semblent bien être fixés en quantité égale ou supérieure à la quantité de calcium adsorbée initialement par le minéral. Il se peut que les ions calcium qui échappent à l'échange dans ces conditions soient logés dans des emplacements inacces-

sibles aux cations de grandes dimensions : ces sites seraient toutefois peu nombreux puisqu'avec les substances utilisées il a été possible de désorber 36 milliéquivalents sur 43 que portait l'argile.

2. — Étude sur la montmorillonite.

L'adsorption de dodécylpropylènediamine a été étudiée en mettant au contact de l'argile des quantités équivalentes à une et deux fois la capacité d'échange de bases. La fixation, très importante, s'élève à 112 milliéquivalents sur 123 ajoutés dans un cas, à 153 milliéquivalents sur 245 ajoutés dans l'autre (tableau VIII). La quantité de calcium désorbée est, dans cette expérience, équivalente à la quantité de calcium fixée initialement sur l'argile. En conséquence, si la quantité d'amine fixée dépasse largement la quantité d'ion cobaltihexammine susceptible d'être adsorbée, elle ne donne lieu à aucun phénomène de blocage des ions calcium tel qu'il a été observé pour l'argile de sol. Néanmoins, cet excès de fixation conduit à un déficit de cations désorbés s'élevant à 12 milliéquivalents environ pour la concentration en amine de la solution d'échange égale à une fois la capacité d'échange et à 50 milliéquivalents pour la concentration double. Dans ces expériences et de façon analogue à ce qui se produit pour l'argile de sol, la compensation des charges fixées en excès s'effectue par une rétention d'anions, qui est respectivement de 5 et 40 milliéquivalents pour deux concentrations utilisées.

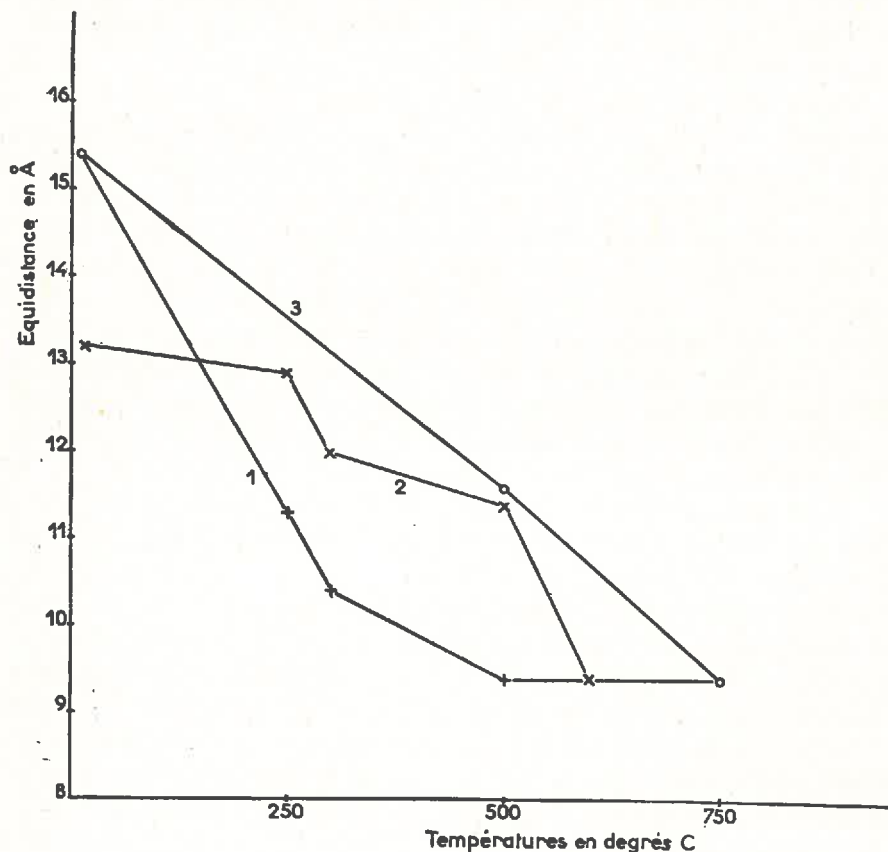
Bien que l'erreur sur l'ensemble des bilans soit notable, elle est très inférieure aux différences observées, ce qui ne laisse planer aucun doute sur le résultat obtenu.

Nous avons utilisé également le chlorhydrate de polyvinylamine mais du fait de la très faible quantité de substance restant disponible, nous n'avons pu procéder qu'à une détermination de la quantité adsorbée. Celle-ci est très importante, le taux de fixation étant supérieur encore à celui observé pour la dodécylpropylènediamine ; dans un cas, 90 milliéquivalents d'amine sur 95 sont retenus, dans l'autre 180 sur 190, ce qui représente la fixation la plus élevée que nous ayons rencontrée au cours de ce travail.

Ainsi, avec ces très grosses molécules, la notion de capacité d'échange n'a plus de sens : il suffit que certaines des fonctions portées par la chaîne carbonée soient adsorbables pour que la molécule soit entièrement fixée.

La montmorillonite permet de vérifier cette fixation par une méthode tout à fait indépendante. Il est en effet bien démontré que l'adsorption de cations s'effectue en grande partie entre les feuillets du minéral. Ce point peut alors être vérifié en étudiant les équidistances séparant les feuillets à l'aide des rayons X. Les mesures, effectuées avec la dodécylpropylènediamine, et la polyvinylamine, sont reproduites sur le graphique XXV.

Avec l'argile ayant fixé la dodécylpropylènediamine, l'équidistance est de 13,2 Å contre 15,4 Å pour l'argile calcique initiale. Les chaînes organiques doivent donc être allongées entre les feuillets comme l'ont déjà constaté plusieurs auteurs dans des cas similaires (HENDRICKS, GIESEKING et GRIM). Les minéraux calcique et aminé ont été ensuite chauffés aux températures de 250, 500 et 600°C. Après chauffage à 250°C, l'équidistance moyenne du produit calcique est de 11,2 Å, alors que l'argile aminée donne une raie nette à 12,9 Å.



GRAPHIQUE XXV. — Variation de l'équidistance en fonction de la température.

A 500°C, le produit calcique présente une équidistance de 9,4 Å contre 11,4 Å pour le produit aminé. Enfin, à 600°C, les deux minéraux ont une équidistance identique : 9,4 Å. Cette variation de l'équidistance de l'argile ayant fixé l'amine est attribuable à l'altération progressive de la substance organique par chauffage, altération qui s'accompagne d'ailleurs d'un changement de couleur du minéral ; en fin de chauffage, les deux minéraux calcique et aminé présentent une coloration semblable.

Nous devons indiquer que les mesures reproduites sur le graphique sont approximatives car, si l'argile ayant fixé l'amine présente une raie assez nettement définie, par contre l'argile calcique montre ou bien des halos plus ou moins étalés ou bien un dédoublement des raies ; la valeur reportée sur le graphique n'est donc qu'une valeur moyenne. Ce dernier phénomène est imputable au fait que les diagrammes ont été pris dans l'air ; dans ces conditions, une partie des feuillets peut se réhydrater, ce qui donne soit 2 raies si l'hydratation se produit par paquets de feuillets, soit un halo si l'hydratation se produit au hasard entre les divers feuillets d'un même minéral. Les valeurs données pour l'argile calcique apparaissent ainsi supérieures à la réalité.

Les mêmes observations se reproduisent avec l'argile ayant adsorbé la polyvinylamine ; toutefois les équidistances des minéraux calcique et aminé séchés à l'air sont les mêmes et égales à 15,4 Å. Des différences apparaissent cependant par chauffage : les équidistances diminuent pour les deux produits mais restent toujours plus grandes pour l'argile ayant fixé l'amine pour que l'argile calcique ; à 750°C, elles sont de nouveau identiques et égales à 9,4 Å. Il convient aussi de noter que les deux argiles traitées, de couleur initiale différente, présentent après chauffage la même coloration, ce qui indique que la substance organique est détruite. Ces résultats vérifient ainsi que dans l'expérience précédente, la fixation de la polyvinylamine entre les feuillets du minéral ; en outre, ils montrent que l'amine ne s'est pas pelotonnée au cours de l'échange et que la molécule garde l'aspect d'un fil tendu ou présentant de larges sinuosités dans le plan. Toute autre disposition serait incompatible avec l'équidistance de 15,4 Å trouvée pour le produit séché à l'air, valeur qui conduit à attribuer à la molécule organique une épaisseur maxima de 6 Å.

En conclusion, la montmorillonite présente le même type d'adsorption que l'argile de sol, avec la différence toutefois qu'il n'apparaît aucune dissimulation des ions calcium au cours des échanges. Les quantités de substances organiques fixées peuvent être très supérieures à la capacité d'échange de bases ; ce fait correspond à une adsorption partiellement moléculaire, démontrée par la fixation d'une partie des anions de la molécule en solution.

3. — Étude effectuée sur la sépiolite et la kaolinite.

La sépiolite, traitée par la dodécylpropylènediamine en quantité voisine de la capacité d'échange de base, adsorbe une fraction très importante de l'amine : 31,3 milliéquivalents pour 33,1 mis au contact de l'argile au début de l'expérience (tableau VIII). Avec une concentration double de la capacité d'échange, la quantité fixée augmente, mais le taux d'adsorption fléchit dans des proportions importantes ; la quantité de calcium

désorbée est de 33,5 milliéquivalents, de sorte qu'un excès d'amine de 7 milliéquivalents se trouve fixé sur l'argile. Cet excès n'est qu'imparfaitement compensé par la différence de 2 milliéquivalents existant entre les quantités d'anions introduites et retrouvées. Le phénomène de fixation excédentaire d'amine est donc à la limite de la précision de l'expérience, mais les résultats obtenus restent cependant dans le sens indiqué par les essais antérieurs conduits sur d'autres minéraux.

Les expériences effectuées sur la kaolinite avec la même substance organique utilisée à une concentration double de la capacité d'échange montrent une fixation de 28 milliéquivalents et une désorption de calcium de 24,5 milliéquivalents; il se produit donc une fixation excédentaire d'amine compensée partiellement par une rétention de chlore (tableau VIII). Toutefois, étant donné l'erreur générale du bilan, il paraît difficile de pouvoir considérer cette adsorption d'anions comme certaine bien qu'elle soit probable.

4. — Conclusions sur la fixation par l'argile de molécules de grandes dimensions.

Cette série d'expériences montre que les molécules organiques de grandes dimensions sont adsorbées en quantités au moins équivalentes, mais le plus souvent supérieures à la capacité d'échange de bases des argiles expérimentées. Tout se passe apparemment comme si des molécules entières de la substance étudiée étaient adsorbées, ne donnant lieu quant à elles à aucun phénomène d'échange.

D'une façon générale, il ne paraît pas se produire d'empêchement stérique à la fixation de cations de grandes dimensions; toutefois, dans un seul cas, celui de l'argile de sol, la quantité de calcium désorbée reste inférieure à la capacité d'échange de bases pour la dodécylpropylènediamine et la polyvinylamine. Il est possible que des impuretés telles que les hydroxydes fixés sur l'argile forment des anfractuosités empêchant en ces points le contact entre les grosses molécules et la surface du minéral. Mais ce fait ne doit jouer que pour une très faible part, car si un blocage apparent de 18,6 milliéquivalents de calcium se produit pour une concentration de polyvinylamine égale à la capacité d'échange, cette dissimulation n'est plus que de 7,2 milliéquivalents pour une concentration double de la substance d'échange.

Pour les autres minéraux argileux étudiés, nous n'avons pas observé d'empêchement stérique à la fixation des cations expérimentés.

V. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous nous proposons dans ce travail d'examiner le comportement de cations de dimensions variées mis en présence de différents minéraux argi-

leux ; nous envisagions notamment l'étude d'argiles telles que l'halloysite et la montmorillonite dont la structure pouvait paraître peu favorable à la pénétration d'ions de grandes dimensions.

Nous avons pu tout d'abord mettre en évidence ou vérifier certaines propriétés des argiles.

Ainsi, nous avons observé que des minéraux tels que la vermiculite ne pouvaient, sous forme de suspension aqueuse, se maintenir en milieu acide : il se produit une hydrolyse de l'argile et le pH s'élève pour atteindre une valeur correspondant à l'équilibre entre les particules du minéral et la phase liquide.

Nous avons particulièrement étudié la capacité d'échange de bases des argiles expérimentées. L'évaluation de cette capacité peut s'effectuer notamment en déterminant la quantité maxima d'un sel neutre en solution susceptible d'être adsorbée par le minéral ; un sel complexe de cobalt, le chlorure de cobaltihexammine, nous a donné d'intéressants résultats. Les valeurs trouvées pour différentes argiles sont parfois fort éloignées de celles obtenues par la méthode de HISSINK dont la validité, dans certains cas, semble devoir être mise en doute ; il existe, en effet, une capacité d'échange supplémentaire qui n'apparaît qu'avec une élévation de pH de la suspension argileuse.

L'étude des échanges a été réalisée sur une argile de sol, mélange interstratifié d'illite et de vermiculite, une kaolinite, une montmorillonite et une sépiolite ; en outre, une vermiculite, une halloysite et une phlogopite broyée ont également été examinées, mais la manque d'échantillons convenables ou en quantités suffisantes n'a pas permis d'effectuer sur ces minéraux certaines des manipulations envisagées. Cependant, les résultats partiels obtenus nous permettent de penser que ces substances ne se comportent pas d'une manière différente de celles que nous avons pu complètement étudier. Toutes ces argiles rendues calciques par un traitement préalable ont été mises en contact avec des ions de dimensions différentes en quantités généralement égales, dans chaque cas, à la capacité d'échange du minéral étudié.

Dans ces conditions, le calcium fixé sur l'argile peut être remplacé par l'un quelconque des cations minéraux ou organiques expérimentés tels que : potassium, ammonium, cobaltihexammine, monométhylamine, dodécylpropylènediamine. D'une façon générale, nous n'avons pu mettre en évidence un empêchement stérique susceptible de limiter la fixation des cations de dimensions importantes ; toutefois, pour l'argile de sol seulement, une faible partie du calcium initialement fixé sur le minéral semble dissimulé dans l'échange avec la dodécylpropylènediamine et la polyvinylamine.

Nous avons pu vérifier le caractère stœchiométrique des échanges avec les ions de petites dimensions ainsi qu'avec la cobaltihexammine et l'hexaméthylènediamine.

Par contre, ce comportement ne s'étend pas aux échanges effectués avec des cations organiques polyvalents de grandes dimensions. Dans ce cas, il se fixe un excès de cation tel que la quantité adsorbée a pu atteindre, dans l'une de nos expériences, plus du triple de la capacité d'échange de bases. Corrélativement, une partie des anions de la solution se trouve retenue de manière à neutraliser l'excès des charges positives fixées ; mais il faut souligner que la fraction du corps échangeur retenue sous forme de cations correspond sensiblement à la capacité d'échange de bases du minéral étudié.

Ainsi, avec des molécules organiques de grandes dimensions possédant plusieurs fonctions basiques, la quantité de substance adsorbée par l'argile ne correspond plus à la capacité d'échanges de bases ; le phénomène d'échange se complique d'une apparente fixation moléculaire du corps étudié et n'est plus que partiellement représenté par la relation rappelée au début de ce travail. Ces faits peuvent s'expliquer par une distribution irrégulière des charges, soit sur la surface argileuse, soit sur les cations échangeurs.

SUMMARY

Experimental study of exchange processes in different clay minerals.

The adsorption of ions of different dimensions on various calcareous clay-minerals in aqueous suspensions was investigated. The study comprised mainly the determination of adsorption isotherms, desorption curves and ions participating in the exchange. Special attention was paid to the determination of cation-exchange capacity, the Hissink method giving too high values in certain cases.

The exchanges followed stoichiometric proportions in respect of ions of small and medium dimensions used single or in mixture. This did not apply to polyamines of large dimensions such as dodecyl-propylene-diamine, dodecyl-tripropylene-tetraamine and polyvinylamine, where an excess was compensated by a retention of anions taken up from the solution. However, the amounts of calcium desorbed were equal to the exchange capacity of the cations except for clay in which part of the calcium was dissimulated in the exchange.

ZUSAMMENFASSUNG

Experimentelle Untersuchung der Umtauschprozesse in verschiedenen Tonmineralien.

Die Adsorption von Ionen verschiedener Grösse durch verschiedene Ca-Tonmineralien in wässriger Suspension wurde untersucht. Diese Studie befasst sich vor allem mit der Bestimmung der Adsorptionsisothermen und mit den Desorptionskurven, sowie mit der Aufstellung der Bilanz aller Ionen,

die eine mögliche Einwirkungsfähigkeit in jedem der untersuchten Austauschvorgänge haben können; ferner, wird eine spezielle Aufmerksamkeit der Bestimmung der Basenaustauschkapazität (S Wert) geschenkt, da das Hissink'sche Verfahren in gewissen Fällen einen viel zu hohen Wert gibt.

Für kleine oder mittlere Ionen, einzeln oder in Gemisch, sind die Umtauschprozesse stöchiometrisch. Dies gilt aber nicht für Polyamine mit grossem Durchmesser, wie Dodecylpropylen-diamin, Dodecylpropylen-tetramin und Polyvinylamin. In diesem Falle, wird ein Überschuss, manchmal ein sehr grosser, von austauschbaren Ionen von dem Mineral gebunden; dieser Überschuss wird durch eine Bindung von aus der Lösung entzogenen Anionen ausgeglichen; immerhin ist die desorbierte Calciummenge gleich der Basenaustauschkapazität, ausgenommen im Falle von Bodenton in dem ein Teil des Calciums nicht austauschbar zu sein scheint.

РЕЗЮМЕ

Изучение путем опыта явлений обмена у различных глинистых материалов.

P. MOREL. (Гриньон.)

Было сделано исследование адсорбции ионов различных размеров различными глинистыми минералами содержащими известь, взмученными в воде. Это изучение содержит главным образом определение адсорбционных изотермов и кривых десорбции, равно как и установление баланса всех ионов могущих участвовать в каждом из изученных случаев; сверх того, особенное внимание уделено определению поглотительной способности катионов, так как метод Хиссинка дает в некоторых случаях слишком высокую оценку этой способности.

Для ионов малого и среднего размера, употребляемых единично или в смеси, обмена стехиометричны. Этот характер не распространяется на полиамины крупных размеров, как додецилпропилендиамин, додецилтрипропилентетрамин и поливиниламин. В этом случае, избыток ионов обменителей, иногда значительный, бывает адсорбирован минералом, и этот избыток уравновешен удержанием! анионов заимствованных из раствора; тем не менее, количество десорбированного кальция равняется поглотительной способности катионов, исключая почвенной глины, у которой одна часть кальция повидимому спрятана от обмена.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) — BARRER (R. M.). — Le phénomène d'échange d'ions dans les cristaux. Réactions dans l'état solide. *Colloque Int. du C. N. R. S.* Paris, oct. 1948, 55-67.
- (2) BONNEAU (L.). — Recherches sur la composition du cobaltinitrite de potassium-sodium. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **45**, 798-808 (1929).
- (3) BRADLEY (W. F.). — Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 975-981 (1945).
- (4) BRADLEY (W. H.) and GRIM (R. E.). — Colloid properties of layer lattices. *J. Phys. Chem.*, **52**, 1404-1413 (1948).
- (5) CHARLOT (G.) et GAUGUIN (R.). — Dosages colorimétriques. Principes et méthodes. (Masson, 1^{re} édition 1952), 174-175.

- (6) CHARLOT (G.) et GAUGUIN (R.). — Dosages colorimétriques. Principes et méthodes. (Masson, 1952), 195-196.
- (7) CRISTOL (P.) et CARON (M.). — Une cause d'erreur importante dans le microdosage du potassium par le cobaltinitrite. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **34**, 228-233 (1952).
- (8) DEB (B. C.). — The estimation of free iron oxides in soils and clay and their removal. *The Journ. of Soil Sci.*, **2**, 212-220 (1950).
- (9) DION (H. G.). — Iron oxyde removal from clays and its influence on base-exchange properties and X-ray diffraction patterns of the clays. *Soil Science*, **58**, 411-424 (1944).
- (10) DUCET (G.), BATS (J.) et DUPOUY-BRAS (M^{me}). — Méthodes de dosages colorimétriques rapides. *Ann. Agron.*, 376-378 (1951).
- (11) ENSMINGER (L. E.) and GIESEKING (J. E.). — The adsorption of proteins by montmorillonite clays. *Soil Science*, **48**, 467-473 (1939).
- (12) ENSMINGER (L. E.) and GIESEKING (J. E.). — Adsorption of proteins by montmorillonite and its effects on base-exchange capacity. *Soil Science*, **51**, 125-132 (1941).
- (13) GIESEKING (J. E.). — The mechanism of cation exchange in the montmorillonite — beidellite type of clay mineral. *Soil Science*, **47**, 1-14 (1939).
- (14) GIESEKING (J. E.) and JENNY (H.). — Behavior of polyvalent cations in base exchange. *Soil Science*, **42**, 273-280 (1936).
- (15) GLAESER (R.). — Déterminations de la capacité d'échange de base de la montmorillonite. *C. R. Ac. Sc.*, **222**, 1179-1181, 1946.
- (16) GRIM (R. E.), ALLAWAY (W. H.) and CUTHBERT (F. L.). — Reaction of different clay minerals with organic cations. *The Journ. of the Americ. Ceram. Soc.*, **30**, 5, 137-142 (1947).
- (17) HENDRICKS (S. B.). — Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cation and its dependence upon adsorption due to Van der Waals forces. *J. Phys. Chem.*, **45**, 65-81 (1941).
- (18) HISSINK (D. J.). — Base exchange in soils. *Trans. Faraday Soc.*, **20**, 551-566 (1925).
- (19) KLOBB (M. T.). — Contribution à l'étude des sels lutéocobaltiques. *Bull. Soc. Chim.*, **25**, 1023 (1901) et dans : Manipulations de Chimie, par C. DUVAL (Masson), 1933, 115.
- (20) LEULIER (A.), VELLUZ (L.) et GOIFFON (H.). — Techniques de laboratoire. Masson, 2^e édition 1954, 399-401.
- (21) LEULIER (A.), VELLUZ (L.) et GOIFFON (H.). — Techniques de laboratoire. Masson, 2^e édition 1954, 401-402.
- (22) MITCHELL (B. D.) and MACKENZIE (R. C.). — Removal of free iron oxide from clays. *Soil Sci.*, **77**, 173-184 (1954).
- (23) OSTWALD (W.). — Metastrukturen der materie. *Kolloid Beihefte*, **42**, 109-124 (1935).
- (24) PAGE (J. B.) and BAVER (L. D.). — Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clay. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **4**, 150-155 (1939).
- (25) PARKER (F. W.). — The determination of exchangeable hydrogen in soils. *J. Amer. Soc. Agr.*, **21**, 1030-1039 (1929).
- (26) PEECH (M.). — Determinations of exchangeable cations and exchange capacity of soils. *Soil Science*, **59**, 25-38 (1945).
- (27) AMAR NATH PURI, UPPAL (H. L.). — Base-exchange in soils : a critical examination of the method of finding base-exchange capacity of soils. *Soil Science*, **47**, 245-253 (1939).
- (28) SCHOFIELD (R. K.). — Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *The Journ. of Soil. Sci.*, **1**, 1-8 (1949).
- (29) WIEGNER (G.). — Ionenumtausch und Struktur. *Trans. Inter. Congr. Soil Sci.* 3rd Congr. Oxford, **3**, 5-28 (1935).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**LE TAUX DE DESTRUCTION
DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DES SOLS**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 Mars 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

Imprimerie Bussière à Saint-Amand (Cher), France. — 12-6-1957.

Dépôt légal: 2^e trimestre 1957 *N^o d'impression: 445*