

Caolins, zéolythes dérivées, réactions championiques *

Par Dott. Ing. A. RÉBUFFAT, Milano

1° Etude de la caolinite et des argiles et de la formation des zéolythes

On a désiré communiquer les résultats obtenus moyennant une étude de longue haleine poursuivie pendant des années; tandis qu'il faudrait donner beaucoup de détails le temps se compte par minutes; on prie, donc d'accepter à l'avance des excuses. Des communications partielles ont été déjà faites à des Congrès, toutefois c'est seulement aujourd'hui que l'ensemble apparaît complet.

* Conférence faite à l'Assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie, à Neuchâtel, le 1^{er} mars 1953.

L'étude du problème de la constitution des matériaux argileux réclame encore beaucoup d'attention, nos idées ont subi, dans les derniers cinquante ans, des modifications notables, sans que, toutefois, on soit parvenu à un accord général, particulièrement en rapport à certains points. En 1946, à la suite d'études sur les ciments et autres produits silicatés, on supposa que toutes les formules constitutives des matériaux argileux présenteraient le même inconvénient en rapport à la forme et à la position de l'eau de constitution. On indiqua avec le nom d'hydrosilal une disposition telle que l'individu soit formé par couches «indépendantes» de tétraèdres

SiO_2 et d'octaèdres AlO_6 ; telle liaison entre ces couches, l'eau moléculaire. On fixa que sous l'action de la chaleur un tel système se réduise, après déshydratation, à un mélange d'oxydes, mais que si, pendant la cuisson, le dit se trouve en présence d'un oxyde métallique possédant, à la température correspondante, une mobilité suffisante, ce dernier diffuse et se loge à la place de l'eau, produisant éloignement des plans réticulaires. En employant le carbonate de chaux, la masse obtenue après cuisson serait capable de réagir avec l'eau pour donner un produit zéolythique. En considérant les choses à ce point de vue, la «formation» appelée hydrosilal pourrait bien correspondre à la fameuse «Tonsubstanz» invoquée par SPANGEMBERG et autres. Les premiers résultats étaient tels qu'on les avait prévus; dans une deuxième série d'essais on employa, en masse, des caolins de toute sorte, des simples argiles, des marnes.

Tous les matériaux ont donné sans exception des résultats pareils. Les mélanges caolin-carbonate de chaux, soit comprimés, soit en masses poreuses et les marnes, cuits à environ 900°C , c'est-à-dire avant que se déclenche la réaction exothermique de l'alumine, réagissent avec l'eau suivant un processus particulier et donnent des masses possédantes un net caractère zéolythique et une très haute capacité d'échange.

Ces cuissons ont été contrôlées en rapport aux matières premières et aux produits obtenus, moyennant des radiogrammes. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec des mélanges ternaires d'alumine, chaux, silice précipitée, dûment parfaits.

On a vérifié que réellement le carbonate de chaux cristallin ne donne pas de satisfaction. Cela nous dit qu'il faut partir, pour comprendre les faits, du point de vue des réactions à l'état solide et pas d'un autre. Pareillement on a contrôlé que dans tout cas les cuits présentent une augmentation de volume sensible et que au contraire après cuisson au-dessus de 900°C on trouve un retrait, ce sont les phénomènes exposés par O. RÉBUFFAT en 93.

Les radiogrammes nous donnent des indications notables. L'interférence des caolins disparaît, toutefois on ne trouve aucune ressemblance avec ceux des silicates et aluminates de chaux, ou du géhlenite. On note, assurément, la présence d'aluminate monocalcique mais faible, tandis que certaines entre les interférences paraissent caractéristiques.

Point très notable, les mélanges ternaires déjà dits ne présentent, même après trente heures de cuisson à 900°C un radiogramme pareil.

La cuisson à 1450°C donne des radiogrammes révélant la présence de silicates et aluminates de chaux, toutefois on n'a pas là un simple mélange. En effet la réaction de ces cuits avec l'eau diffère quelque peu de celle des cuits à 900°C mais est analogue: moins de zéolythe et plus de prodnits d'hydrolyse.

Tous les cuits, sans exception, s'hydratent en contact avec l'eau et font prise. Lorsqu'ils contiennent un trop

fort excès de chaux, le dégagement de chaleur est sensible, mais dans les cas normaux, la réaction est légèrement endothermique et en tout cas absolument lente, la chaux superflue vient éliminée «lentement». La lenteur varie avec la grosseur des grains car les phénomènes de diffusion entrent en jeu et on le met aisément en relief; en effet on avait trop oublié, dans certains cas, l'influence de l'osmose. De temps en temps on contrôle le numéro d'hydrolyse ou «nhyd», ce dernier diminue dans le temps, jusqu'au point où on obtient le zéro. A ce moment la zéolythe de calcium est formée, la masse retient, quelle que soit la provenance du matériau de partance, de trois à quatre Ca^{++} pour chaque mol. de Al_2O_3 . Bien que l'état ionique soit assuré la transformation de l'oxyde en ion était nettement inexplicable. L'allure très lente et légèrement endothermique nous donna le premier éveil. Par la suite on observa que en mettant en contact d'une zéolythe de calcium «incomplètement formée» des ions à valence variable on obtenait une augmentation de valence; ainsi pour le fer, le cobalt et notamment pour le titane. On se demanda si parfois on n'aurait pas là une formation d'eau oxygénée, naturellement la recherche était entravée soit par la forte alcalinité du milieu, soit par la nature des matériaux et la lenteur même du phénomène, toutefois les résultats étaient positifs. La cause? L'explication n'est nullement aisée, on songe à une action de champ, mais on a un jeu de charges lequel n'est pas encore très clair, il faudra encore de l'effort. De toute façon si nous portons en compte, d'une côté la chaleur d'hydratation de l'oxyde et celle de décomposition de l'eau oxygénée, et de l'autre la chaleur nécessaire pour la formation de H_2O_2 nous sommes en dessous d'environ 7000 cal; l'allure, donc, se trouverait justifiée.

On pense que quelque chose d'analogue arrive dans la formation de l'outremer.

L'étude du radiogramme obtenu avec nos zéolythes de calcium a dévoilé aussi quelque chose de nouveau. Ainsi que l'on sait STRÄTLING a confirmé les études de O. RÉBUFFAT sur le caolin déshydraté; il a obtenu aussi que ce dernier absorbe des solutions de chaux, trois et demi mol. de chaux pour chaque mol. de caolin de partance. Par la suite aussi MALQUORI a confirmé ce chiffre; toutefois STRÄTLING nous avait donné le radiogramme du produit obtenu: ses interférences sont parfaitement comparables à celles obtenues avec la zéolythe de calcium. On parvient donc, de deux façons, bien différentes, aux mêmes résultats. D'ailleurs STRÄTLING s'était bien douté, qu'il eût là une zéolythe mais il exigeait une coïncidence absolue entre ses radiogrammes et ceux obtenus avec les zéolythes naturelles et cela n'apparaît pas juste.

L'ensemble de ces résultats se doit à la forme structurale particulière commune aux matériaux argileux, que nous avons indiqué avec le nom de silal. Ici un modèle lequel peut représenter la structure de la caolinite. Nous considérons cette dernière tel un aggloméré régulier des résidus laissés par un processus particulier et graduel de

disgrégation de certains entre les matériaux silicatés. On la conçoit comme formée par deux couches de silice (enveloppe) serrantes un noyau formé par deux couches d'alumine activée. Entre l'enveloppe et le noyau deux interfoliums contenant l'eau moléculaire, prisonnière et par cela même formante lien; nous pensons que cela n'enfreint pas le principe de PAULING auquel, d'ailleurs, nous attribuons une signification bien plus profonde. C'est le noyau qui est le plus chargé, six charges pour deux Al, donc huit au maximum pour chaque mol. de caolinite. Nous observons trois plans dans lesquels la densité des atomes d'oxygène est maxima; en adoptant les valeurs moyens connus on peut calculer en environ 7,3 Å la distance, suivant l'axe *c*, de ces plans. En plus, dans chaque espace pareil on trouve une couche de Si et une de Al, c'est-à-dire une disposition asymétrique, ainsi que accepté. Il serait aisé de montrer que cette façon de voir permet de se rendre compte de toutes, sans exception, les propriétés de la caolinite.

2° Les réactions nommées championiques, les zéolyles autres que celles alcalines

L'interprétation des résultats qu'on obtenait en employant nos zéolyles dans l'échange ionique exigea beaucoup de temps et de travail car non seulement nous nous trouvions en présence d'un pouvoir d'échange plus fort que celui de tout autre échangeur, mais nous observions une foule de phénomènes nouveaux, ainsi bien des hypothèses ont été placées avant qu'on parvienne à celle qui donne satisfaction et que nous nous bornons à indiquer ici.

Il faut se référer à un modèle formé par un noyau chargé clos dans une enveloppe constituée par deux couches également chargées, du même signe que le noyau. On suppose que ce modèle soit limité dans la direction *c* mais sans bornes dans celles *a* et *b*. Les interfoliums peuvent être remplis par un solvant neutre, dans notre cas par l'eau, cette dernière est à supposer polarisée par orientation. Cela nous donne un *trieur* capable d'attirer toute charge de signe opposé qui arrive à portée de ses lignes de force, mais sans action sur toute particule neutre et encore repoussant toute charge du même signe. Les possibilités d'un tel trieur sont exclusivement mécano-électriques, il a une certaine capacité d'imaginer des ions chargés mais rien de plus, on dirait qu'il faut que les charges à englober lui soient offertes sur un plateau; aucun effort chimique de sa part. C'est le solvant à affaiblir les liens jusqu'à les briser, ainsi, en plus de l'action de triage, nous avons à considérer et l'action préalable du solvant et les actions, secondaires, entre ion et ion ou entre les dits et le solvant même. Ainsi, tout groupe compact tel, p. ex. l'uranyle, sera englobé tel quel, tout autre repoussé ou bien restera simplement en dehors, suivant sa charge.

Il est paisible que en introduisant dans le milieu solvant des ions du même signe que le modèle nous cons-

tituons un champ « antagoniste » au dit, des ions de signe contraire donneront un champ favorable. Supposons que ce dernier cas soit réalisé, un certain nombre d'ions se logera dans les interfoliums, fera paquet. Des ions nouveaux survenants, surviendront aussi des chocs élastiques; dans un jeu pareil il faudrait que l'ion placé en opposition à celui heurté se déplace, le modèle s'opposerait à ce déplacement, toutefois non seulement le contour du dit est quelconque, mais la fréquence des chocs diffère de point à point, donc le système admet à tout instant une résultante dirigée vers le solvant. Ainsi le jeu est continu, à tout instant des ions entrent et d'autres sortent, cela alors même que le modèle est saturé; naturellement puisque les ions roulent le long de surfaces équipotentiaux, il n'y a pas de « travail » fourni.

Lorsque le phénomène se développe entre un modèle chargé d'ions A et une solution contenant ions B, C... on a, ion contre ion, l'échange ionique, continu, tel que l'équilibre est seulement statistique; on y parvient lorsque le flux entrant à la même composition du flux sortant. Cette affirmation nous permet d'écrire d'une façon très simple les véritables équations fondamentales de l'échange; elles nous font comprendre, ce que jusqu'ici n'était pas simple de faire, pourquoi moyennant l'échange vous pouvez rendre un résidu ionique petit ainsi que vous voulez, mais vous ne pouvez jamais le rendre nul. De même on justifie la nécessité pratique de la percolation.

Ainsi qu'on exposera mieux dans le détail, tout l'ensemble ne pourrait plus être convenablement indiqué avec le nom d'échange ionique, on propose donc d'adopter l'indication « réactions entre ions dues à l'existence de champs électriques » ou, en abrégé, de réactions championiques. Ces réactions championiques se doivent à un pouvoir de surface, toutefois toujours qu'on réalise quelque chose de pareil au modèle le phénomène se développe comme étant de volume. Les ions paquets ne peuvent d'aucune façon être emportés sans qu'une réaction championique ait lieu. Ainsi on peut laver à fond une zéolithe d'ammonium, jusqu'au point que si long qu'on la laisse dans l'eau le réactif de NESSLER ne donne d'indication sensible; mais si on ajoute une trace de sel sodique, voilà l'ammonium au dehors. On parvient à un résultat bien différent en employant des surfaces chargées « libres », ainsi dans un percolateur rempli avec de l'alumine activée il faut considérer une foule de petits tuyaux de diamètres *sensible*, à parois chargées; c'est bien ce fait qui permet d'obtenir, en variant le solvant, les développements chromatographiques qu'une véritable zéolithe ne donne pas et cela malgré le fait que la partie active soit la même.

L'emploi de nos zéolyles nous a permis de faire des observations qu'on résumera en bref. Elles réalisent un modèle à charge négative lequel peut englober jusqu'à huit charges positives pour un de Al_2O_3 ; elles résistent bien à l'action des alcalis mais bien peu aux acides. Autour de ce trieur on peut former un champ favorable

moyennant une base soluble ou un sel dissocié à réaction basique, ou bien un champ antagoniste avec un acide ou un sel dissocié acide. Avec une solution de sel neutre et une zéolyte *non remplie* on rend acide, par adsorption d'ions positifs, le milieu, mais le phénomène est faible, bien logiquement.

La solubilité des sels influe aussi bien que leur état de dissociation, et leur comportement habituel, vis-à-vis l'un de l'autre ne vient aucunement modifié. La chaleur agit telle accélérateur, car elle excite les mouvements dans les liquides.

Un milieu négatif constitué par une solution de bisulphite «rappelle» les ions d'une zéolyte, ils s'additionnent aux molécules après réduction en donnant des complexes lesquels rentrent dans la zéolyte aussitôt que l'intensité du champ est diminuée d'assez. Nous sommes bien navrés d'être obligés d'ajouter qu'il nous a été *impossible* d'obtenir, jusqu'ici, une preuve qui soit satisfaisante de l'échange de l'ion hydrogène; bien au contraire, toutes les observations qu'on a faites conduisent à songer que cet élément pourrait ne passer jamais dans la zéolyte à cause de la vitesse avec laquelle il passe à l'état moléculaire, neutre, insoluble.

Les phénomènes les plus saillants sont ceux dus à l'irréversibilité, qu'on note dans certains cas. Moyennant une solution cuivrique on transforme une zéolyte de sodium: le premier relief est que vous pouvez le faire dans des conditions telles que les équations ne répondent plus et cela parce que le cuivre «se concentre» dans la zéolyte. Mais si vous plongez cette dernière dans une solution neutre d'un sel sodique vous ne pourrez jamais, quelle que soit la concentration ou le volume du liquide, obtenir que le cuivre soit échangé. Il ne faut pas s'empresse de croire qu'il se soit lié aux composants de la zéolyte; plongez cette dernière dans une solution de NaOH ou KOH: les ions cuivriques seront tout de suite poussés au dehors et on obtient un vrai «sol» qu'on peut conserver longtemps. Aussi avec l'ammoniaque on observe que le cuivre passe dans la liqueur, c'est dans le milieu qu'à lieu la formation de complexes. Le sulphite de sodium est sans action sur la zéolyte de cuivre, le bisulphite rappelle les ions cuivriques, les transforme en cuivreux les renvoie la remplir. Le sulphate n'agit pas; le bisulphate avec énergie mais sans provoquer, naturellement, de réduction.

Ces phénomènes sont communs à plusieurs éléments, le degré varie, toutefois. Et les résultats peuvent aussi différer car l'ion conserve toujours son individualité. Une seule est la cause possible: à savoir que lorsque le phénomène se présente on le doit au fait que les ions ont formés des groupes tels qu'il ne viennent pas déplacés par des chocs d'ions simples. On a là des liaisons homéopolaire, la force desquelles dépend, naturellement et de la nature de l'ion et de celles des groupements. Nous comprenons parfaitement ce que cette explication peut importer d'hardi, mais c'est la seule, jusqu'ici, qui répond. En plus, nos essais nous ont donné:

- 1° Les éléments à valence fixe donnent tous des formations réversibles.
- 2° Les éléments à valence variable donnent tous des formations homéopolaire.
- 3° Tandis que les ions à valence fixe n'agissent pas sur les formations dites, les ions à valence variable agissent toujours. On peut obtenir une zéolyte mixte zinc-cuivre si on plonge une zéolyte de zinc dans une solution cuivrique, cela sans réciprocité, c'est-à-dire qu'une solution de sel de zinc n'agit pas sur une zéolyte de cuivre.

Jusqu'ici nous n'avons pas trouvé d'exception; un ion pouvant prendre plusieurs valences donnera, en général, au moins un type de formation pour chaque valence et des formations mixtes.

Dans une communication abrégée il nous est impossible de donner notice détaillée de chaque zéolyte; nous désirons mettre en relief, toutefois, l'intérêt que ces trieurs présentent. Il faut insister sur le point fondamental de l'indépendance complète des ions paquets de la zéolyte. Ainsi avec celle de cobalt vous n'obtiendrez jamais, même en chauffant, le bleu de THÉNARD. Au contraire les ions paquets sont liables entre eux suivant leur comportement habituel, ainsi la zéolyte cobalt-zinc donne, à chaud; le vert de RIEMANN; les ions cuivre se lient aussi à froid avec ceux d'étain, etc.

Naturellement, la charge que l'ion porte est fondamentale, ainsi les cyanures alcalins «emportent» les cations des zéolytes mais les complexent: vous pouvez former avec une zéolyte cuivrique du cuprocyanure de cuivre et sodium; la partie cationique peut être échangée, mais l'anionique non.

Le cuivre se prête bien, on obtient soit la forme cuivrique que celle cuivreuse et non seulement, mais on peut obtenir de l'hydroxyde cuivreux, l'existence duquel est confirmée.

Avec le fer on peut obtenir, sur un grand verre de montre, une masse de zéolyte ferreuse bleu intense. Lentement cette masse passe au vert par passage à la forme ferreuse ferrique et après à la forme ferrique jaune. On peut observer les trois formes dans le même temps, mais seulement la ferrique est stable. Avec le cobalt on montre et d'une façon assez aisée qu'on doit les belles colorations uniquement à des liaisons homéopolaire avec passage de valence, l'ancien problème serait résolu. Le nickel nous raconte que probablement la couleur verte de ces solutions se doit à l'existence persistente dans les solutions d'ions de deux valences.

Un point fondamental: quelle que soit la nature de la solution on ne peut obtenir que l'aluminium se fourre dans la zéolyte. Donc, il est toujours, quel que le sel dissous est, sous forme de complexe de WERNER: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sans charges, un ion amphotère parfait, sans possibilité d'hydrolyse, succube, on dirait, soit des acides que des bases.

L'ion sortant des zéolytes montre des propriétés d'ad-

dition bien nettes. En traitant des zéolites ferriques par le bisulfite on parvient à une solution magnifiquement pareille à un rhodanate, il s'agit de complexes. Toutes les zéolites cèdent, aux solutions de sulfate d'alumine, leur remplissage, mais l'aluminium ne vient pas échangé, c'est l'ion sortant qui se lie en donnant des sulfoaluminates; il s'y lie avec sa valence, ainsi p. ex. on obtient le composé cobalteux aussi bien que le cobaltique, ces composés sont cristallisables par simple évaporation à l'air, toutefois il ne sont pas stables et c'est justement l'alumine se à séparer en laissant les sulfates dissous.

Vous pouvez vérifier aussi la différence qui passe entre un véritable sel double et un simplement mixte.

Il serait donc à prévoir que si un sel est tel que son anion, libre, serait insoluble, puisque le phénomène est continu, en plongeant dans une solution du dit une zéolite remplie avec le même cation, il faudrait que l'anion insoluble précipite sur la zéolite. Cela arrive justement; il suffit de traiter une zéolite sodique par une solution de sulfure de sodium pour la voir se recouvrir d'une couche bleue d'ions soufre. Aussi l'arsenic précipite.

Nous pensons que nous sommes seulement au début d'une voie nouvelle, vraisemblablement une voie très

longue. Par exemple, on pense que le phénomène des liaisons homéopolaires est si important qu'il conduit à envisager que l'état métallique soit réalisé par des réseaux où à la place habituelles des ions se trouvent des groupements, des vraies molécules formées par n ions, à rayon d'action raccourci, possédants un moment magnétique d'envergure. Si cela était non seulement les propriétés de l'état métallique vis-à-vis de celui des cristaux seraient justifiées, mais aussi la théorie de la conductivité serait plus claire.

Equations fondamentales de l'échange ionique réversible:

$$mK + nS = N = \text{Cost.}$$

$$\frac{X_z}{Y_z} = \frac{X_s}{Y_s} = \frac{mK}{nS} = Q \quad \text{Tricteur: } \begin{cases} m = \text{quantité} \\ K = \text{pouvoir d'échange} \end{cases}$$

A l'équilibre:

$$X_z = \frac{mK \cdot nS}{N} \cdot Q \quad \text{Solvant: } \begin{cases} n = \text{quantité} \\ S = \text{concentration en ions} \end{cases}$$

$$X_s = Y_z = \frac{mK \cdot nS}{N}$$

$$Y_s = \frac{mK \cdot nS}{N} \cdot \frac{1}{Q} \quad \begin{array}{l} X_z; Y_z: \text{répartition dans la zéolite} \\ X_s; Y_s: \text{répartition dans le solvant} \end{array}$$