

Rapport CEA n° 1344

Etudes cinétiques d'échanges d'ions dans les extrêmeurs par la technique des traceurs radioactifs.

Résumé. - Nous avons étudié la possibilité d'échanges ioniques dans différents extrêmeurs, en phase aqueuse.

L'étude cinétique des réactions d'échanges est suivie en étudiant le comportement d'un radioactif, soit dans la solution du sel échangeant, soit dans l'extrémure lui-même. C'est le sodium de constitution de l'extrémure qui s'échange avec différents ions en solution.

Les vitesses de réactions semblent être contrôlées par un processus de diffusion à l'intérieur des grains d'extrémure. Les coefficients de diffusion et les énergies d'activation ont été déterminés pour les échanges étudiés.

Quelques études sont réalisées en milieu organique et quelques échanges ont été étudiés.

La cinétique d'échange d'ions est également étudiée dans des extrêmeurs dans lesquels la majorité du sodium de constitution a été éliminé. On compare les résultats obtenus dans ces extrêmeurs avec les cinétiques d'échanges des mêmes ions dans l'extrémure ordinaire.

1968

24 pages

Rapport CEA n° 1344

Kinetic ion exchange studies in ultramarines by the radioactive tracer method.

Summary. - The possibility of ion exchanges in various ultramarines has been studied in the aqueous phase.

The kinetics of the exchange reactions is followed by studying the behaviour of a radioactive ion, either in the solution of the exchanging salt or in the ultramarine itself. The sodium in the make-up of the ultramarine is found to exchange with various ions in solution.

The reaction speeds appear to be governed by a diffusion process inside the grains of ultramarine. The diffusion coefficients and the activation energies are determined for the exchanges studied.

**PREMIER MINISTRE  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**ÉTUDES CINÉTIQUES D'ÉCHANGES D'IONS  
DANS LES OUTREMERS PAR LA TECHNIQUE  
DES TRACEURS RADIOACTIFS**

**PAR**

**S. MAY — H. GOENVEC — G. PINTE**

**RAPPORT CEA N° 1364**

**CENTRE D'ÉTUDES  
NUCLÉAIRES DE SACLAY  
SERVICE DE DOCUMENTATION  
Boite Postale N° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-&-O.)**

**ÉTUDES CINÉTIQUES D'ÉCHANGES D'IONS  
DANS LES OUTREMERS PAR LA TECHNIQUE  
DES TRACEURS RADIOACTIFS**

**PAR**

**S. MAY — H. GOENVEC — G. PINTE**

**RAPPORT CEA N° 1364**

24 Juillet 1959

ETUDES CINÉTIQUES D'ÉCHANGES D'IONS DANS LES OUTREMERS  
PAR LA TECHNIQUE DES TRACTEURS RADIOACTIFS

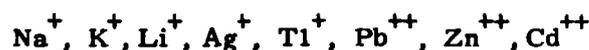
S. MAY, H. GOENVEC, G. PINTE

Le présent travail résume les travaux que nous avons entrepris depuis deux ans au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay concernant les possibilités d'échanges d'ions dans des outremers.

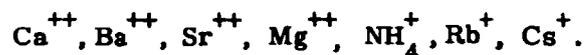
Nous avons étudié les échanges entre le sodium de l'outremer de base et les ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ , en solution aqueuse. L'effet du solvant a été montré en étudiant l'échange outremer +  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Ag}^+$ , en solution alcoolique. Enfin nous avons regardé l'effet de l'enlèvement du soufre dans l'outremer initial, en étudiant certaines cinétiques de réactions d'échanges avec un outremer contenant très peu de soufre.

En 1954, R. M. BARRER et J. S. RAITT [1] avaient fait une étude importante sur les possibilités d'échanges d'ions dans un outremer synthétique. Plusieurs études cinétiques avaient été réalisées. Ils avaient classé les ions étudiés en deux grands groupes :

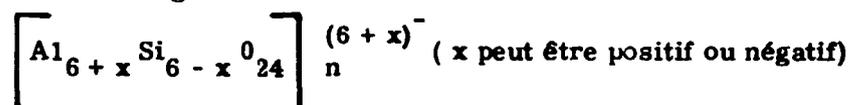
- ceux qui sont facilement échangeables,



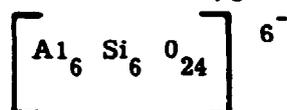
- et ceux qui s'échangent difficilement :



La formule générale des outremers est :



La charge anionique peut être neutralisée par des ions  $\text{Na}^+$ . Dans les cavités de la structure, on trouve en plus des groupements  $\text{S}_5\text{Na}_2$ , d'autres formes de polysulfures. La structure de l'outremer est à base cubique centrée ( $a = 9,13 \text{ \AA}$ ). La cellule unité contient 24 atomes d'oxygène, 6 de silicium et 6 d'aluminium. La formule :

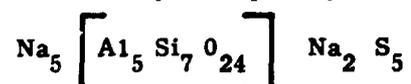


[1] R. M. BARRER, J. S. RAITT

est la formule idéale et l'analogie des rayons ioniques de l'aluminium ( 0,5 Å ) et du silicium ( 0,55 Å ) permet un remplacement mutuel des atomes .

• La solide ossature de l'outremer peut supporter des traitements à haute température . Si l'on associe le fait que l'outremer ne contient pas d'eau normalement , on peut constater que la classe des outremer constitue un groupe intéressant pour des études d'échanges ioniques .

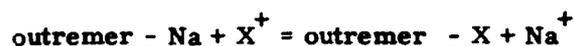
RAITT et BARRER utilisaient un outremer synthétique répondant à la formule :



Certains échanges n'avaient pas été signalés ultérieurement . Nous avons plus précisément étudié les échanges entre le sodium de l'outremer et les ions argent ,cuivre, cobalt, nickel, manganèse .Des études cinétiques ont été réalisées en étudiant l'éthanol absolu comme solvant . Enfin nous avons étudié l'influence de la quantité de soufre sur la vitesse d'échange , dans certains cas.

## I - METHODES ET TECHNIQUES.

L' outremer de base utilisé est un produit synthétique fourni par les Ets GUIMET. Sa stabilité à la température est très grande. Les échanges en solution aqueuse peuvent se schématiser de la façon suivante :



Nous avons étudié essentiellement les cinétiques d'échanges par la méthode hydrothermique : l'outremer en poudre très fine et le cation échangeant en solution aqueuse sont mélangés intimement. Le cation est introduit sous forme d'un sel soluble , généralement un nitrate .

L'outremer commercial est purifié par ébullition prolongée avec un grand volume d'eau , pour éliminer le kaolin. Il est ensuite centrifugé , lavé à l'eau, séché et chauffé à 200° pendant quelques heures.

Cette opération élimine le soufre libre qui se sublime. La teneur en sodium du bleu d'outremer a été déterminée par activation neutronique. Nous avons trouvé par cette méthode 14,7 % de sodium dans l'outremer utilisé. (le composé utilisé par RAITT et BARRER contenait 15,1 % de sodium).

L'échange est suivi en fonction du temps pour une température donnée. L'outremer et la solution aqueuse du sel échangeant sont mélangés en ampoules de verre Pyrex qui sont ensuite scellées. L'ensemble est placé dans un thermostat avec un dispositif d'agitation des ampoules. Cette technique est longue et nécessite une ampoule pour un temps prédéterminé. C'est pourquoi nous avons utilisé de préférence et dans la mesure du possible le dispositif suivant ; l'outremer et le sel en solution sont mélangés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Dans l'axe du réfrigérant passe un agitateur de verre. Dans le fond du ballon quelques petites billes de verre sont disposées. L'agitation des billes par l'agitateur permet l'homogénéité de la solution aqueuse et de l'outremer. Des prises d'essai par pipettages successifs sont réalisées au cours du temps.

L'avancement de la réaction est suivi par la méthode des traceurs ; le cation étudié est activé dans un réacteur nucléaire . Par réaction  $n, \gamma$  on a formation d'un radioisotope, qui servira de traceur. On peut alors

suivre la vitesse de réaction par la perte d'activité spécifique de la solution aqueuse, ou par le gain d'activité de l'outremer .

Un autre procédé utilisé consiste à étudier le passage d'activité de l'outremer ( préalablement activé par des neutrons , ce qui donne du sodium 24, de période : 15 heures ) dans la solution du scl. La variation de la concentration de ce dernier est déterminée par des méthodes classiques : dosage volumétrique , spectrophotométrie , etc..

## II - ETUDES CINÉTIQUES.

La vitesse de réaction semble dépendre d'un processus de diffusion à travers des grains d'outremer . On peut utiliser la formule suivante :

$$\frac{Q_t}{Q_{\infty}} = \frac{2 A}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

où  $Q_t$  = échange au temps  $t$

$Q_{\infty}$  = échange au temps  $\infty$

$A$  = surface des cristaux d'outremer utilisés

$V$  = volume des cristaux d'outremer utilisés

$D$  = coefficient de diffusion.

Le coefficient de diffusion  $D$  ne peut se calculer que sur la partie linéaire de la courbe de  $\frac{Q_t}{Q_{\infty}}$  en fonction de  $\sqrt{t}$  . L'énergie d'activation de la réaction d'échange peut alors se calculer en partant de la formule d' ARRHENIUS,

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

où  $D$  = coefficient de diffusion

$R$  = constante des gaz

$T$  = température absolue

$E$  = énergie d'activation.

## III - EFFET SZILARD-CHALMERS.

Dans les études cinétiques où l'outremer sert d'indicateur radioactif ( par bombardement neutronique), il ne faut pas négliger l'effet SZILARD-CHALMERS. Sous l'influence des neutrons et des  $\gamma$  il y a des cassures possibles de la molécule d'outremer, ce qui conduit à la libération d'atomes de sodium actifs libres. Ces atomes peuvent se recombinaer à la molécule initiale : c'est le phénomène de rétention. Mais ils peuvent se recombinaer entre eux et ne plus participer à la structure initiale de l'outremer.

La mesure de l'effet SZILARD-CHALMERS est réalisée après irradiation neutronique de l'outremer en agitant celui-ci avec un peu d'eau. L'activité de la phase aqueuse en radio-sodium 24 donne la mesure de l'effet à étudier. Mais il était à craindre que les atomes de sodium libérés au sein de la maille d'outremer diffusent vers

l'extérieur des grains d'outremer. C'est pourquoi nous avons étudié le passage spontané du Na<sup>+</sup> de l'outremer dans l'eau, en fonction du temps et de la température. Les résultats sont résumés dans les figures 17 et 18. Dans les études cinétiques suivantes, une correction est introduite en fonction de ces données.

#### IV - ETUDE DE L'ECHANGE OUTREMER-Na + Ag<sup>+</sup>

La solution échangeante utilisée est une solution de nitrate d'argent  $\sim 0,1$  M. Le nitrate d'argent restant en solution après échange est dosé par volumétrie au sulfocyanure d'ammonium.

L'échange est suivi en fonction du temps pour une température donnée. Les courbes du pourcentage de sodium passé en solution, en fonction de  $\sqrt{t}$  ( $t$  étant exprimé en secondes) coupent l'axe des ordonnées pour une valeur peu différente de 10%. Ceci correspond probablement à la formation instantanée lors du mélange, de sulfure d'argent provenant de l'action de sulfure libre dans l'outremer sur le nitrate d'argent. Cette valeur a été confirmée par des essais à froid : mélange outremer + nitrate d'argent aqueux et séparation immédiate de la solution.

Les résultats généraux de la cinétique de l'échange peuvent se résumer dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU I

Température en °C	$10^{15} D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
85,5	113
71,7	30,5
55,7	11,5
41,2	3,5

Les valeurs de RAITT et BARRER étaient :

TABLEAU II

Température en °C	$10^{15} D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
95	222
75	41
60	8,9

et correspondaient à une énergie d'activation voisine de 22.000 cal./ion.g

Nos propres déterminations conduisent à une valeur de 18.000 cal./ion.g. (voir fig. 3).

L'argent peut s'échanger totalement avec le sodium de l'outremer. Dans ce cas la valeur de  $Q_{\infty}$  est donc de 100% et les rapports  $\frac{Q_t}{Q_{\infty}}$  peuvent donc s'assimiler au % d'échange.

Les valeurs de  $D$  sont calculées sur la partie linéaire de la courbe d'échange en fonction de  $\sqrt{t}$ . L'écart

de nos résultats avec ceux de RAITT et BARRER doit pouvoir s'expliquer en partie par une composition non identique de l'outremer dans les deux cas. Le coefficient de diffusion D répond à la formule :

$$D = 6,96 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{17.700}{RT}}$$

V - ETUDE DE L'ECHANGE OUTREMER - Na + Cu<sup>++</sup> .

Le cuivre est introduit sous forme d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre  $\sim 0,033$  M. La technique expérimentale est identique à celle utilisée pour l'étude avec l'argent.

Le cuivre en solution est dosé par spectrophotométrie du complexe bleu cuivre - ammoniacale, à 578 m $\mu$ . L'Outremer- cuivre échangé à 50 % a une couleur jaunâtre. Par des études de l'influence de la concentration de l'ion cuivre en solution, nous avons constaté qu'un atome de cuivre est susceptible de remplacer deux atomes de sodium dans l'outremer initial. Dans l'échange avec l'argent, nous avons vu que tout le sodium de l'outremer est remplaçable par l'argent. Dans le cas du cuivre, nous avons déterminé à 125° les pourcentages d'échange en fonction du temps ( voir fig. 4 ). On en a déduit le  $Q_{\infty}$  c'est à dire le maximum d'échange dans le cas du cuivre. Ce maximum se situe à 74 % d'échange, ce qui correspond si l'on met en jeu 1 gramme de bleu d'outremer( soit 6,4 m.at.g. de sodium) à 4,736 m.at.g. de sodium échangeables. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU III

Température en °C	$10^{15} \cdot D$ ( cm <sup>2</sup> /s )
98,5	172,7 (*)
98,5	135,9
90	68,8
81,5	42,2
41,5	0,85

(\*) concentration en ions Cu<sup>++</sup> double par rapport aux concentrations utilisées aux autres températures.

L'énergie d'activation correspondante est de 20.778 cal./ion.g ( fig.6). D'où :

$$D = 0,245 \cdot e^{-\frac{20.778}{RT}}$$

VI - ECHANGE OUTREMER - Na + Co<sup>++</sup> .

On utilise une solution aqueuse de nitrate de cobalt  $\sim 0,033$  M. Cette concentration est déterminée de manière que le nombre d'atomes de cobalt dans 100 cc de solution aqueuse soit le même que le nombre d'atomes de sodium dans 1 g de l'outremer initial.

Le cobalt en solution après échange est dosé par spectrophotométrie du complexe rouge cobalt +  $\alpha$ -ni-troso -  $\beta$  naphtol, ou du complexe bleu cobalt + sulfocyanure d'ammonium.

Les échanges que nous allons étudier ne donnent pas apparemment de changement de couleur de l'outremer échangé. Cependant, par mélange à sec de nitrate de cobalt et d'outremer, après 12 heures à 110°, on obtient une substance violette-noire.

Le tableau ci-dessous résume les résultats expérimentaux :

TABLEAU IV

Température en °C	$10^{15} \cdot D$ (cm <sup>2</sup> /s)
99	58,30
91,5	53,34
81,5	29,70
71	8,93
60	2,86

Si l'on emploie des solutions de nitrate de cobalt dont la concentration correspond à des teneurs en cobalt supérieures à celles du sodium dans l'outremer utilisé, la vitesse de réaction est très peu modifiée et la quantité de cobalt fixée à l'équilibre reste la même. L'échange maximum (déterminé à 125° pendant 48 heures) correspond à 50 %.

L'énergie d'activation est de 22.220 cal./ion .g. ( Fig 8)

$$\text{et } D = 1,06 \cdot e^{-\frac{22.220}{RT}}$$

#### VII - ETUDE DE L'ECHANGE OUTREMER-Na + Ni<sup>++</sup>.

Par mélange d'outremer et de nitrate de nickel en excès, à 110° pendant 12heures, on obtient un outremer échangé de couleur mauve clair.

Nos résultats des études cinétiques dans des conditions identiques aux études précédentes sont les suivants :

TABLEAU V

Température en °C	$10^{15} \cdot D$ (cm <sup>2</sup> /s)
99	318,35
88,5	129,27
76,3	46,31
59,5	8,44
44,3	0,99

L'énergie d'activation correspondante est de 24.608 cal./ion .g.

$$\text{et } D = 92 \cdot e^{-\frac{24.608}{RT}}$$

La valeur de  $Q_{\infty}$  correspond dans nos conditions expérimentales à un échange de 40 % maximum ( 48 heures à 125° ), ( voir fig. 10 et 11 ).

VIII - ETUDE DE L'ECHANGE OUTREMER -Na + Mn<sup>++</sup>

La solution du sel échangeant est une solution aqueuse de nitrate de manganèse  $\sim 0,1$  M. Comme dans les autres cas on suit la vitesse d'échange  $Na^+ \rightleftharpoons Mn^{++}$  d'une part en étudiant la quantité de sodium passée en solution et d'autre part en dosant la quantité de manganèse fixé sur l'outremer après échange.

Ce dernier dosage est effectué par activation neutronique de l'outremer partiellement échangé. Ce dernier est lavé abondamment à l'eau , puis séché à l'étuve et pesé. Après irradiation, on détermine la teneur en manganèse en comparant au spectrographe  $\gamma$  l'intensité de la raie photoélectrique de 820 keV ( due au manganèse 56) dans l'échantillon puis dans un étalon de poids connu de manganèse.

Les faibles pourcentages d'échange constatés dans cette étude n'ont pas permis de mettre en évidence un changement de coloration de l'outremer échangé . Les résultats de l'échange sont résumés dans le tableau ci-dessous et les courbes 20 et 21 :

TABLEAU VI

Température en ° C	$10^{15} D$ (cm <sup>2</sup> /s)
95	25,69
81,5	8,68
66	2
57,5	0,99

La valeur de  $Q_{\infty}$  correspond à un échange maximum de 40 % . L'énergie d'activation est de 23.532 Cal./

ion g et

$$D = 3,5 \cdot e^{-\frac{23.532}{RT}}$$

IX - CONCLUSION DES ECHANGES EN PHASE AQUEUSE .

En résumé , les expressions cinétiques des déterminations de coefficient de diffusion d'échange

sont :

$$D = 6,96 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{17.700}{RT}} \quad \text{pour l'argent}$$

$$D = 0,245 \cdot e^{-\frac{20.778}{RT}} \quad \text{pour le cuivre}$$

$$D = 1,06 \cdot e^{-\frac{22.220}{RT}} \quad \text{pour le cobalt}$$

$$D = 3,5 \cdot e^{-\frac{23.532}{RT}} \quad \text{pour le manganèse}$$

$$D = 92 \cdot e^{-\frac{24.608}{RT}} \quad \text{pour le nickel.}$$

L'ordre de réactivité dans les échanges s'établit ainsi :



Comparons les rayons ioniques des ions en solution :

Na	( 0,98 Å ( G ) ( 0,95 Å ( P )	Ag	( 1,13 Å ( G ) ( 1,26 Å ( P )
Ni	( 0,78 Å ( G ) ( 0,69 Å ( P )	Co	( 0,82 Å ( G ) ( 0,72 Å ( P )
Mn	( 0,91 Å ( G ) ( 0,80 Å ( P )		

( G ) = valeur de GOLDSCHMIDT

( P ) = valeur de PAULING

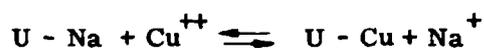
On constate que sauf pour l'argent, la facilité d'entrée de l'ion dans l'outremer est fonction du diamètre de cet ion. Excepté le nickel qui a un très fort coefficient  $D_0$  de  $92 \text{ cm}^2/\text{s}$ , l'ordre de réactivité est fonction de l'énergie d'activation. C'est l'argent qui est le plus réactif puisque possédant la plus faible énergie d'activation : 17.700 cal./ion g.

Il faut noter également que les ions étudiés forment des sulfures insolubles. RAITT et BARRER a - vaient déjà remarqué que les ions qui peuvent former des sulfures insolubles ont une affinité pour les cristaux d'outremer supérieure à celle montrée par des éléments beaucoup plus électropositifs pouvant former des sulfures solubles.

#### X - ETUDE DE L'ECHANGE OUTREMER - Na + Cu<sup>++</sup> EN SOLUTION ALCOOLIQUE ABSOLUE.

Il était intéressant d'étudier l'influence de la nature du solvant sur la vitesse d'échange ionique. Dans toutes les études précédentes, l'eau était toujours le solvant utilisé pour le sel échangeant.

Nous avons repris l'étude de l'échange :



en utilisant comme solvant du nitrate de cuivre, l'éthanol absolu. Pour des températures supérieures à 78°, nous utilisons la technique des ampoules scellées. Les quantités en présence dans ces expériences sont 6,4 m at. g de sodium (pour l'outremer) et 3,3 m at. g de cuivre sous forme de nitrate de cuivre. Les erreurs sont très grandes pour la détermination des coefficients de diffusion aux différentes températures.

Pour des températures inférieures à 78° (température d'ébullition de l'alcool), les % d'échange sont très faibles. Pour des températures supérieures à 100° il semble qu'il y ait décomposition du nitrate de cuivre en solution (apparition d'un précipité bleu dans les tubes réactionnels).

De toutes façons, on peut dire :

- 1) Les vitesses d'échange dans l'éthanol sont bien inférieures à celles observées en solution aqueuse ;
- 2) il semble que le facteur énergie d'activation joue un rôle non prépondérant et c'est le facteur de fréquence  $D_0$  qui est responsable de la vitesse de réaction.

**XI - ETUDE DE L'ECHANGE OUTREMER - Na + Ag<sup>+</sup> EN SOLUTION ALCOOLIQUE ABSOLUE .**

Nous avons tout d'abord vérifié que le nitrate d'argent utilisé comme sel échangeant est totalement dissocié dans l'éthanol absolu.

Les possibilités de passage spontané du sodium de l'outremer dans l'éthanol ont également été étudiées . L'effet SZILARD - CHALMERS apparent se situe à  $\sim 0,07\%$  . Des expériences précises ont montré que contrairement à l'eau , il n'y a pas d'échange entre l'éthanol et l'outremer et que l'hypothèse du passage spontané du sodium dans la phase liquide dû soit à l'irradiation neutronique , soit à l'échange avec des ions du solvant, soit à la décomposition de l'outremer , ne se vérifie pas quand on utilise l'éthanol comme solvant.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau ci-dessous et les courbes 23 et 24 :

TABLEAU VII

Température en ° C	$10^{15} D$ (cm <sup>2</sup> /s)
114,5	341,7
85,5	65,2
75	55,3
40,5	7,63

La valeur de  $Q_{\infty}$  correspond à 100 % d'échange . L'énergie d'activation est de 12.540 cal./ion g et

$$D = 3,63 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-\frac{12.540}{RT}}$$

L'énergie d'activation est nettement plus basse que pour l'échange correspondant en solution aqueuse .

Les courbes du log. D en fonction de  $\frac{1}{T}$  se coupent pour une température de 72° .

A température inférieure à 72° les vitesses de réaction sont plus fortes pour l'échange dans l'éthanol comme solvant que pour l'échange en milieu aqueux.

A température supérieure à 72° , c'est le phénomène inverse qui est observé.

**XII - ROLE DU SOUFRE DANS L'OUTREMER SUR LA VITESSE D'ECHANGE .**

Il avait semblé intéressant d'étudier le rôle que jouait le soufre de l'outremer dans le processus d'échange. Dans ce but nous avons cherché le moyen d'enlever une partie du soufre de constitution de l'outremer , tout en conservant une structure inchangée. Différents essais furent tentés :

Le soufre combiné de l'outremer ne s'oxyde pas par simple chauffage ( 20 heures à 800° ). Cependant la couleur bleue est détruite et il reste un composé gris-bleuté.

Nous avons ensuite essayé l'action du chlore par réaction avec du chlore à 400° , le bleu d'outremer est changé en une substance contenant 1,5 % de sodium et de soufre . La structure cristalline originale est préservée ( 2 ) . Si ce produit décoloré est traité par du nitrate de sodium fondu , le bleu d'outremer est restauré . Par contre si le dernier 1,5 % de sodium est extrait , la structure est définitivement détruite . Cependant , les essais effectués ne se sont pas révélés satisfaisants . En effet , après chloruration , nous obtenons un composé renfermant environ 4 % de sodium. Après fusion avec NO<sub>3</sub>Na , le composé obtenu ne renferme que 8,5 % de sodium( au lieu

de 14,7 % dans l'outremer initial) .

Nous avons abandonné la méthode de chloruration et nous avons essayé d'éliminer le maximum de soufre et le minimum de sodium de l'outremer par une méthode d'oxydation. L'outremer est placé dans un four à 700° avec passage d'oxygène pendant quelques heures . Le soufre est oxydé sous forme de  $SO_3$  probablement. Le produit d'oxydation est ensuite lavé jusqu'à disparition des ions sodium dans les eaux de lavage ( débit d'oxygène  $\sim$  6 bulles par minute).

Teneur en sodium dans l'outremer oxygéné et lavé : 9,43 % .

Les dosages de soufre sont effectués par oxydation à 50° avec  $NO_3H$  RP. On fait ensuite la gravimétrie du sulfate de baryum formé. L'outremer non traité a une teneur en soufre d'environ 11 %.

Teneur en soufre dans l'outremer oxygéné et lavé : 2,46 % .

Pour le calcul du coefficient de diffusion D il faut déterminer le rapport  $A/V = \text{surface} / \text{volume}$  des cristaux d'outremer . Nous avons mesuré la densité de l'outremer oxygéné que nous appellerons désormais U-Na + 0. Cette densité est de 2,214 , ce qui correspond à 0,451 cc/g. La valeur trouvée pour l'outremer ordinaire était de 0,447 cc/g. D'autre part un examen microscopique des cristaux d'outremer oxygéné montre que la taille moyenne des grains est approximativement la même que celle des cristaux d'U-Na. Dans ces conditions nous conservons dans nos calculs l'ancien paramètre du rapport  $2A/V$  pour le composé oxygéné de l'outremer.

#### Mesure du passage spontané en solution

La mesure de l'effet SZILARD-CHALMERS a été étudiée en fonction de la température et du temps. Cette étude est résumée dans la courbe de la figure 12 et les résultats des études cinétiques suivantes sont corrigés en conséquence .

### XIII - ETUDE DE L'ECHANGE U-Na OXYGENE + $Ag^+$

L'étude est réalisée en solution aqueuse.  $Ag^+$  est introduit sous forme de nitrate d'argent 0,1 N. L'argent en solution après échange est dosé par volumétrie au sulfocyanure d'ammonium. Les résultats sont résumés dans le tableau et les courbes 13 et 24 :

TABLEAU VIII

Température en °C	$10^{14}$ D ( $cm^2/s$ ) en suivant Na	$10^{14}$ D ( $cm^2/s$ ) en suivant Ag
88,5	57,10	37,38
76,3	20,56	16,93
63,6	11,28	5,93
56	4,95	3,73

Dans le cas de l'outremer oxygéné comme dans le cas de l'outremer ordinaire , tout le sodium est remplaçable par de l'argent et  $Q_{\infty}$  correspond à 100 % d'échange .

L'énergie d'activation est de 17.190 cal./ion g. Le coefficient de diffusion peut alors se définir :

$$D = 0,0117 \cdot e^{-\frac{17.190}{RT}}$$

Si l'on compare ces résultats avec l'échange  $U-Na + Ag^+$ , on constate que le fait d'avoir enlevé une partie du soufre de la structure initiale de l'outremer semble augmenter la vitesse d'échange du composé oxygéné.

#### XIV - ETUDE DE L'ECHANGE OUTREMER OXYGENE + Cu<sup>++</sup>

Le composé oxygéné de l'outremer est le même que celui utilisé dans l'étude précédente. La solution du sel échangeant est une solution de nitrate de cuivre 0,05 M. Le cuivre restant en solution après échange est dosé par iodométrie. La détermination de  $Q_{\infty}$  conduit à une valeur de 69 % d'échange maximum.

TABLEAU IX

Température en °C	$10^{15} D$ (cm <sup>2</sup> /s)
97,5	34,90
88	15,92
76	3,77
64,5	0,55

L'énergie d'activation correspondante est de 31.508 cal./ion g

$$D = 1,59 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{31.508}{RT}}$$

L'effet de l'enlèvement du soufre de la maille de l'outremer est donc variable selon le cation échangeant (voir fig. 15 et 16).

Dans le domaine de température étudié, toutes les vitesses de réaction pour l'échange outremer oxygéné +  $Ag^+$  étaient supérieures à celles observées pour l'échange  $U-Na + Ag^+$ . Dans le système  $UNa$  oxygéné +  $Cu^{++}$ , c'est l'effet inverse qui est observé puisque les vitesses de cet échange sont toujours inférieures à celles de l'échange  $UNa + Cu^{++}$ .

#### XV - CONCLUSIONS GENERALES.

Les outremer semblent être une catégorie intéressante pour les échanges ioniques. On peut comparer les capacités de l'outremer avec celles des montmorillonites. La capacité moyenne des montmorillonites est environ 1 à 1,3 meq./g à pH 7 et 0,5 à 0,8 meq./g à pH 3,4.

Pour l'outremer, la capacité varie de 3 à 7 meq./g. Cette capacité dépasse largement celle des montmorillonites et même celle de la plupart des résines échangeuses d'ions.

Dans le cas des outremer, c'est le facteur température de l'échange qui est important pour la capacité. Il faut noter également que les échanges ne peuvent être étudiés qu'en milieu neutre ou basique, la présence d'un acide détruisant la structure de l'outremer avec libération de  $SH_2$ .

L'effet de l'enlèvement d'une partie du soufre de constitution est variable selon l'échange étudié. L'effet du solvant a été exploré récemment et il semble que le remplacement de l'eau par l'éthanol absolu produise un abaissement de l'énergie d'activation.

Nous nous proposons d'étudier maintenant certains échanges en milieu organique anhydre ou peu d'études cinétiques sont signalées. Enfin nous étudierons ultérieurement l'aptitude à l'échange des outremers où le soufre aura été remplacé par du sélénium ou du tellure .

TEMPERATURE : 85°, 8c  
ECHANGE U - Na + Ag<sup>+</sup>

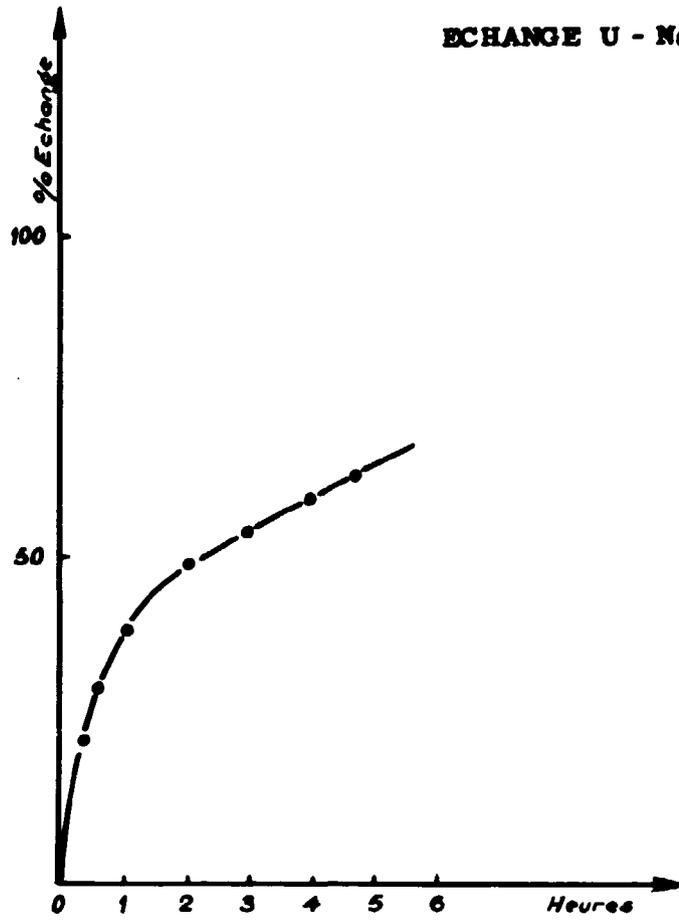


Figure 1

ECHANGE U - Na + Ag<sup>+</sup>

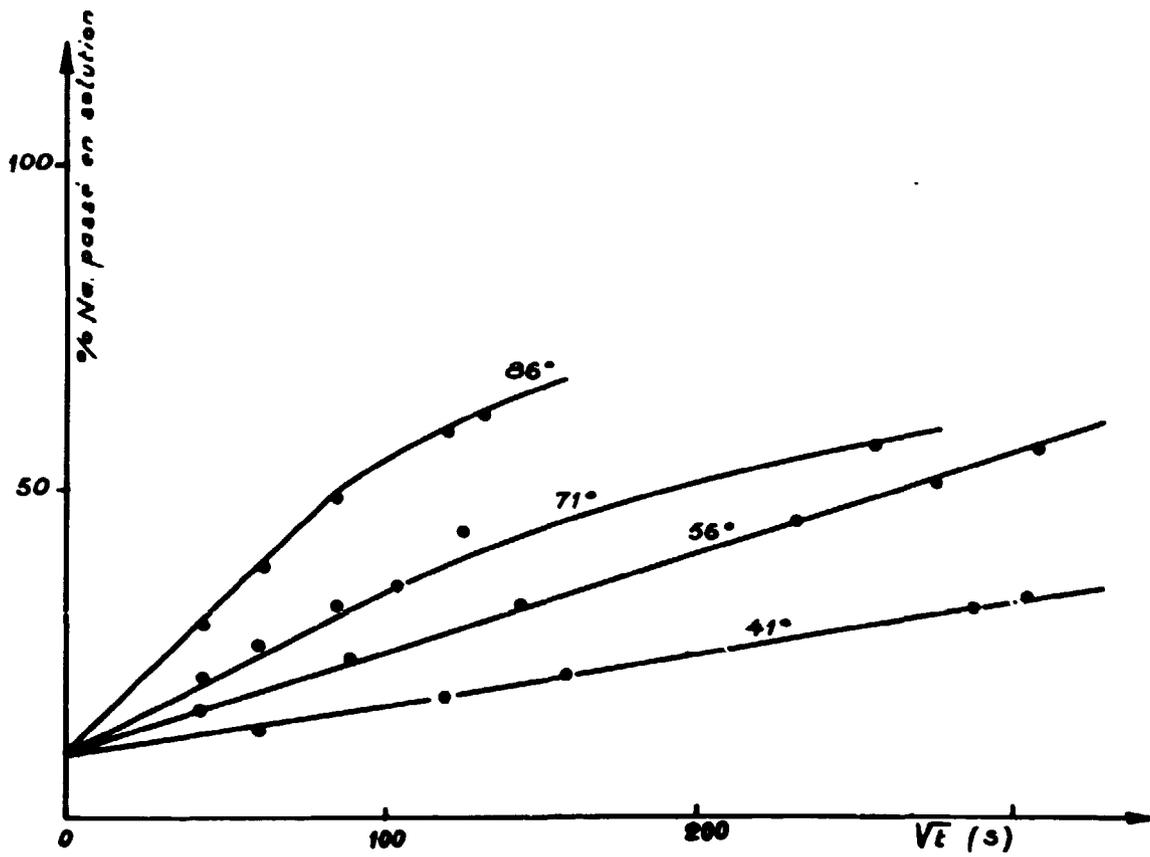
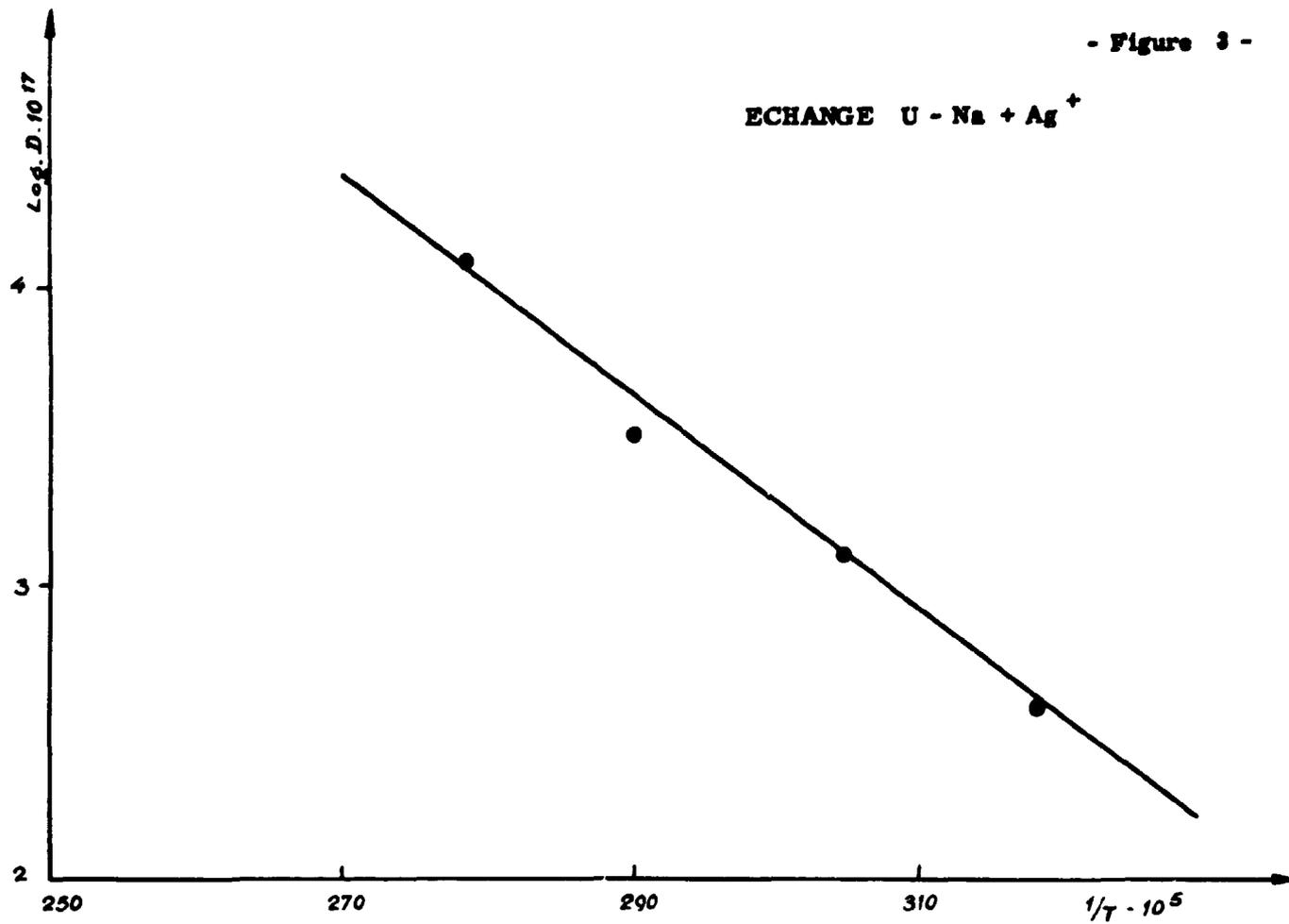
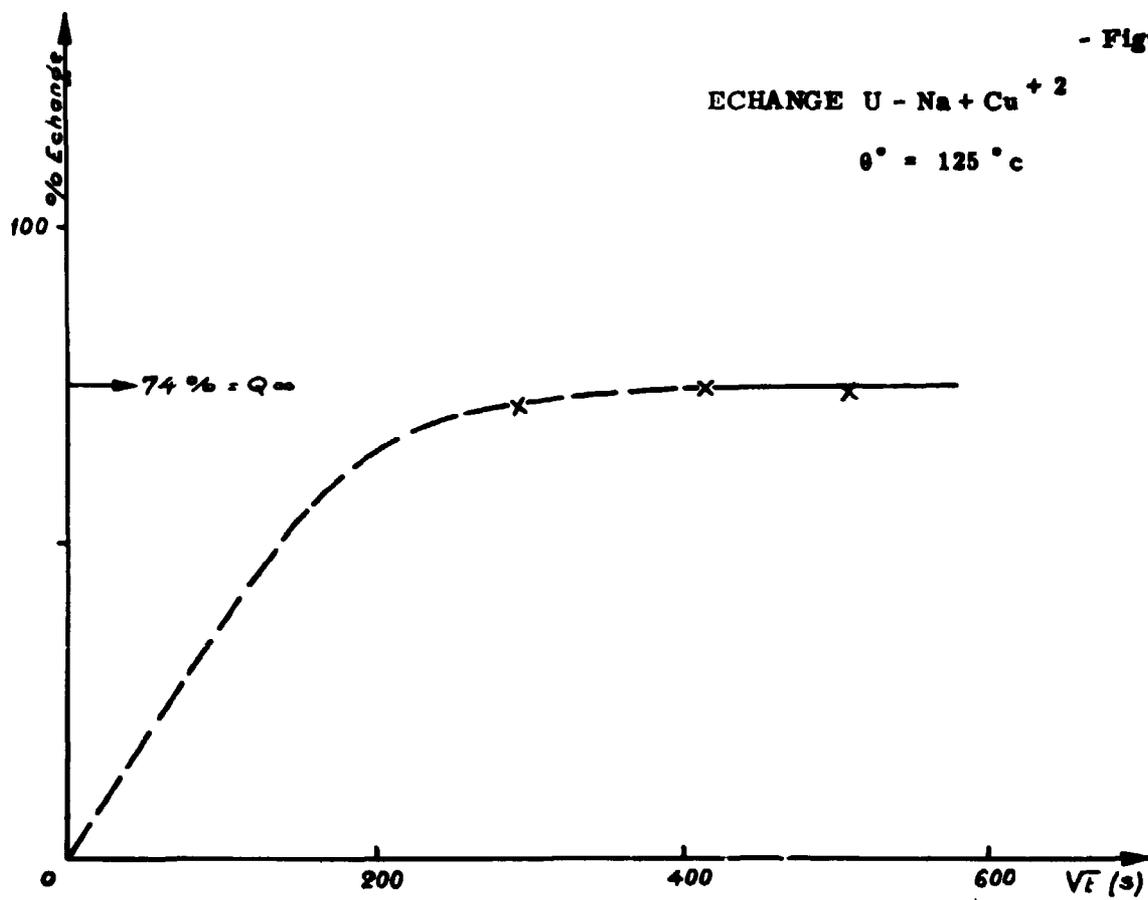


Figure 2

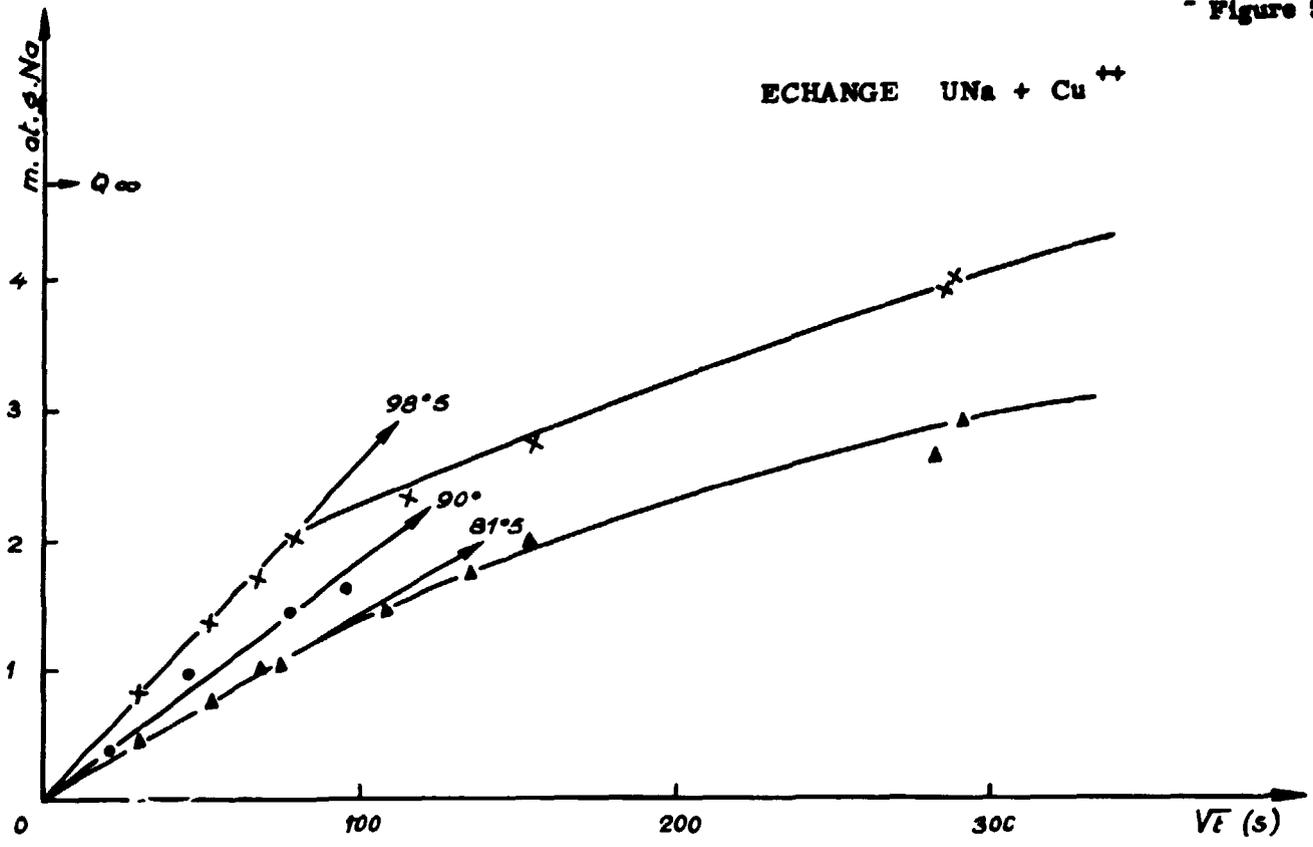
- Figure 3 -



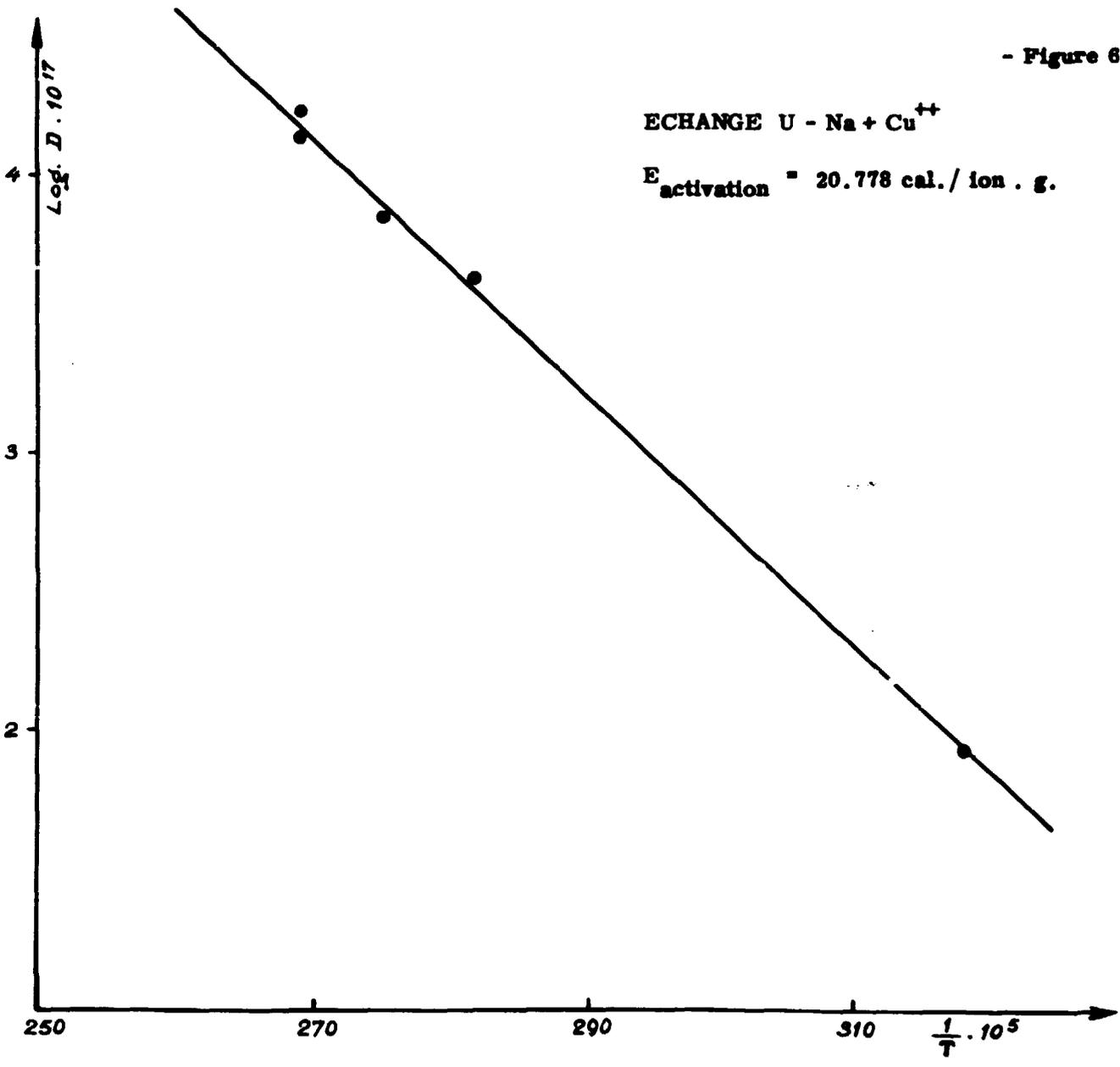
- Figure 4 -



- Figure 5 -

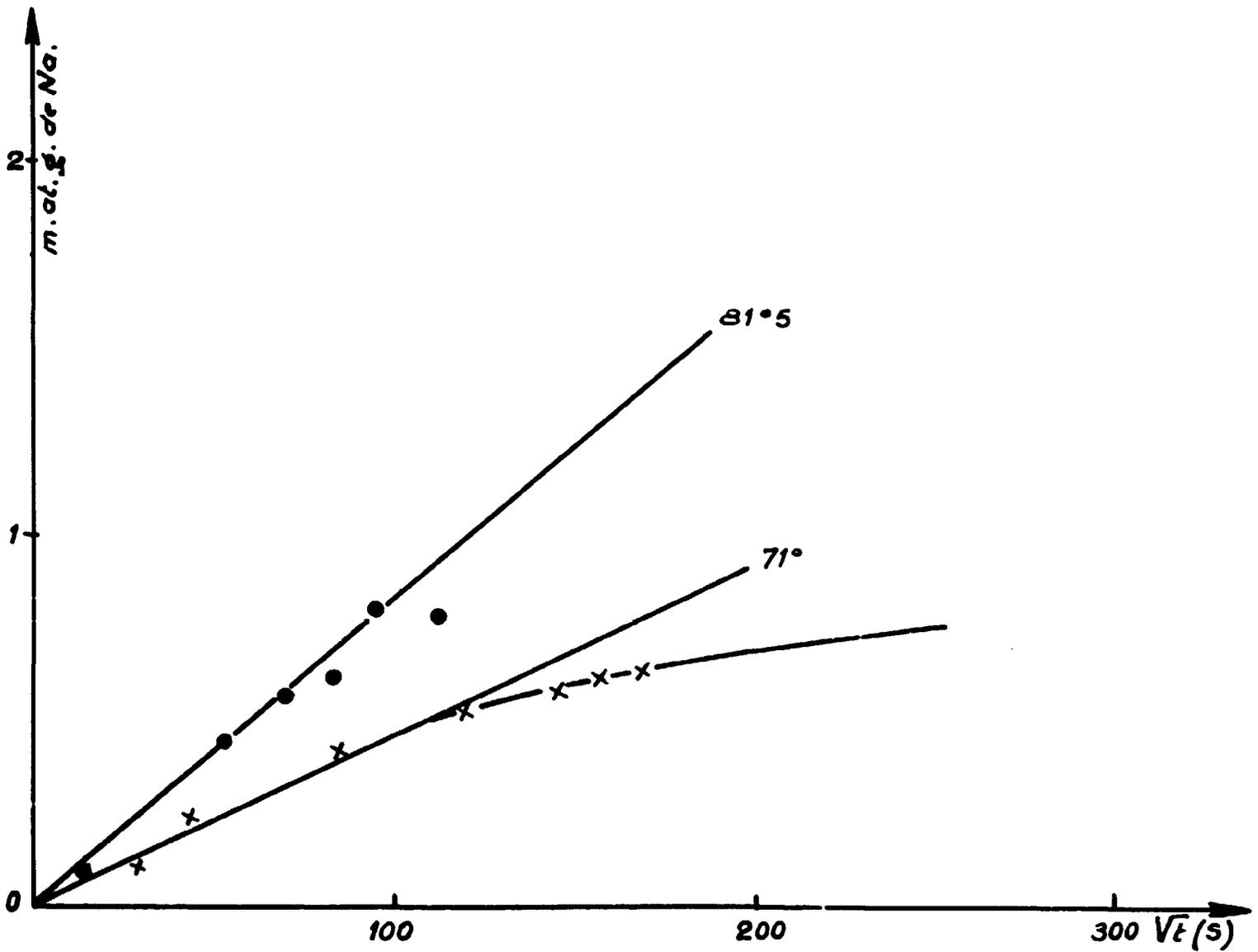
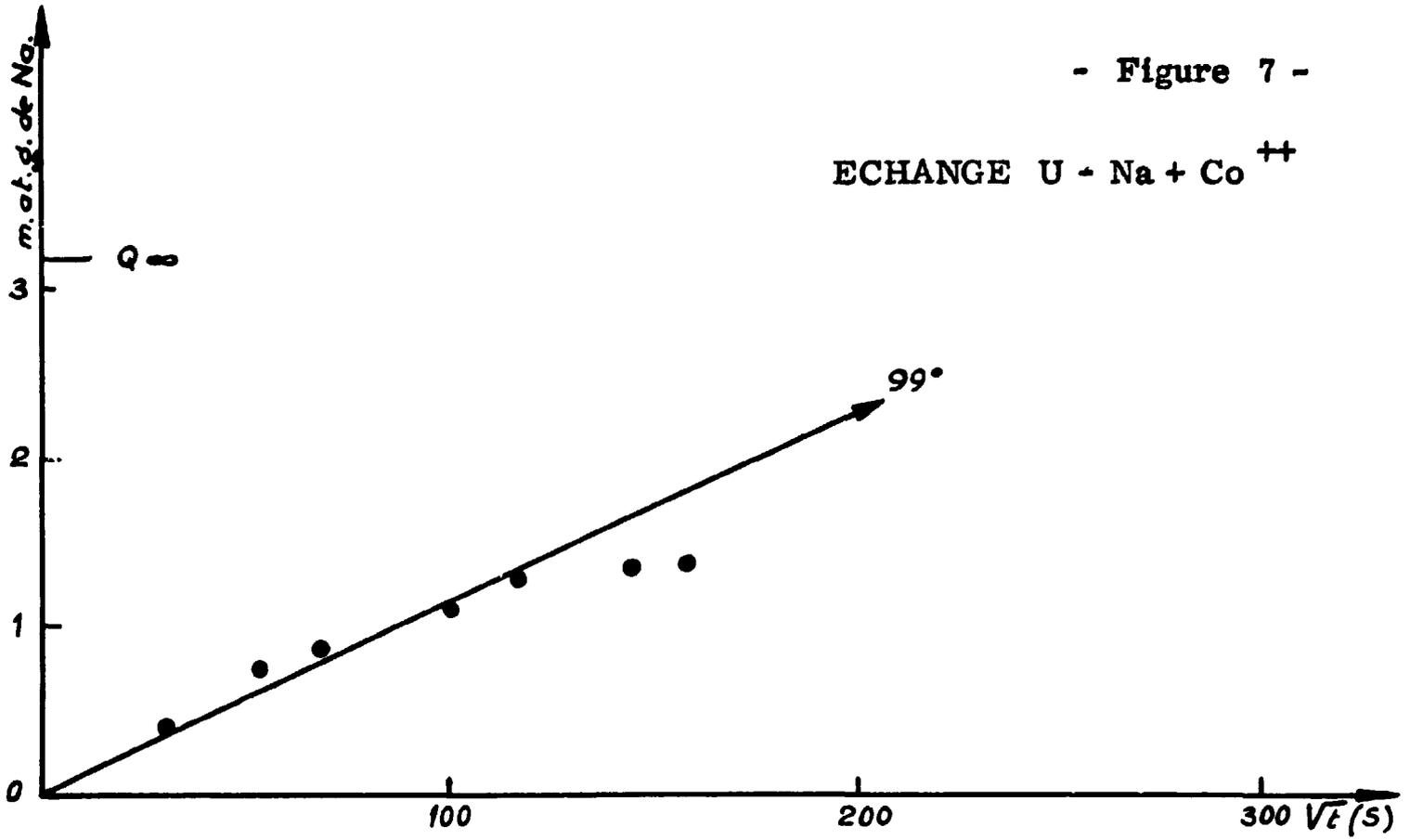


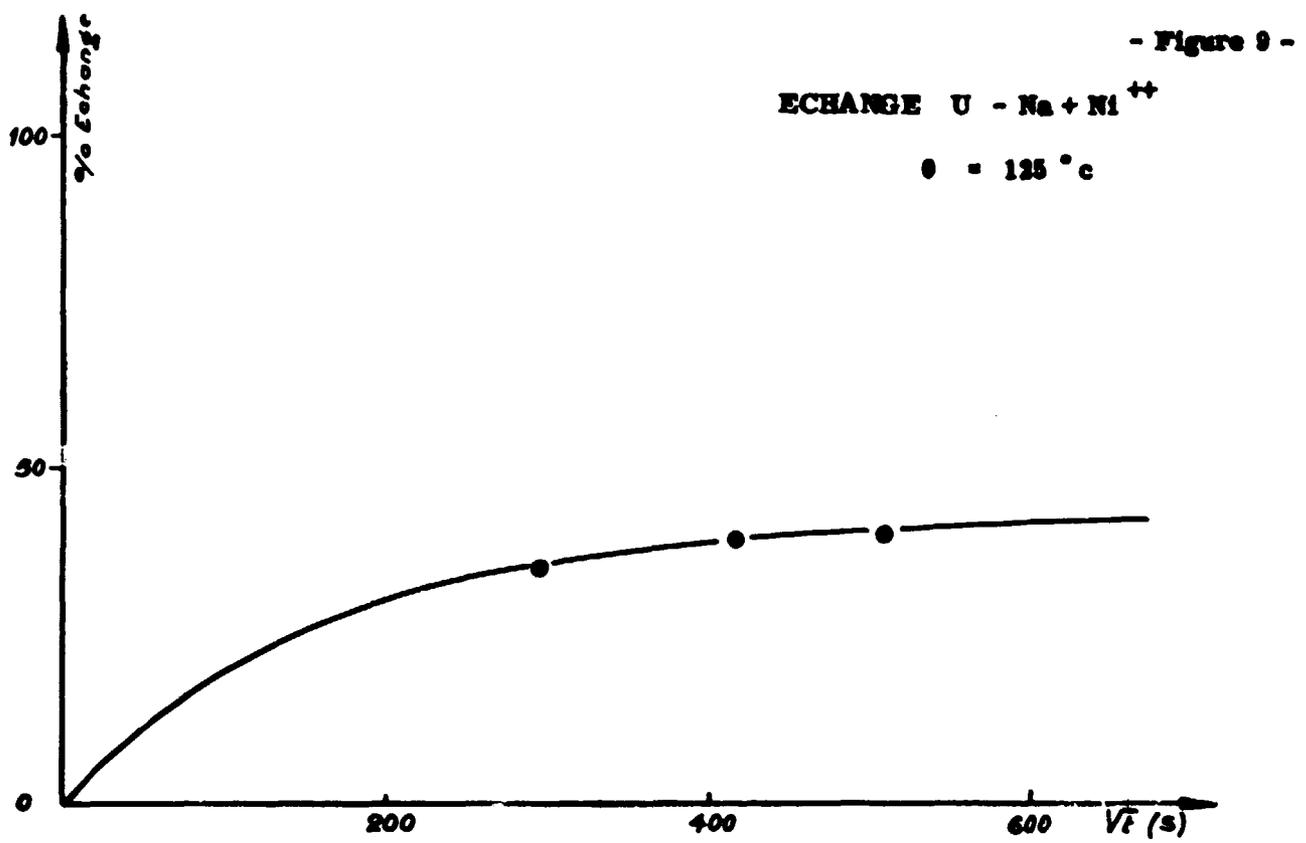
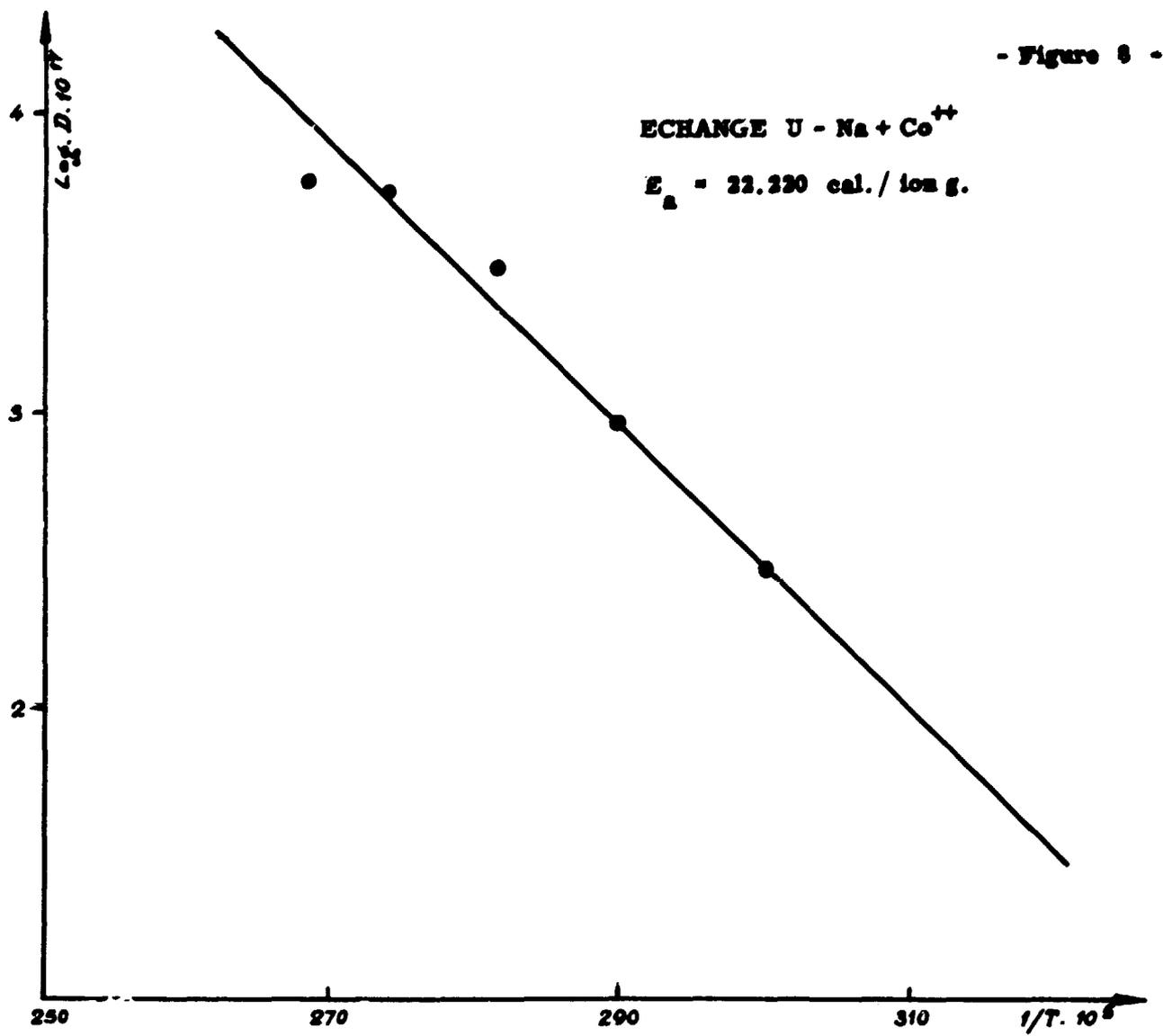
- Figure 6 -



- Figure 7 -

ECHANGE U - Na + Co<sup>++</sup>





- Figure 10 -

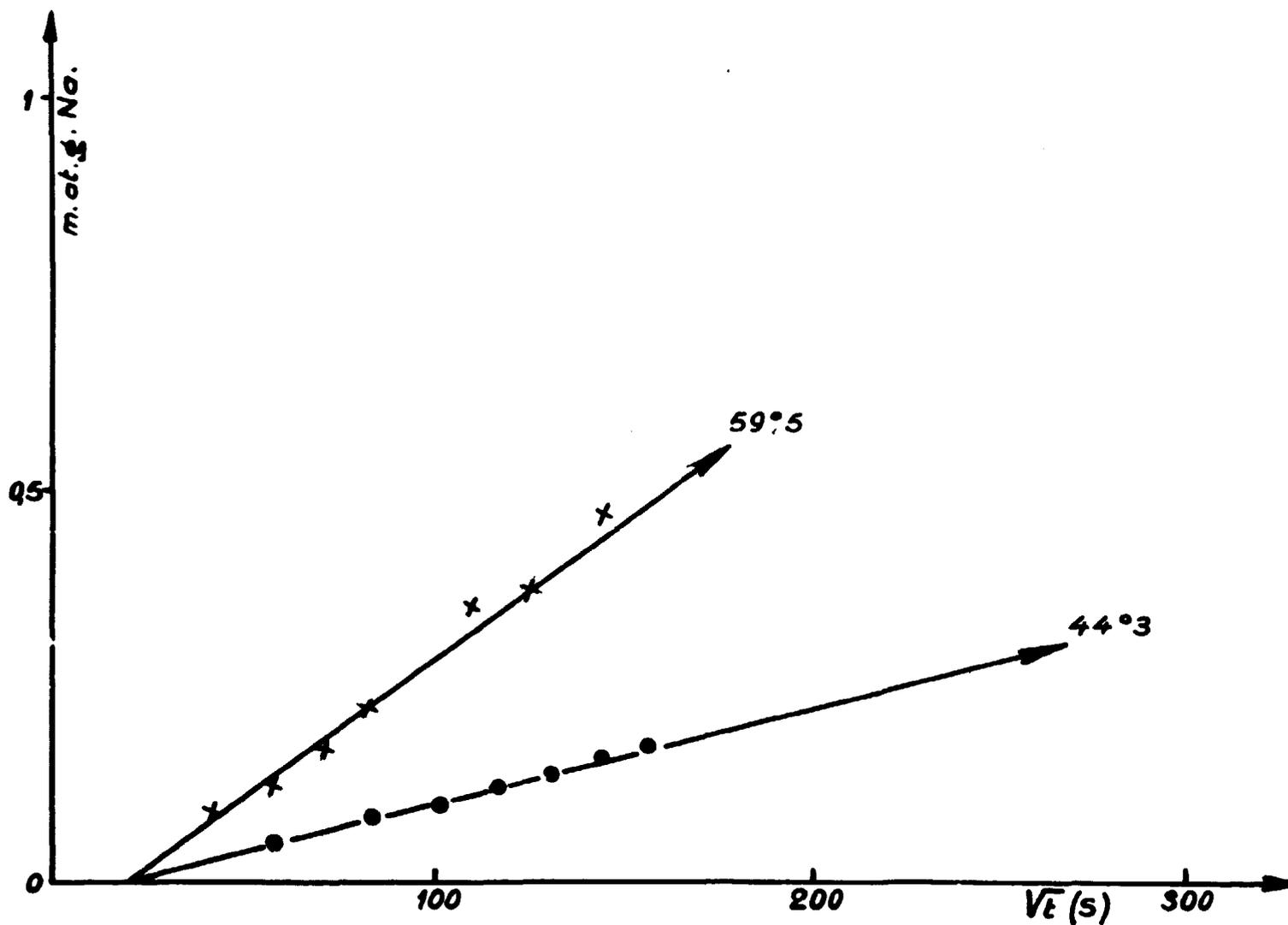
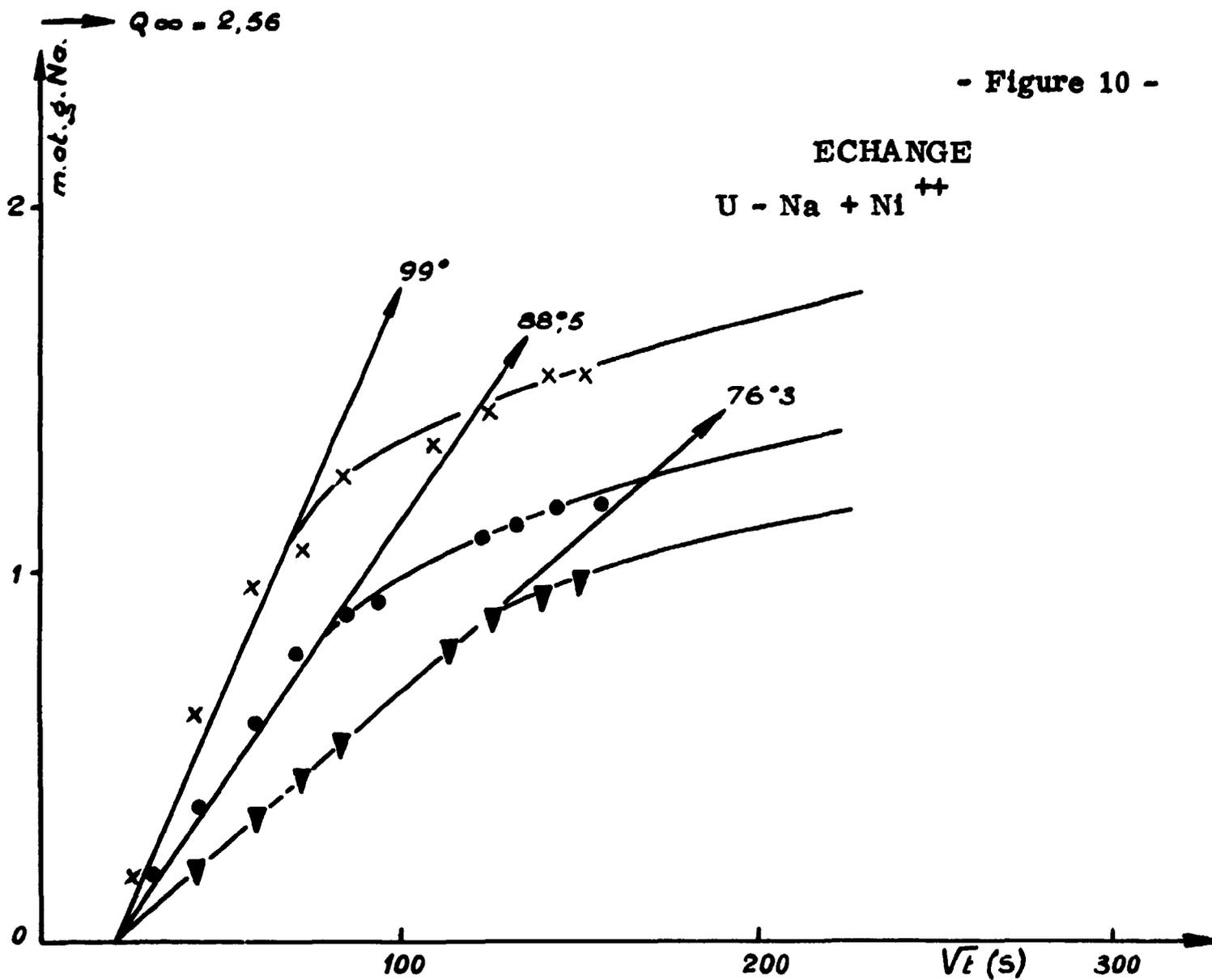
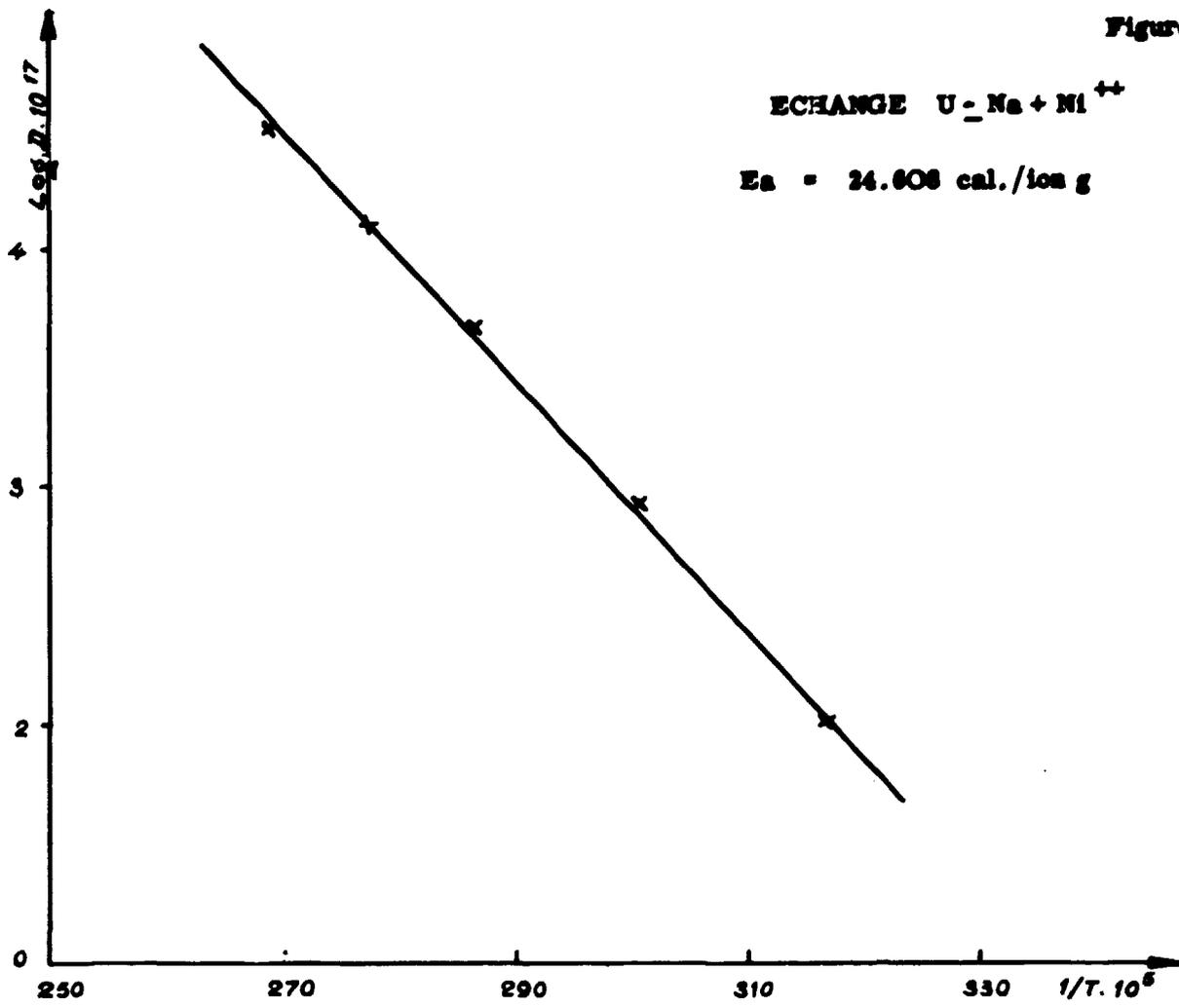
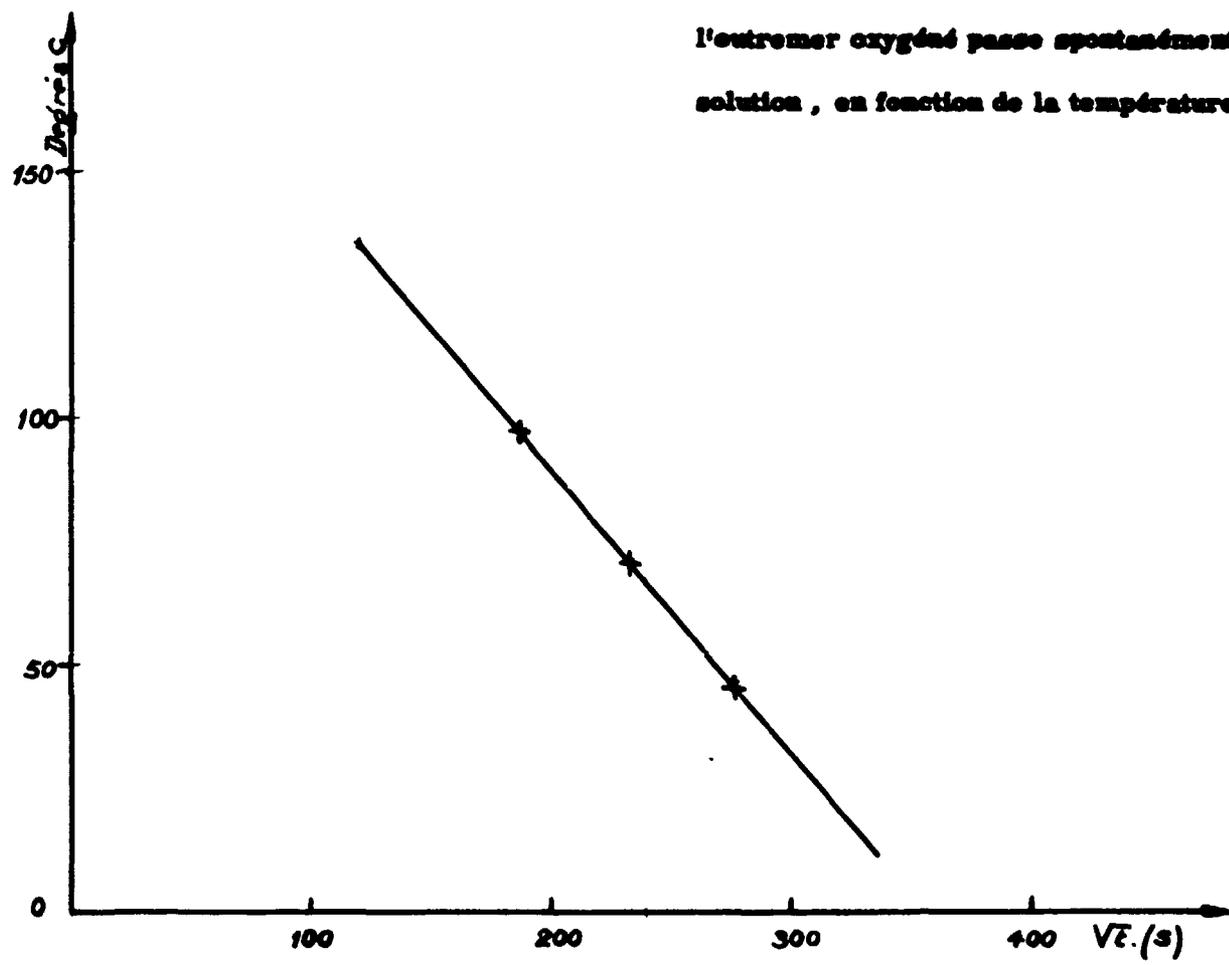


Figure 11

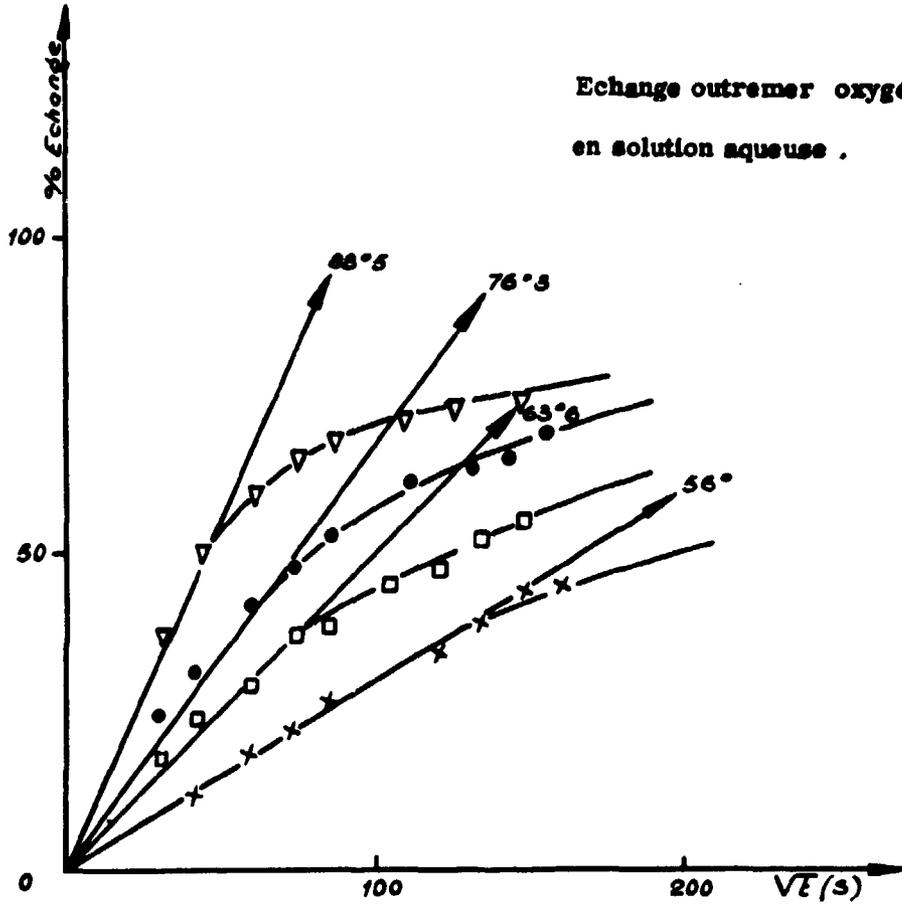


- Figure 12 -  
Temps nécessaire pour que 10 % du Na de  
l'extrémité oxygénée passe spontanément en  
solution, en fonction de la température.

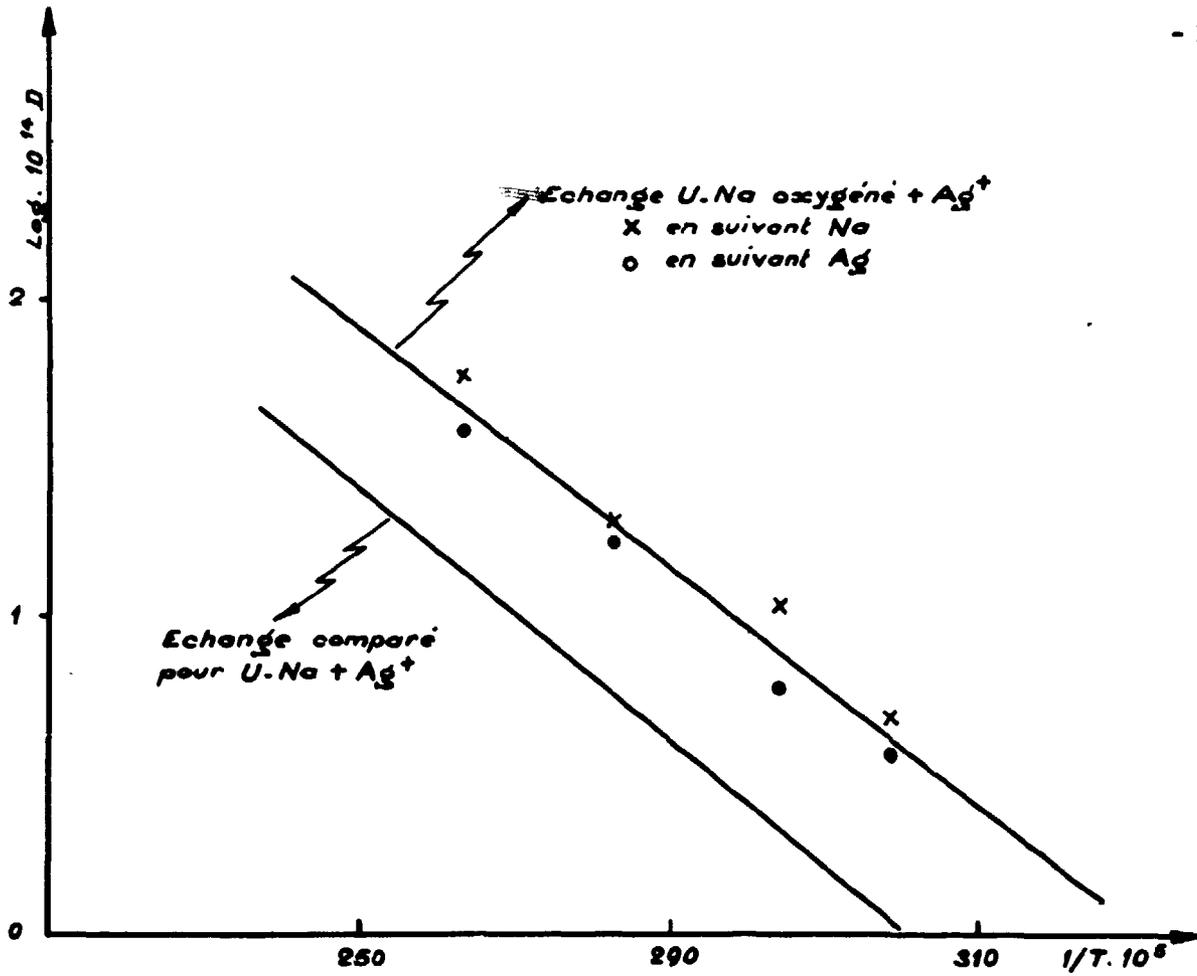


- Figure 13 -

Echange outremer oxygéné +  $Ag^+$   
en solution aqueuse .

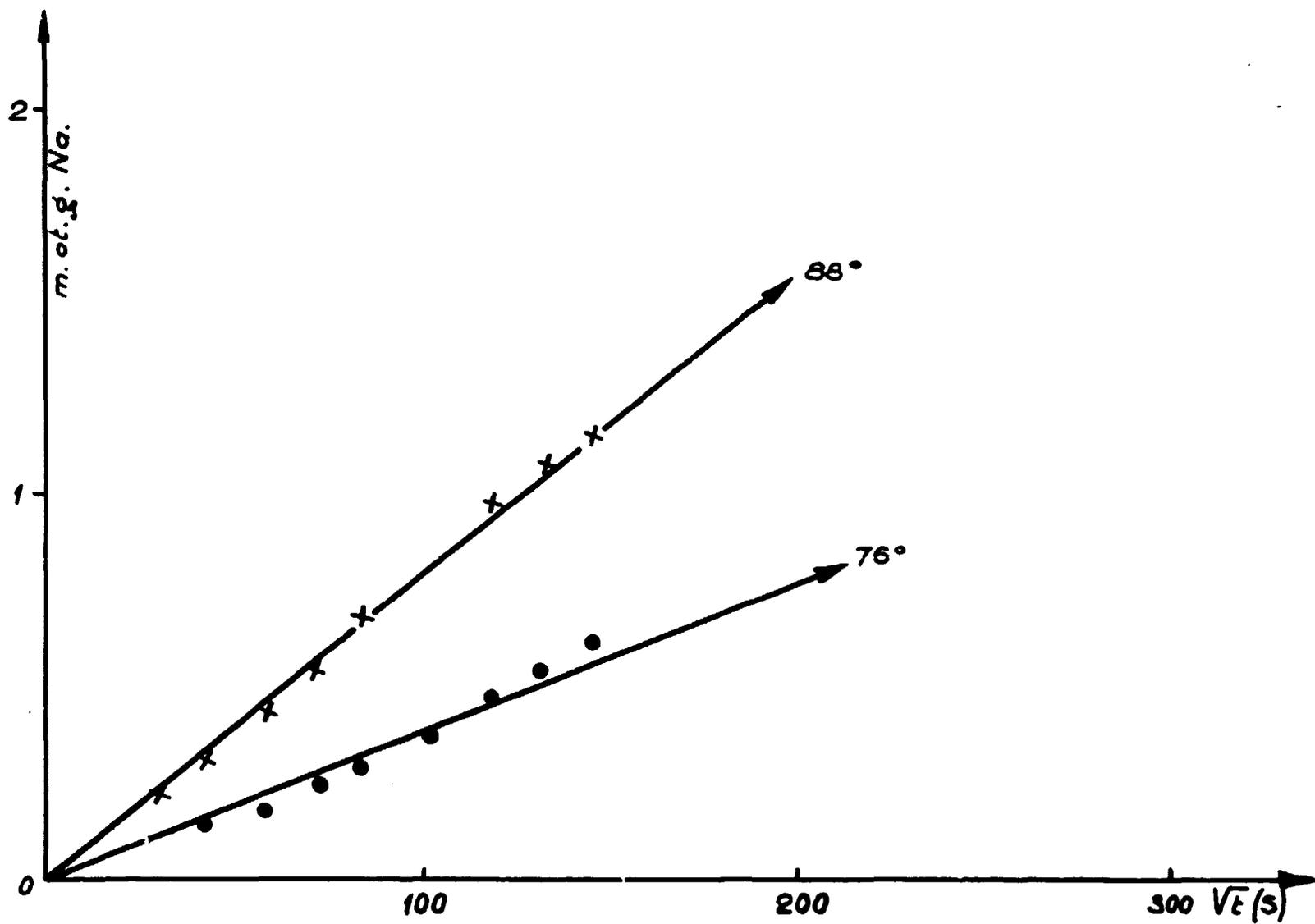
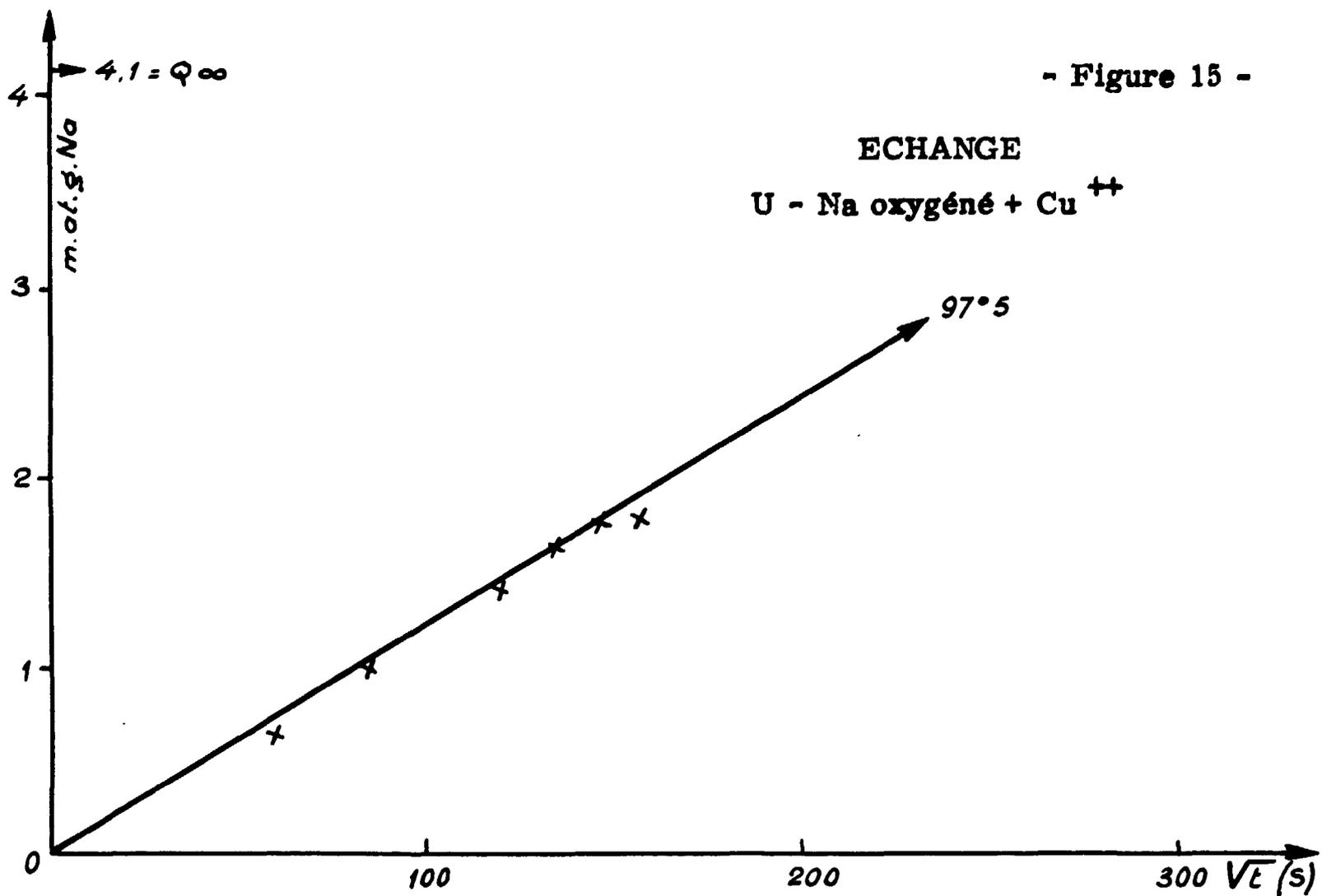


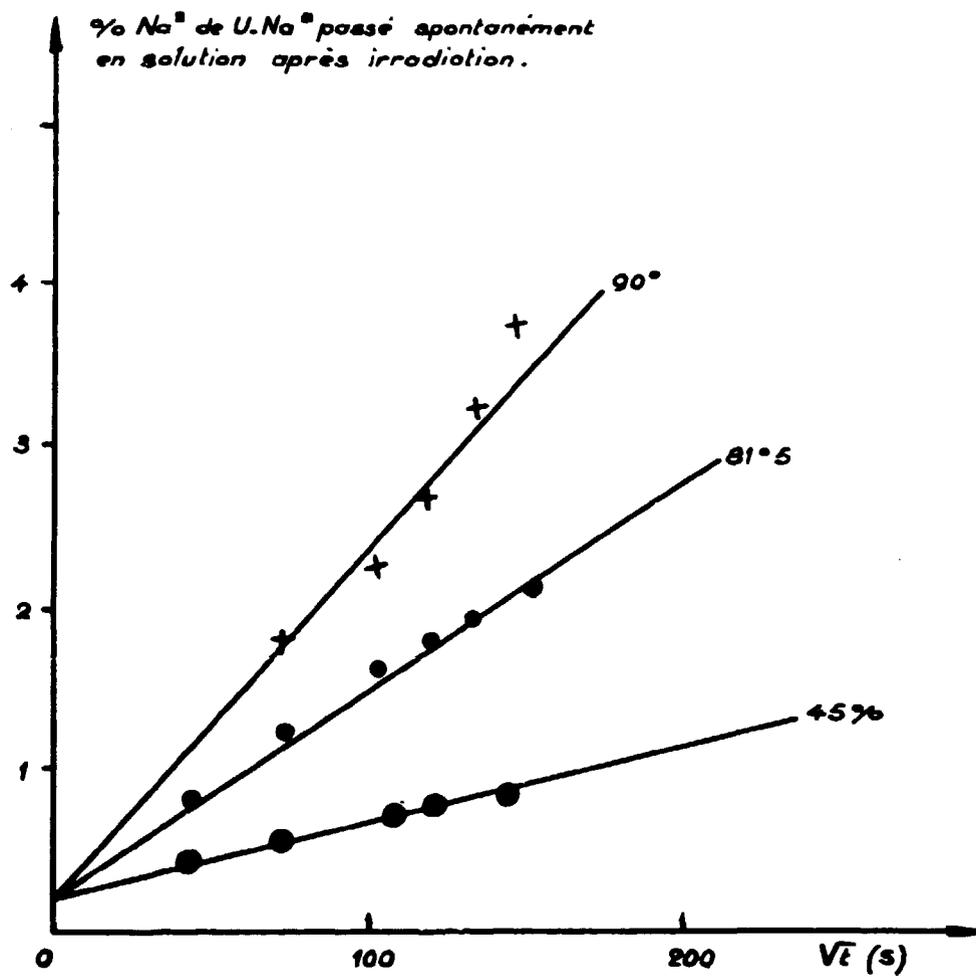
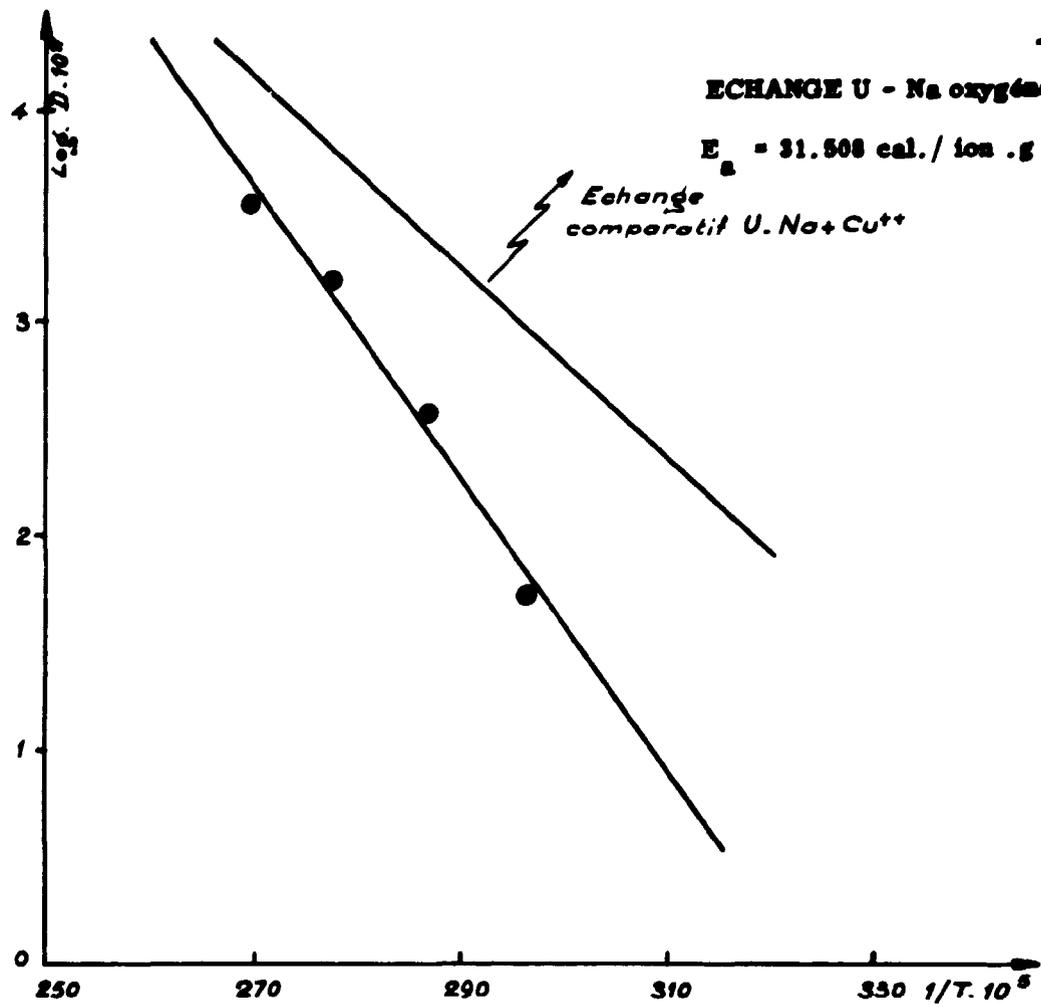
- Figure 14 -



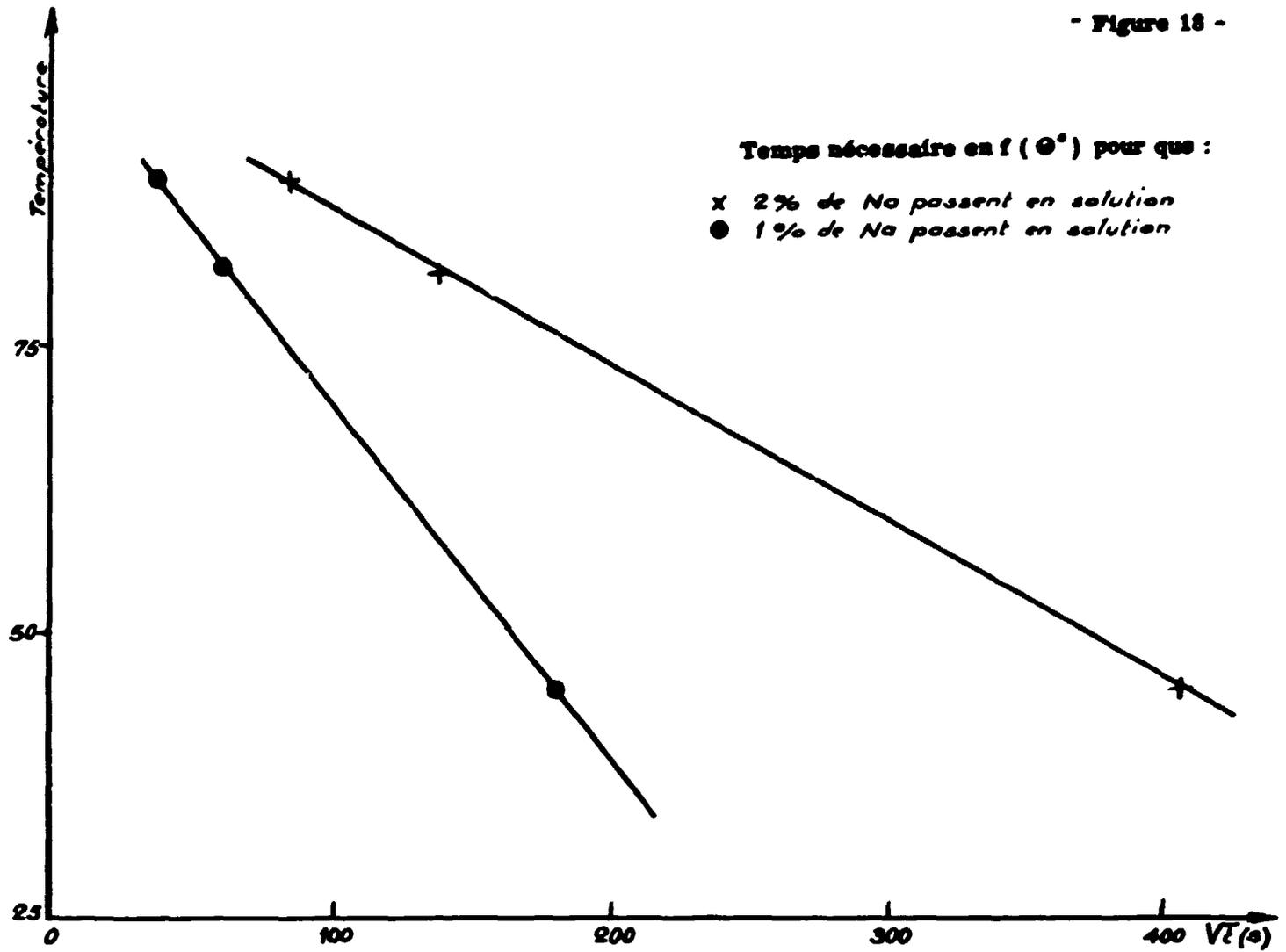
- Figure 15 -

ECHANGE  
U - Na oxygéné + Cu<sup>++</sup>

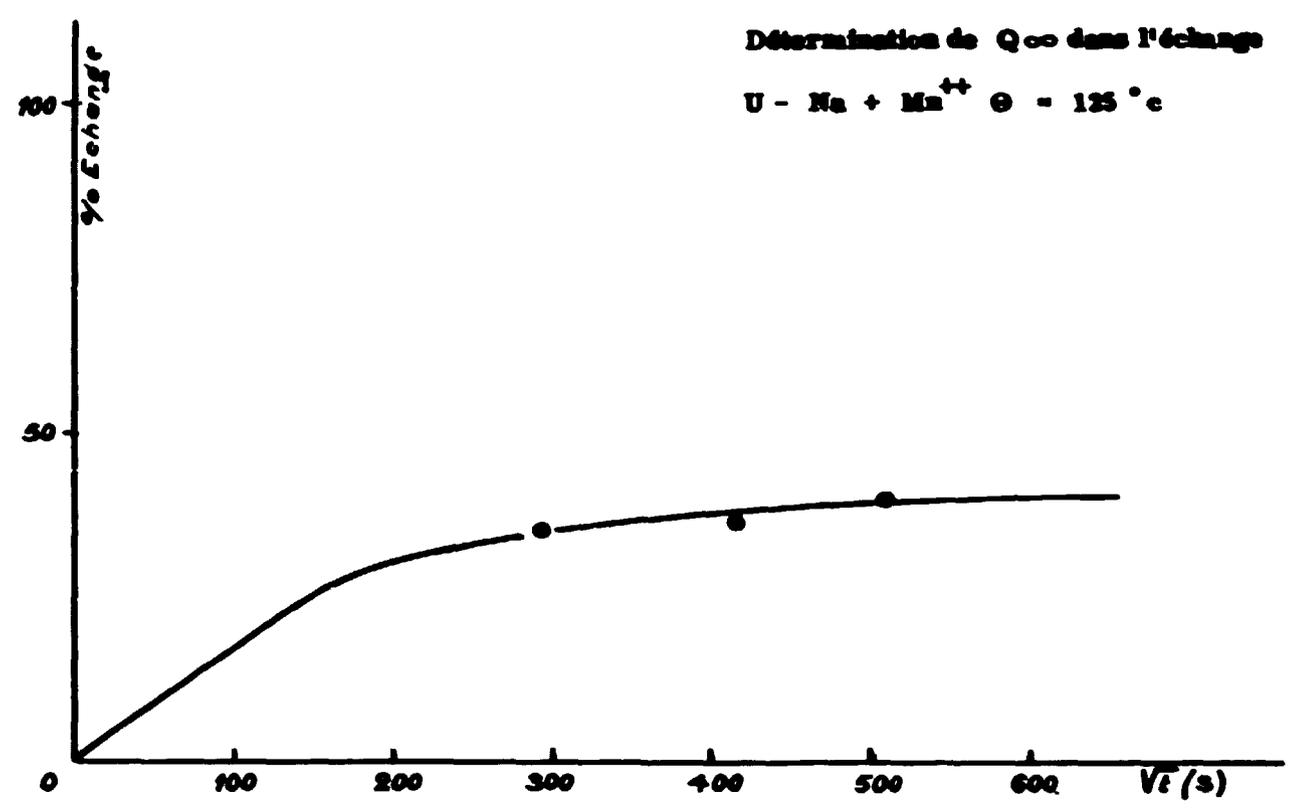




- Figure 18 -



- Figure 19 -



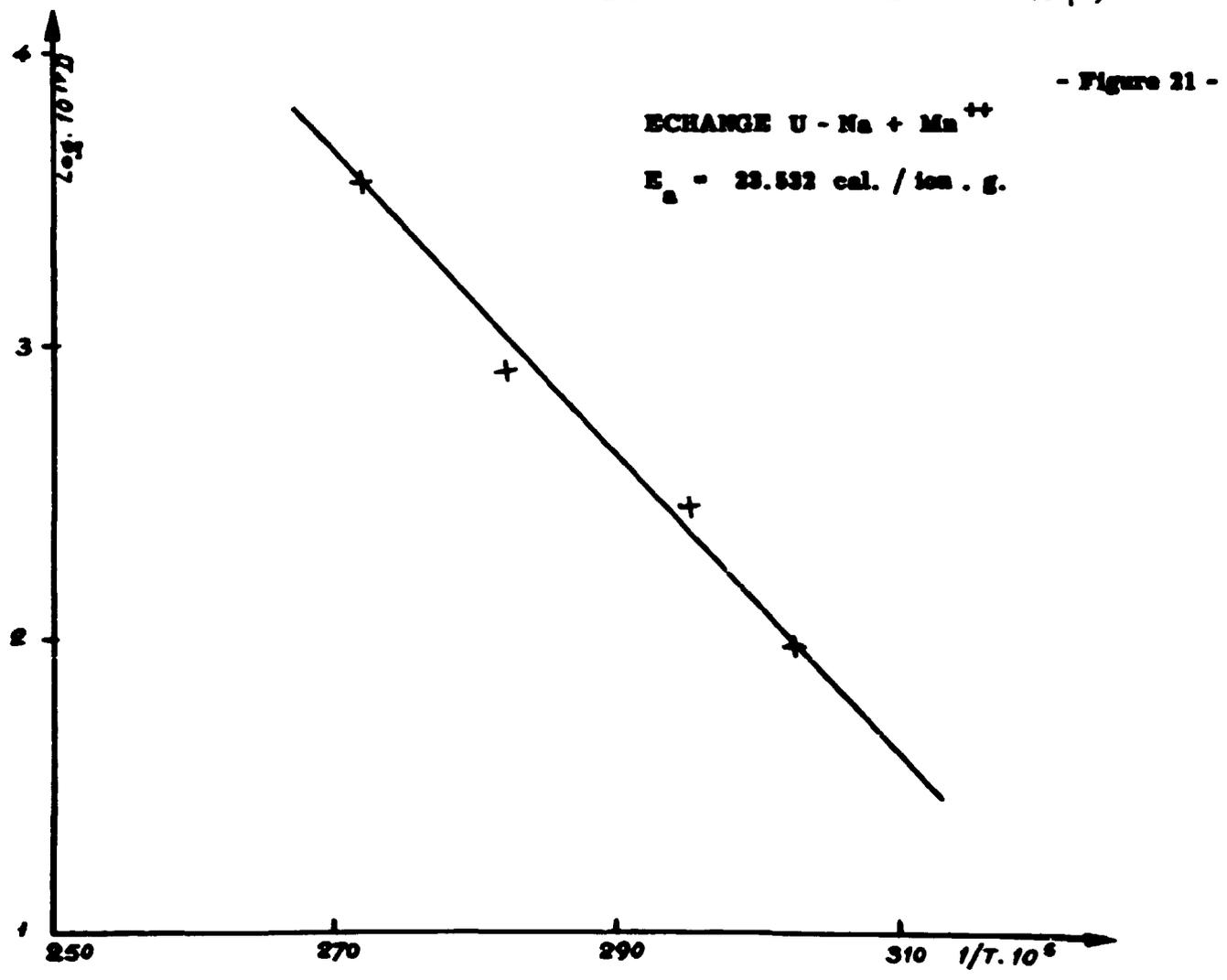
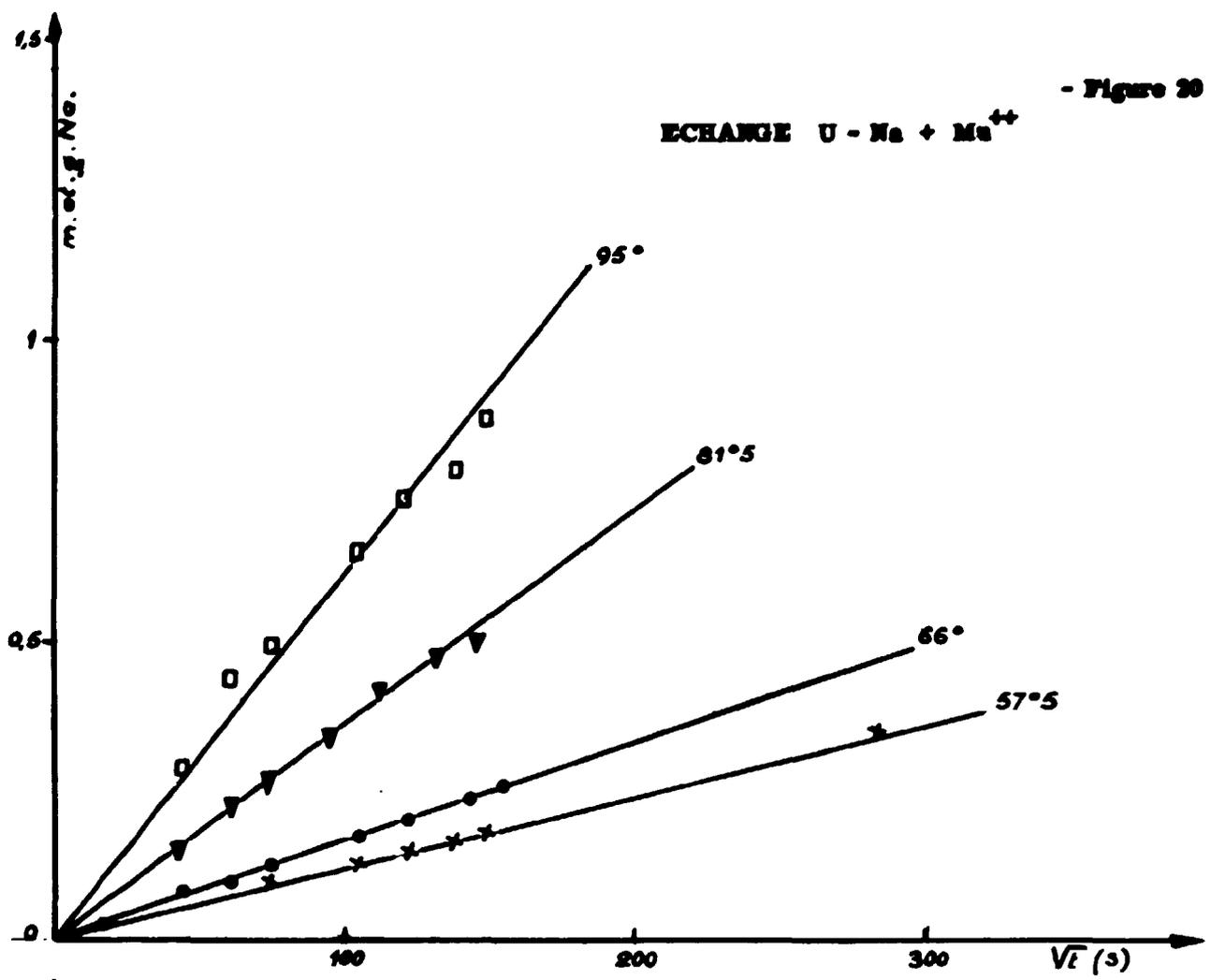
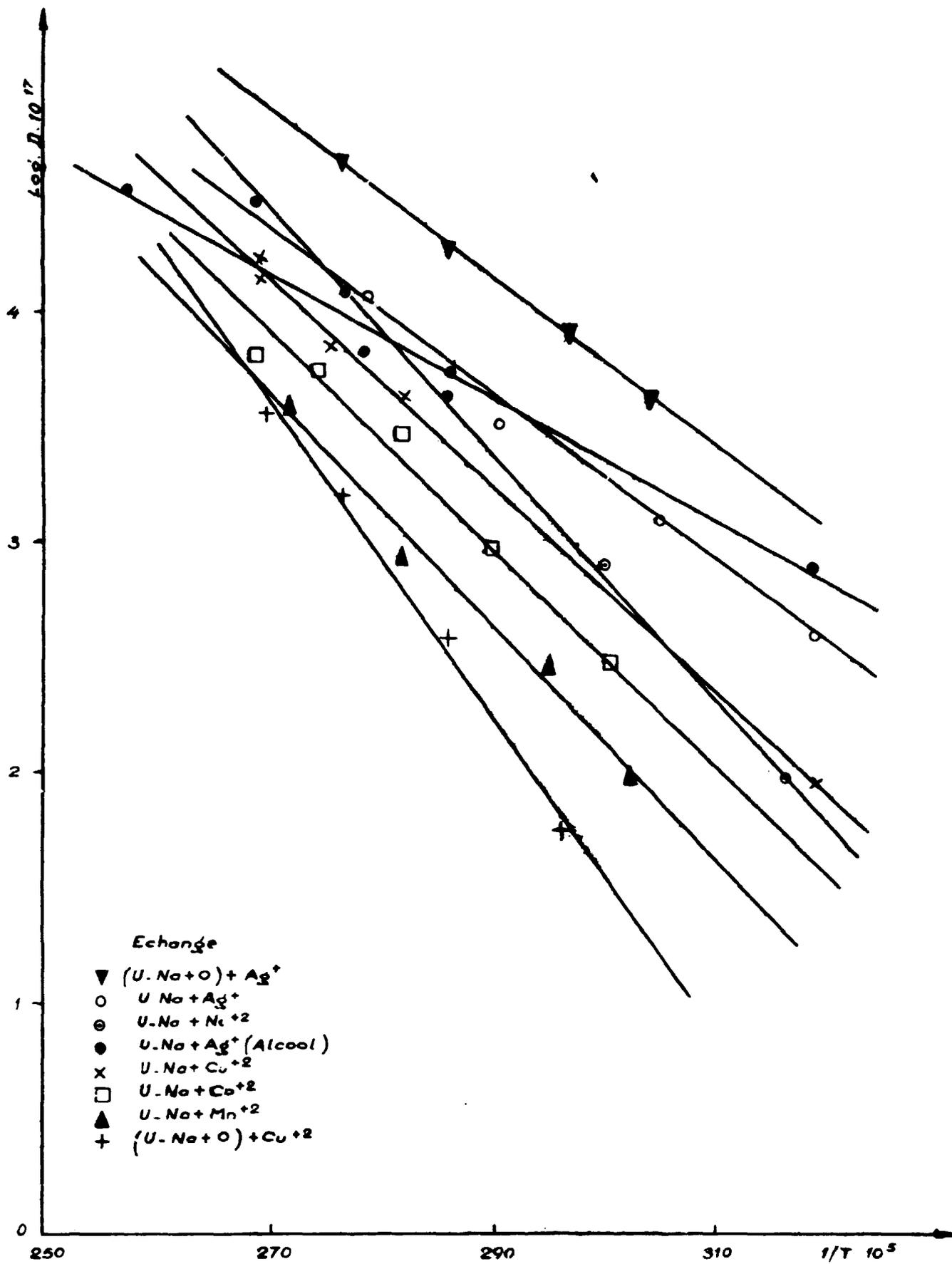
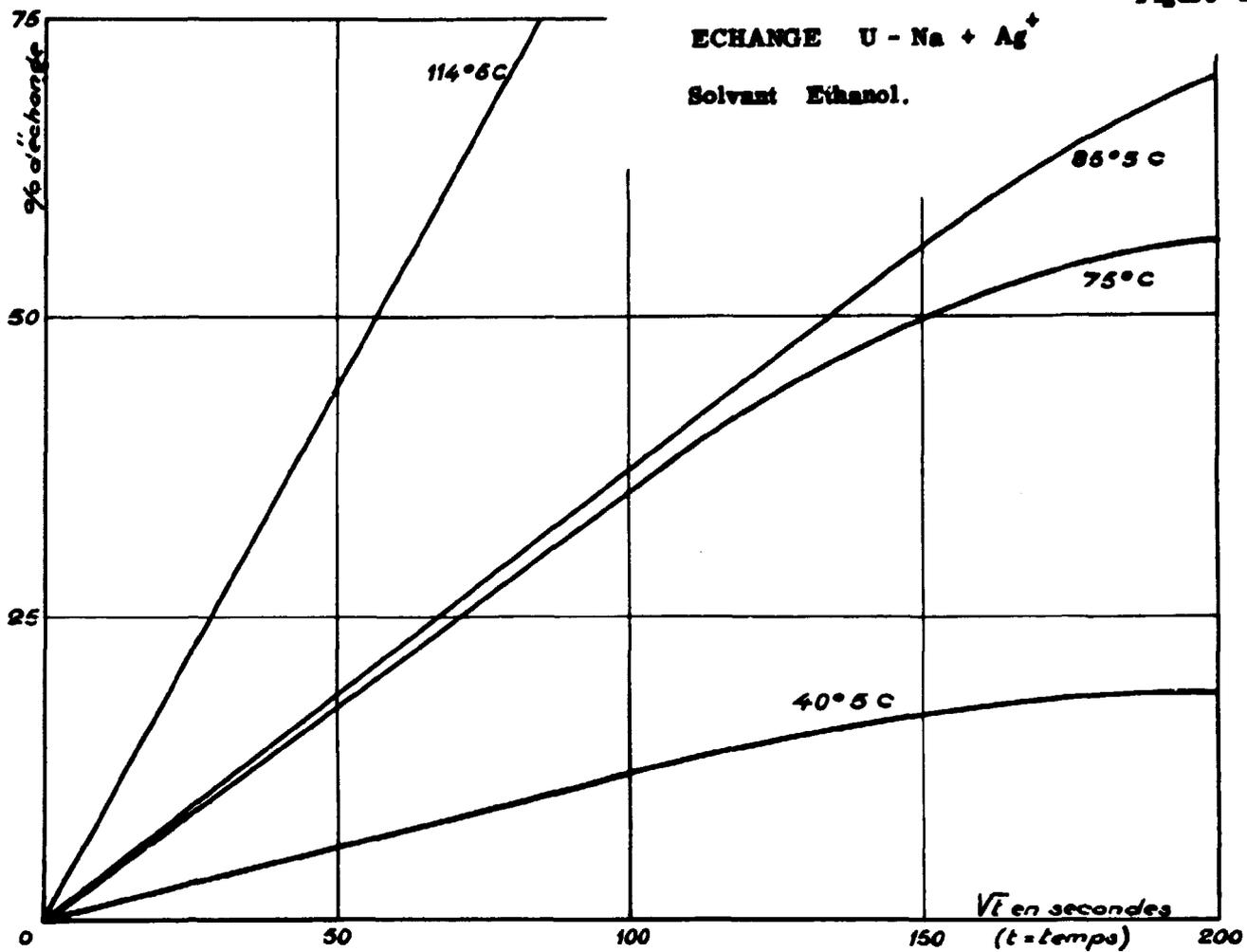


Figure 22

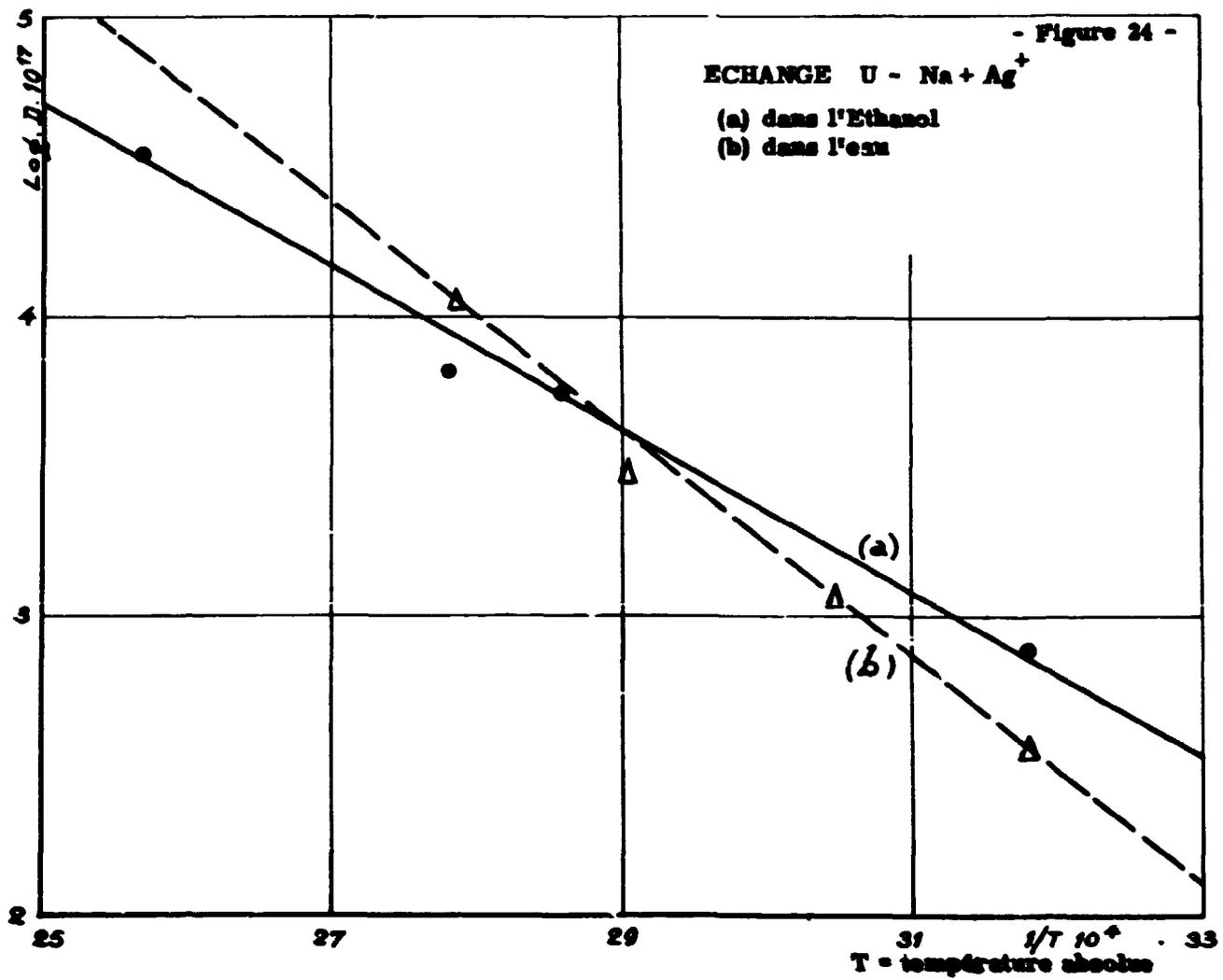


(U. Na + O) +  $\text{Ag}^{+2}$  U.1

- Figure 23. -



- Figure 24 -



**FIN**