Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 50 (1914-1915)
Heft: 184

Artikel: Étude de quelques silicates métalliques formés par voie humide
Autor: Pelet, L. / Parchet, L.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-269629

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Vol. 50 N° 184 1914

ÉTUDE DE QUELQUES SILICATES MÉTALLIQUES

FORMÉS PAR VOIE HUMIDE

par MM. L. PELET et L. PARCHET

L'étude des silicates métalliques formés par précipitation des solutions de silicate de sodium et des sels métalliques est très incomplète. De nombreux auteurs ont analysé les précipités formés par l'action du verre soluble sur un grand nombre de solutions salines, mais comme la composition de ces produits varie avec la proportion des réactifs en présence et leur concentration, il en résultait que chaque auteur obtenait à l'analyse des résultats différents et attribuait au produit analysé une composition qui dépendait toujours des conditions de préparation.

En 1908, Jordis[1] a étudié les conditions d'équilibre entre le verre soluble et le chlorure ferrique, il fit ressortir la variation de la composition du précipité obtenu en fonction de la durée de sa formation. Le même auteur a, en outre, montré que de tels précipités renferment constamment du sodium et du chlore provenant de l'adsorption des sels solubles de la solution par le précipité insoluble.

Dans la présente étude, nous avons cherché à établir

---

[1] *Zeitsch. für angew. Chemie.* Sept. 1908.

le sens de la variation de la composition du précipité de silicate en fonction de la quantité de réactifs en présence.

Dans une série d'essais à volume constant, nous avons, l'un des réactifs étant maintenu en quantité constante dans toute la série, fait varier progressivement la quantité de l'autre réactif.

Ces essais ont porté sur des mélanges de silicate de sodium avec l'un des sels suivants : alun ferrique ammoniacal, chlorure ferrique, sulfate de cuivre et nitrate de calcium.

Le mode opératoire était le suivant : les solutions de réactifs de titre déterminé, verre soluble et sels métalliques, diluées de façon convenable, étaient pour la même série ramenées à un volume égal. Le mélange, fréquemment agité, était laissé en réaction pendant huit jours, afin que l'équilibre soit établi. Les précipités étaient ensuite filtrés, puis traités, pour les essais de la même série, identiquement de la même façon. Séchage à l'air, puis à l'étuve à 100 et 150°.

Le résidu sec était ensuite analysé par les méthodes ordinaires de la chimie analytique ; la quantité de sel alcalin adsorbée n'a pas été déterminée.

Outre les difficultés inhérentes à l'analyse des silicates, grâce à la nature colloïdale du précipité. nous nous sommes heurté à une cause d'erreur possible dûe au fait que les filtrations et le séchage du précipité humide étaient d'autant plus lentes que le précipité était plus gélatineux.

1re série. **Silicate de sodium et alun ferrique ammoniacal.**

Nous nous sommes servi d'une solution de verre soluble renfermant 13.1 gr. SiO^2 et 16.5 gr. NaOH dans 100 cc. Comme sel ferrique, nous avons employé l'alun ferrique ammoniacal pur et cristallisé.

Volume de chaque essai 1000 cc. Verre soluble employé en quantité constante. SiO^2, 1.31 gr. Na OH 1.65 gr.

Alun ferrique exprimé en gr. Fe^2O^3	Poids du précipité total, séché à 100° gr.	Perte eau à 150° %	SiO^2 %	Fe^2O^3 %
1.76	5.83	4.83	21.50	—
1.92	5.37	6.74	15.75	49,34
2.08	5.00	6.71	12.73	—
2,24	4.87	11.48	10.21	51.40
2.40	4.67	11.99	9.12	53.87
2.56	4.66	10.98	8.17	54.49
2.72	4.66	10.39	7.56	55.65
2.88	4.83	10.88	6.76	56.66
3.04	4.77	7.48	6.33	—
3.20	4.76	6.40	6.37	—
3.36	4.71	4.72	5.92	—

Des mélanges contenant une proportion d'alun ferrique inférieure à ceux indiqués ci-dessus ne donnent aucun précipité.

Le deuxième mélange présentait une couleur jaune claire, tous les autres avaient une teinte plus foncée.

Si l'on considère la réaction :

$$Fe^2(SO^4)^3 + x\,SiO^2, 6\,NaOH = x\,SiO^2, 2\,Fe(OH)^3 + 3Na^2SO^4$$

il existe un point de neutralité qui, dans les conditions où nous avons opéré, correspond à une quantité d'alun ferrique exprimé par 1.10 gr. Fe^2O^3. Un tel mélange, qui est compris dans les termes de la série n'ayant pas donné de précipité, aurait dû présenter une réaction neutre au tournesol. Or la réaction, dans ce cas, était alcaline, la neutralité ne se produisant qu'au deuxième essai de la série donnant un précipité. Il parait exister, dans ce cas, comme dans d'autres déjà signalés, un phénomène d'adsorption de l'acide en solution par les micelles colloïdaux en suspension dans le liquide.

Si l'on cherche le rapport en SiO^2 et Fe^2O^3, la silice étant considérée comme constante, on obtient les résultats suivants :

Rapport entre SiO^2 et Fe^2O^3

SiO^2	Fe^2O^3
1	1.2
1	1.8
1	2.5
1	2.9
1	3.4
1	3.9
1	4.3
1	4.7

Si, d'autre part, on veut — comme certains auteurs l'ont fait — considérer chaque précipité comme un produit chimique défini, on trouve, du premier jusqu'au dernier, des formules qui sont comprises entre

$$2\,(SiO^2)\ 2.5\ Fe^2O^3 \text{ jusqu'à } 2\,(SiO^2)\ 20\ Fe^2O^3.$$

2me série. **Silicate de sodium et chlorure ferrique.**

Une nouvelle série a été préparée, dans laquelle toutes les conditions des essais précédents ont été maintenues, à l'exception de l'alun ferrique, qui a été remplacé par une quantité équivalente de chlorure ferrique. Même dans les mélanges les plus chargés en fer, aucun précipité n'a pu être constaté. Nous attribuons cette différence à l'action moins coagulante des ions Cl., remplaçant les ions SO^4, dont l'effet, à cet égard, est beaucoup plus puissant.

En opérant à une concentration plus forte : 1.965 gr. SiO^2 et 2.475 NaOH, au volume 1000 cc., nous n'avons obtenu des précipités que dans les derniers flacons de la série, c'est-à-dire ceux renfermant une proportion de Fe^2O^3 plus forte que les cinq derniers mélanges de la première série. Les résultats sont les suivants :

Chlorure ferrique Exprimé en gr. Fe^2O^3	Volume apparent cc.	H^2O %	SiO^2 %	Fe^2O^3 %
2.762	30	6.38	10.82	40.32
2.925	65	9.23	7.80	44.29
3.087	95	10.71	6.21	44.97
3.250	165	11.25	4.53	48.18
4.062	265	12.83	4.02	50.36
4.875	275	13.09	3.77	56.94

Dans les tableaux ci-dessus, le pour cent H^2O exprime la quantité d'eau contenue dans le précipité séché à 100° après dessication à 150°. Nous rappelons ce que nous avons dit précédemment, que la dessication d'une masse colloïdale est très lente et dépend de la nature de la masse et de son épaisseur. Il est donc très possible, vu ces difficultés opératoires que l'on ne peut éviter, que les dosages d'eau ne présentent pas la précision la plus rigoureuse. Nous rappelons, en outre, ce que nous avons indiqué précédemment, que nous n'avons pas dosé le sel alcalin (chlorure de sodium ou sulfate de sodium) entraîné par le silicate colloïdal qui serait ici représenté par la différence entre 100 % et la somme des substances dosées.

La deuxième colonne (volume apparent) donne un renseignement important, sinon intéressant. La quantité de substance précipitée ne varie d'un mélange à l'autre que dans de faibles limites; il n'en est pas de même pour le volume apparent du précipité, c'est-à-dire l'espace que paraît occuper le dépôt au fond du cylindre où il se rassemble. On voit qu'il existe des différences considérables: dans l'un des cas, le précipité se rassemble facilement, et, généralement, sa filtration est aussi rapide; dans d'autres, au contraire, il est extrêmement volumineux, léger, et la filtration en est difficile.

3me série. **Silicate de sodium et sulfate de cuivre.**

Silicate de sodium en proportion constante, chaque mélange de la série contient 1.31 gr. SiO^2 et 1.65 gr. NaOH. Le volume de chaque série est de 1000 cc.

Cu SO^4 gr.	Volume apparent cc.	Poids du précipité séché à l'air, gr.	H^2O %	Si O^2 %	Cu O %
0.795	10	1.3843	11.29	—	—
0.954	20	1.2169	13.18	57.58	9.59
1.113	30	—	12.63	59.84	8.44
1.272	60	2.382	13.19	52.92	9.63
1.431	80	2.308	14.50	58.04	11.58
1.59	85	2.087	16.61	57.79	9.90
1.908	110	3.152	19.48	50.35	9.77
2.226	180	—	—	—	—
3.279	470	7.211	17.05	48.12	16.86
3.498	460	7.332	13.83	48.01	17.32
3.657	490	7.185	17.92	46.06	17.88
3.816	495	7.404	16.54	45.29	18.24
3.975	455	7.291	17.90	—	18.42
4.452	440	7.634	14.81	41.44	18.48
4.770	410	7.867	11.77	—	18.52
5.565	400	8.319	—	40.12	19.69
6.360	430	7.889	—	—	21.01
12.72	360	9.548	—	39.83	21.93

Les précipités sont colorés en vert-bleu, les premiers de la série ne renfermant pas d'excès de sulfate de cuivre se déposent rapidement, paraissent denses et filtrent lentement.

La réaction neutre au tournesol ne se produit pas au point où il y a exactement quantités équivalentes de NaOH et SO^4, mais, comme dans les séries précédentes, il y a déplacement du point neutre par adsorption de soude caustique.

4me série.

Nous avons, dans une nouvelle série, repris l'un de ces mélanges contenant 3.498 gr. $CuSO^4$ et, naturellement, la même proportion de verre soluble 1.31 gr. SiO^2 et 1.65 gr. NaOH, mais nous avons fait varier la concentration en opérant les mélanges à des volumes compris entre 300 cm^3 et 2500 cm. Les résultats obtenus sont les suivants :

Volume des solutions cm^3	Volume apparent des précipités cm^3	Poids des précipités gr.	H^2O %	SiO^2 %	Cu O %
350	210	12.50	20.96	50.69	4.30
400	210	12.11	20.91	50.35	7.24
450	210	9.22	20.34	50.75	10.98
500	210	7.51	20.08	50.91	18.90
600	220	5.22	20.08	53.82	12.00
700	200	4.39	18.14	54.28	11.42
800	160	3.55	18.75	54.12	11.40
900	130	3.09	I9.50	53.95	11.30
1000	110	2.65	17.96	49.62	10.78
1500	20	1.92	17.12	48.04	10.25
2000	15	1.00	16.84	45.53	8.73
2500	10	0.66	16.32	44.46	8.16

Bien que cette série ait été entreprise dans les mêmes conditions que la précédente, on constate qu'elle diffère assez sensiblement du mélange correspondant aux mêmes teneurs en réactif. Il est assez difficile, pour le moment, d'expliquer la cause de ces différences. Ce que nous pouvons affirmer, c'est que l'eau exerce une action dissolvante sur le précipité, aux dilutions maxima, correspond le précipité le plus faible. La teneur des constituants varie aussi d'un précipité à l'autre.

5me série. **Silicate de sodium et nitrate de calcium.**

Volume total de chaque mélange 1000 cc. Quantité de verre soluble constante, soit : 1.31 gr. SiO^2 et 1.65 gr. NaOH, mêmes conditions que précédemment.

Les résultats sont les suivants :

$Ca\,N^2O^6$	Volume apparent cc	Poids du précipité séché à l'air gr.	H^2O %	SiO^2 %	CaO %
1.476	120	1.77	14.46	62.36	10.10
1.64	160	2.22	13.34	61.54	10.77
2.05	200	3.05	13.97	60.70	11.08
2.132	310	3.66	12.17	60.73	11.20
2.214	270	3.82	13.65	60.89	11.70
2.296	270	4.05	11.88	59.47	12.07
2.466	300	4.26	11.13	59.08	12.84
2.624	320	4.47	10.74	58.93	12.94
2.87	330	5.09	10.22	58.74	13.49
3.28	370	5.64	9.81	57.89	13.88
4.10	480	6.25	9.36	55.54	14.52

De cette étude préliminaire, nous pouvons énoncer les conclusions suivantes :

Les précipités formés par le silicate de sodium et les sels métalliques solubles que nous avons choisis, présentent une composition constamment variable. Le silicate insoluble ainsi obtenu est constamment hydraté, il ne peut être considéré comme un individu chimique défini.

D'une manière générale, lorsque la quantité de sel métallique augmente dans le mélange, le précipité renferme davantage d'oxyde métallique, tandis que la proportion de silice diminue.

Si dans une même série, on fait le rapport de la quantité d'oxyde métallique à la quantité de silice prise comme unité, nous pouvons nous demander si le rapport obtenu exprimant la variation de l'oxyde métallique est fonction de la valeur $x = \beta c^m$ caractéristique de l'adsorption.

Les difficultés que nous avons rencontrées dans la dessication de ces précipités colloïdaux ne permet pas de

trancher ce point d'une façon précise ; toutefois, nous devons remarquer que la variation de la proportion d'oxyde métallique, par rapport à la silice constante, peut être représentée graphiquement par une courbe qui présente l'allure générale de la courbe d'adsorption.

L'eau joue un rôle prépondérant dans la composition de ces silicates insolubles préparés par voie humide ; et il ressort, d'une façon nette, de ces recherches que l'eau exerce une action solubilisante faisant passer en solution colloïdale l'un ou l'autre des constituants ou les deux à la fois.

Bien que dans l'état actuel de nos connaissances, il ne soit pas possible d'apporter une interprétation définitive à la question si compliquée des silicates formés par voie humide nous pouvons sans aucun doute considérer ces produits comme faisant partie des combinaisons d'adsorption (précipitation mutuelle de colloïdes de signes opposés, teintures, etc.)

Le terme combinaison d'adsorption, employé couramment depuis quelques années, n'est, en lui-même, pas défini ; et, jusqu'à ce jour, on n'a guère cherché à expliquer la constitution de ces composés.

Nous pensons, tout au moins, à titre d'hypothése provisoire destinée à orienter des recherches subséquentes, que l'on peut définir la combinaison d'adsorption comme un composé résultant de l'union de deux groupements possédant une très faible affinité l'un pour l'autre.

Il est possible de concevoir le cas où les deux constituants s'unissent en proportions constantes et correspondraient à un composé chimique défini. Ce cas peut se rencontrer lorsque le composé d'adsorption se forme au sein d'un liquide non dissociant (cfr. Fichter, combinaison du chlorure d'étain soie et de l'alanine).

Au contraire, lorsque le composé d'adsorption se forme

au sein d'un liquide très dissociant, il subit un phénomène d'hydrolyse par lequel l'un ou l'autre des constituants repasse partiellement en solution. La dissociation serait proportionnelle à la quantité d'eau en présence (concentration) et serait exprimée algébriquement par la fonction $x = \beta c^m$ caractéristique de l'adsorption.

Cette hypothèse donnerait ainsi une interprétation possible des combinaisons tinctorielles dont nous avons étudié précédemment les caractères physiques.

Septembre 1914.