

PUBLICATIONS DE L'INSTITUT NATIONAL  
POUR L'ÉTUDE AGRONOMIQUE DU CONGO BELGE  
(INÉAC)

Étude physico-chimique  
des surfaces des argiles

*Les combinaisons de la kaolinite  
avec les oxydes du fer trivalent*

PAR

**J.-J. FRIPIAT**

Docteur en Sciences chimiques  
Assistant à la Division d'Agrologie  
de l'INÉAC  
Maître de Conférences  
à l'Université de Louvain

**M.-C. GASTUCHE**

Licenciée  
en Sciences chimiques  
Assistante à la Division d'Agrologie  
de l'INÉAC

ET

---

SÉRIE SCIENTIFIQUE N° 54  
1952

---

---

PRIX : 50 Fr.

---



**Institut National pour l'Étude Agronomique du Congo Belge**  
**I. N. É. A. C.**

(A. R. du 22-12-33 et du 21-12-39).

L'INÉAC, créé pour promouvoir le développement scientifique de l'agriculture au Congo belge, exerce les attributions suivantes :

1. Administration de Stations de recherches dont la gestion lui est confiée par le Ministère des Colonies.
2. Organisation de missions d'études agronomiques et formation d'experts et de spécialistes.
3. Études, recherches, expérimentation et, en général, tous travaux quelconques se rapportant à son objet.

**Administration :**

**A. COMMISSION.**

*Président :*

**M. GODDING, R.**, ancien Ministre des Colonies.

*Vice-Président :*

**M. JURION, F.**, Directeur général de l'INÉAC.

*Secrétaire :*

**M. LEBRUN, J.**, Secrétaire général de l'INÉAC.

*Membres :*

**MM. BOUILLENNE, R.**, Membre de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique;

**BRIEN, P.**, Membre de l'Institut Royal Colonial Belge;

**DEBAUCHE, H.**, Professeur à l'Institut Agronomique de Louvain;

**DE WILDE, L.**, Professeur à l'Institut Agronomique de l'État, à Gand;

**DUBOIS, A.**, Directeur de l'Institut de Médecine Tropicale « Prince Léopold », à Anvers;

**DUMON, A.**, Professeur à l'Institut Agronomique de Louvain;

**GEURDEN, L.**, Professeur à l'École de Médecine Vétérinaire de l'État, à Gand;

**GILLIEAUX, P.**, Membre du Comité Cotonnier Congolais;

**GUILLAUME, A.**, Secrétaire général du Comité Spécial du Katanga;

**HARROY, J.-P.**, Secrétaire général de l'Institut pour la Recherche Scientifique en Afrique Centrale;

**HELBIG DE BALZAC, L.**, Président du Comité National du Kivu;

**HENRARD, J.**, Directeur du Service de l'Agriculture, des Forêts, de l'Élevage et de la Colonisation, au Ministère des Colonies;

**HOMÈS, M.**, Professeur à l'Université de Bruxelles;

**LAUDE, N.**, Directeur de l'Institut Universitaire des Territoires d'Outre-Mer, à Anvers;

**MAYNÉ, R.**, Professeur à l'Institut Agronomique de l'État, à Gembloux;

**OPSOMER, J.**, Professeur à l'Institut Agronomique de Louvain;

**PEETERS, G.**, Professeur à l'Université de Gand;

**PONCELET, L.**, Météorologiste à l'Institut Royal Météorologique d'Uccle;

**ROBYNS, W.**, Membre de l'Académie Royale Flamande des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique;

**SCHOENAERS, F.**, Professeur à l'École de Médecine Vétérinaire de l'État, à Cureghem;



**ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE  
DES SURFACES DES ARGILES**





PUBLICATIONS DE L'INSTITUT NATIONAL  
POUR L'ÉTUDE AGRONOMIQUE DU CONGO BELGE  
(INÉAC)

Étude physico-chimique  
des surfaces des argiles

*Les combinaisons de la kaolinite  
avec les oxydes du fer trivalent*

PAR

**J.-J. FRIPIAT**

Docteur en Sciences chimiques  
Assistant à la Division d'Agrologie  
de l'INÉAC  
Maître de Conférences  
à l'Université de Louvain

**M.-C. GASTUCHE**

Licencié  
en Sciences chimiques  
Assistant à la Division d'Agrologie  
de l'INÉAC

ET

SÉRIE SCIENTIFIQUE N° 54

1952





## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION . . . . .	7
I. MATÉRIEL EXPÉRIMENTAL . . . . .	11
II. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS . . . . .	13
III. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES . . . . .	19
A. Adsorption physique de l'azote à basse température sur les kaolinites. Généralités . . . . .	19
B. Méthode basée sur la rétention de l'éthylène-glycol . . . . .	25
C. Examen au microscope électronique et spectres de dif- fraction électronique. . . . .	27
IV. MODIFICATIONS APPORTÉES AUX SURFACES DES KAOLINITES NATU- RELLES LORS DE LA DÉFERRIFICATION . . . . .	28
A. Mécanisme de déferrification par voie acide . . . . .	30
B. Processus accompagnant la déferrification en milieu neutre. . . . .	35
C. Comparaison des résultats obtenus pour les échantillons préparés par les deux méthodes de déferrification . . . . .	39
V. ÉTUDE DES COMPLEXES SYNTHÉTIQUES KAOLINITE-OXYDE DE FER . . . . .	41
A. Complexes préparés aux dépens de la kaolinite complète- ment déferrifiée en milieu neutre. . . . .	41
B. Complexes préparés aux dépens de la kaolinite complètement déferrifiée en milieu acide. . . . .	45
C. Complexes préparés aux dépens de la kaolinite d'Hawthorn. . . . .	47
D. Comparaison des résultats obtenus . . . . .	49
E. Données fournies par la diffraction d'électrons . . . . .	51
VI. DISCUSSION DES RÉSULTATS . . . . .	53
CONCLUSIONS . . . . .	57
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	59
PHOTOGRAPHIES . . . . .	<i>in fine</i>



## INTRODUCTION

Notre étude est consacrée à certaines propriétés de surface présentées par les complexes kaolinite-oxyde de fer. On sait que les argiles des sols sont fréquemment enrobées dans une pellicule d'oxyde de fer, dénommé « oxyde de fer libre » pour le distinguer, lors de l'établissement de la formule de structure, du fer présent en position octaédrique, intérieure au réseau cristallin de l'argile.

Les expériences décrites ici ne concernent que des argiles du groupe de la kaolinite, dont la structure est bien connue et dont la formule est développée à la figure 1.

La forme microcristalline « idéale » de la kaolinite, telle qu'elle est révélée au microscope électronique, est pseudo-hexagonale. Ces pseudo-hexagones sont formés d'un certain nombre de feuillets étroitement accolés (distance  $\approx 2,8$  Å), entre lesquels l'hydratation est impossible.

Peut-on considérer ces « paquets de feuillets » comme des microcristaux « ultimes » ? Dans quelle proportion sont-ils attaqués par des réactifs chimiques de faible force ? Les réponses varient selon les auteurs. Les expériences menées par S. HENIN et S. CALLIÈRE prouvent la labilité prononcée de l'édifice structural de certaines argiles. Parmi celles-ci, la kaolinite apparaît toutefois comme une des plus résistantes.

Quoi qu'il en soit, les oxydes de fer « libres » sont fixés sur les surfaces externes de ces paquets de feuillets, c'est-à-dire sur les surfaces OH (hydroxyliques) ou sur les surfaces O (oxygène), respectivement dans les plans supérieurs et inférieurs, ou sur les surfaces latérales, fort probablement hydroxyliques également.

Il ne faut pas perdre de vue que, dans les sols, les oxydes de fer peuvent se déposer sur des surfaces autres que celles des argiles ; les sables et les limons sont susceptibles d'en fixer mais la disproportion entre la surface offerte par ces constituants grossiers et celle développée



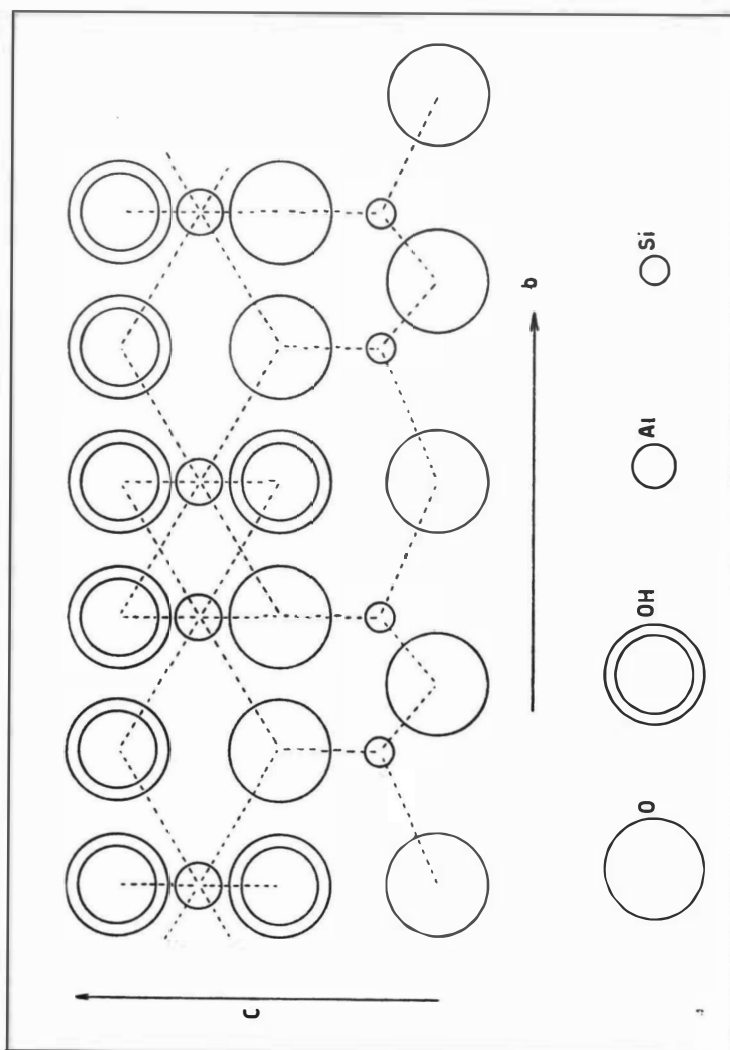


FIGURE 1. — Feuille de la kaolinite.

N. B. En réalité l'axe C forme un angle de  $91,8^\circ$  avec l'axe b

## INTRODUCTION

par les argiles (le rapport est de l'ordre de 1 à 100) indique clairement l'ordre d'importance des phénomènes.

Par contre, dans certains cas encore mal connus, les oxydes de fer peuvent précipiter en quelque sorte sur eux-mêmes et former des particules de dimension variable.

A l'une extrémité de l'échelle on a affaire à des micelles appartenant au domaine colloïdal, à l'autre, à des concrétions de plusieurs centimètres de diamètre.

Lorsque la disproportion des dimensions est considérable, il est aisé de se rendre compte si l'argile est en *mélange* avec des particules d'oxyde de fer; dans le cas contraire, il est beaucoup plus difficile d'établir si l'oxyde recouvre l'argile ou s'il forme un mélange avec cette argile.

En d'autres termes, le problème initial revient à déterminer si le paquet de feuillettes kaoliniques et l'oxyde de fer constituent une seule unité structurale ou des entités distinctes. Notre exposé prouvera de façon quasi certaine que, dans les cas étudiés par nous, l'oxyde faisait corps avec la surface kaolinique.

Seul, ce genre de combinaison a été examiné ici. Nous n'avons envisagé que les phénomènes qui se produisent lorsqu'on enlève progressivement les oxydes de fer fixés à la surface d'une argile kaolinique, ou lorsqu'on fixe sur une surface kaolinique pure des oxydes de fer d'espèces différentes.

Les mesures effectuées relèvent des techniques suivantes :

1<sup>o</sup> Mesure de la surface externe par la méthode d'adsorption physique d'un gaz (azote) à basse température : les résultats sont le plus souvent calculés par la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER, et parfois suivant celle d'HARKINS et JURA.

2<sup>o</sup> Mesure de la rétention d'éthylène-glycol : technique d'HENDRICKS et DYAL.

3<sup>o</sup> Mesures granulométriques par sédimentation en cylindre ou à la centrifuge.

4<sup>o</sup> Examen au microscope électronique.

5<sup>o</sup> Diffraction électronique sur les échantillons.

Les méthodes suivies pour la préparation des échantillons d'argile, l'enlèvement des oxydes de fer, la préparation et la fixation des oxydes de fer, etc. seront décrites dans le texte.

Les oxydes de fer suivants ont été utilisés lors des fixations *in vitro* : la goethite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), la lépidocrocite ( $\gamma\text{FeOOH}$ ) et un  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  amorphe.

Nous rappelons ici les caractéristiques structurales de ces oxydes (fig. 2).

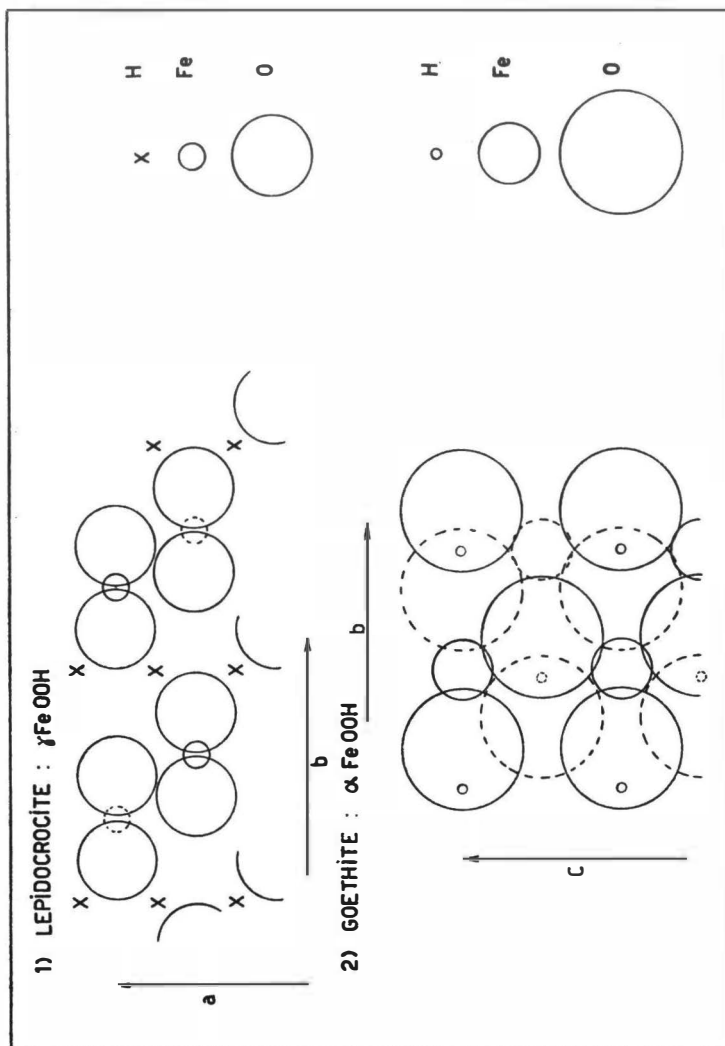


FIGURE 2.



# Etude physico-chimique des surfaces des argiles

## I. MATÉRIEL EXPÉRIMENTAL

Nous avons utilisé trois kaolinites différentes : deux de celles-ci proviennent du Congo belge, la troisième est la kaolinite de Hawthorn, des États-Unis d'Amérique (1).

Seules les fractions de diamètre de STOKES inférieur à  $2 \mu$  ont été étudiées.

Description des échantillons :

### 1. *Kaolinite de Yangambi (Congo belge).*

Il s'agit de l'argile extraite d'un « yellow latosol » décrit par KELLOGG [1].

Cette kaolinite contient 12,5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (par g d'argile séchée à  $105^\circ\text{C}$ ), en partie sous forme de goethite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ). Il n'y a pratiquement pas de silice colloïdale.

La répartition granulométrique donne les résultats suivants :

(fraction  $< 2\mu = 100\%$ )

$d < 0,2\mu$	$0,2\mu < d < 0,5\mu$	$0,5\mu < d < 1\mu$	$1\mu < d < 2\mu$
85,4 %	10,5 %	2,6 %	1,5 %

L'examen au microscope électronique montre une kaolinite très bien cristallisée : les pseudo-hexagones sont très réguliers. La dimension moyenne d'un côté du pseudo-hexagone est d'environ  $550 \text{ \AA}$ .

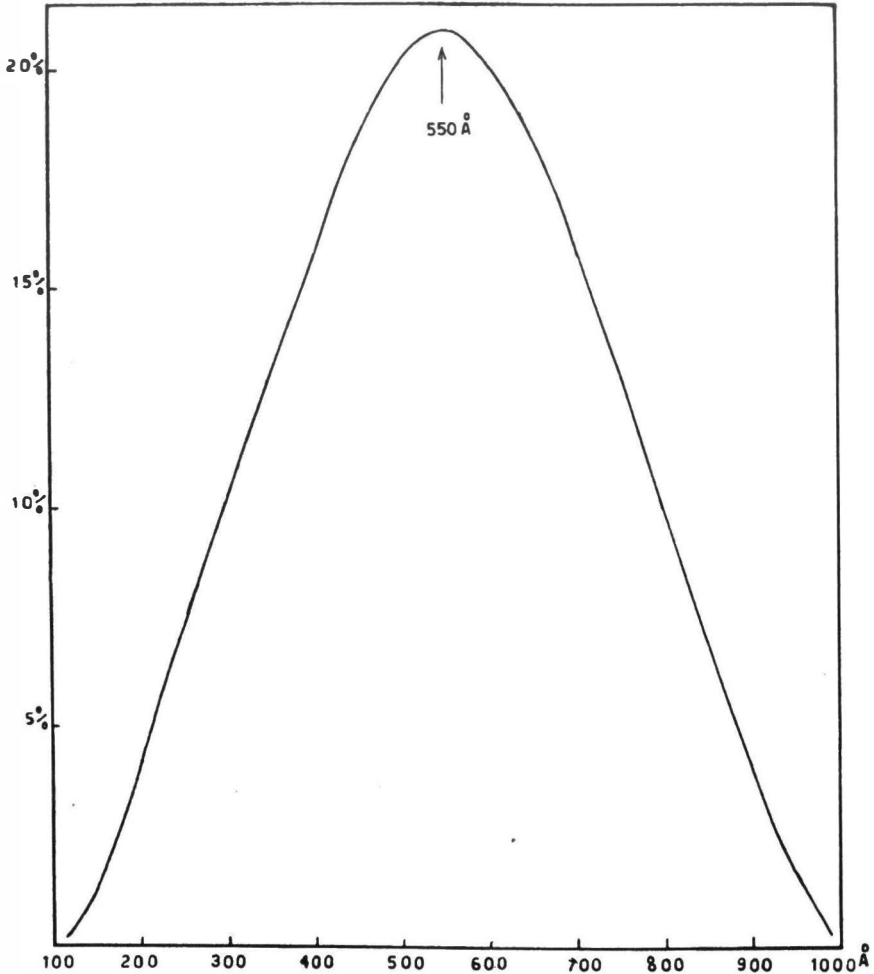
L'échantillon est assez homogène.

(1) L'échantillon de Hawthorn a été fourni obligeamment par le D<sup>r</sup> S.B. HENDRICKS.

## ÉTUDE PHYSICO-CHEMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

Le graphique I donne la répartition granulométrique calculée d'après les micrographes électroniques.

Il est malaisé de déterminer l'épaisseur des feuillets, car en général, l'orientation des feuillets avec l'axe  $c$  perpendiculaire au film support est excellente. Quelques résultats obtenus au départ de pseudo-hexa-



GRAPHIQUE I.

gones « couchés sur la tranche » fournissent comme ordre de grandeur pour l'épaisseur un chiffre moyen voisin de 150 Å; il y aurait donc une vingtaine de feuillets élémentaires superposés. D'après THOMSON et COCHRANE [33], on peut estimer à 400 Å la puissance de pénétration d'un flux électronique accéléré à 32 kV. Or, nous pouvons encore dis-

## MATÉRIEL EXPÉRIMENTAL

tinguer sur certaines de nos photos 3 hexagones superposés. La concordance est donc bonne entre ces deux constatations.

### 2. Kaolinite du sol de Lubishi (Congo belge).

Il s'agit d'un sol rouge beaucoup plus lourd que le précédent. La kaolinite contient environ 15,5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en partie sous forme de goëthite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ). La silice colloïdale est pratiquement négligeable.

La répartition granulométrique donne les résultats suivants :

(fraction  $< 2\mu = 100\%$ )

$d < 0,2\mu$	$0,2\mu < d < 0,5\mu$	$0,5\mu < d < 1\mu$	$1\mu < d < 2\mu$
80,4 %	10,0 %	5,1 %	4,3 %

Le microscope électronique révèle une kaolinite mal cristallisée (ou attaquée). Peu de formes hexagonales régulières. La dimension moyenne des particules est de ce fait difficile à déterminer. Nous pouvons cependant estimer qu'elle est plus petite que la kaolinite de Yangambi. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par des mesures de surface.

### 3. Kaolinite de Hawthorn (États-Unis).

L'examen au microscope électronique montre que ce matériel est assez hétérogène : il y a des pseudo-hexagones bien développés, des pseudo-hexagones euhédriques, quelques particules assez grossières possédant les voiles diffus, caractéristiques de la montmorillonite, des particules tubulaires ayant les caractéristiques de l'hallowyite (voir BATES et WILM [2]).

D'une façon générale, la dimension des particules est supérieure à celle des deux kaolinites congolaises et l'épaisseur certainement plus grande.

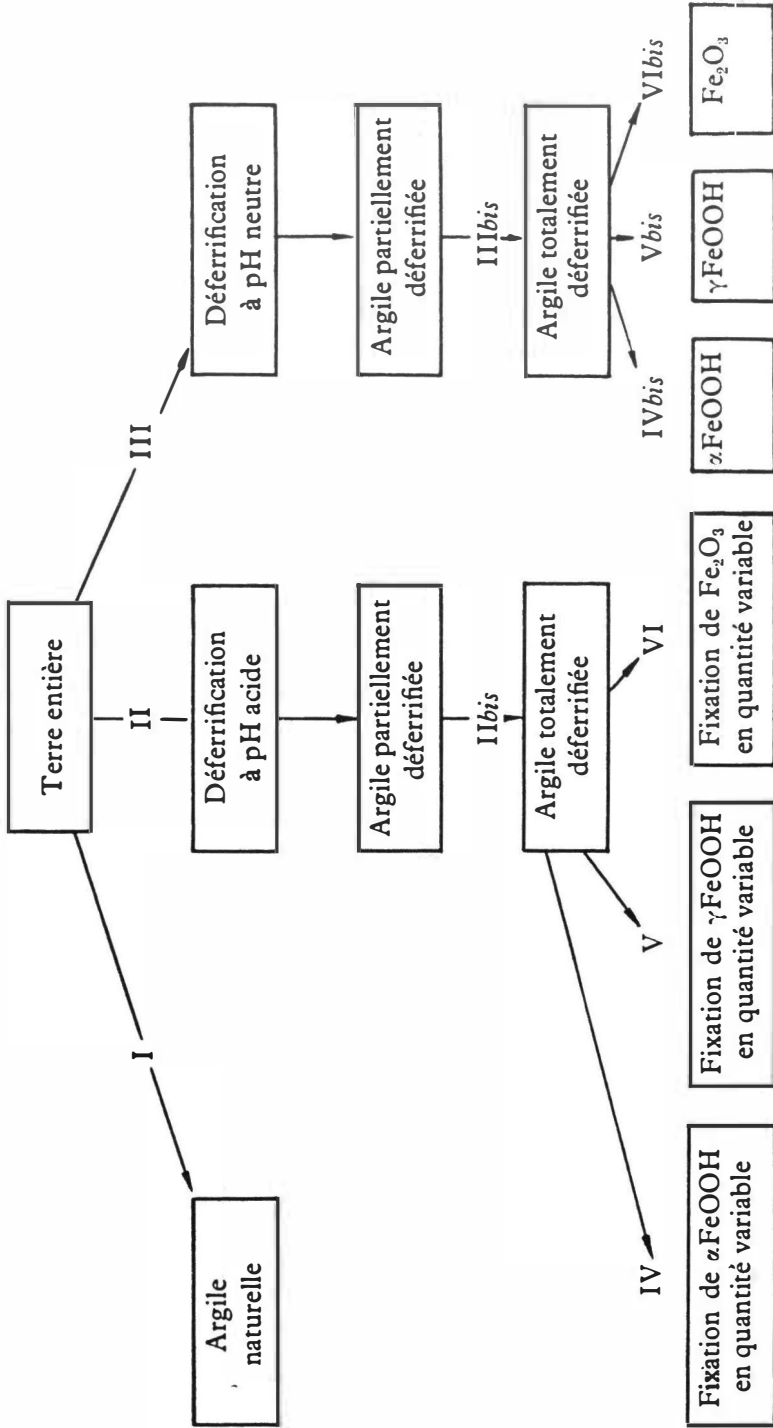
Le contenu en oxyde de fer est petit ( $< 0,6\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

## II. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Avant de définir les techniques mises en œuvre pour obtenir les échantillons étudiés, nous présentons ci-après le plan schématique des différentes manipulations effectuées sur les kaolinites de Yangambi et de Lubishi (voir tableau I).

Pour l'échantillon d'Hawthorn nous avons opéré de la façon indiquée au tableau II.

TABLEAU I.



## PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Voici la description des différentes techniques utilisées (1) :

I. L'argile provenant du sol s'obtient par la méthode de sédimentation en cylindres d'ATTERBERG : seule la fraction de diamètre inférieur à  $2 \mu$  est conservée.

Le sol subit le traitement suivant :

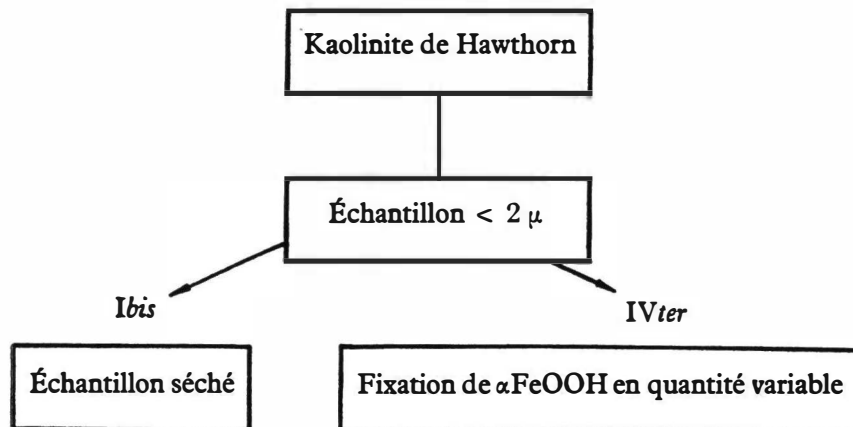
1. Traitement à l'eau oxygénée, destiné à détruire les matières organiques;

2. Ébullition avec de l'eau portée à pH 9 par addition appropriée d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 2 %;

3. La stabilité de la suspension est assurée par l'hexamétaphosphate de sodium. Celui-ci est ajouté à raison de 5 ml d'une solution 0,3 M à pH 9 pour un litre de suspension argileuse [3].

Les éluviats d'argile sont récoltés et floculés par quelques gouttes d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 5 %; le floculat est porté dans des tubes de centrifuge et lavé jusqu'à ce qu'un début de peptisation se manifeste. On lave ensuite trois fois avec du  $\text{CH}_3\text{OH}$ , on sèche à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$ , on reprend l'argile avec de l'acétone et on sèche à  $105^\circ\text{C}$ .

TABLEAU II.



*I bis.* La fraction  $< 2 \mu$  est isolée de l'argile de Hawthorn en appliquant le traitement I à partir de l'étape 2.

(1) Les chiffres romains se rapportent aux indications des tableaux I et II.

II et IIbis. *Enlèvement du fer à pH acide.* Mode opératoire de JEFFRIES [4]. Rappelons que celui-ci utilise le pouvoir réducteur de l'hydrogène naissant produit par l'action de l'acide oxalique (COOH-COOH), sur l'aluminium métallique. Le pH est d'environ 2,5.

Pour obtenir un enlèvement progressif du fer, la réaction peut être graduée en agissant sur le temps de contact ou sur la concentration en acide oxalique. Le fer dissous est éliminé par lavage à la centrifuge en utilisant comme eau de lavage une solution oxalique. On sépare ensuite l'argile des autres constituants du sol d'après la méthode décrite en I.

III et IIIbis. *Enlèvement du fer à pH neutre.* Nous utilisons le mode opératoire décrit par DEB [5], qui fait usage de l'hydrosulfite de sodium comme réducteur. Cette réduction est très lente, car on ne dépasse pas la température de 40 °C. Avec les concentrations de réactif données par DEB on n'obtient une déferrification totale qu'après un temps de contact de 48 heures environ. Cette déferrification est beaucoup plus douce que celle suivant JEFFRIES. Pour obtenir des échantillons partiellement déferrifiés, on réduit le temps de contact des réactifs avec le sol. On termine la préparation par la séparation habituelle de la fraction  $< 2\mu$ .

Les processus IV, V et VI concernent la fixation des oxydes : le point de départ de ces préparations est représenté invariablement par la kaolinite complètement déferrifiée par l'une des deux méthodes décrites en II et III. On ne conserve que la fraction  $< 2\mu$  à l'état peptisé.

IV, IVbis et IVter. *Fixation de la goethite ( $\alpha$ FeOOH).* On utilise la méthode citée par VAN SCHUYLENBORGH [6], basée sur l'oxydation du  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ .

On ajoute à l'argile peptisée la quantité stoechiométrique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nécessaire à la réaction :



Le sulfate ferreux est ajouté lentement tandis qu'on fait barbotter un courant d'oxygène dans la suspension d'argile.

L'oxydation suivante se produit :



L'oxyde précipite sur l'argile. Le barbotage et l'addition de sulfate requièrent environ deux heures.

On laisse reposer le produit durant vingt-quatre heures, on lave et on sèche selon la méthode habituelle.

Remarquons que nous avons essayé les variantes suivantes :

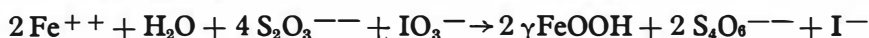
1. Ébullition de l'argile après fixation de l' $\alpha$ FeOOH.

## PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

2. Maturation pendant un mois de l'oxyde fixé; cette opération s'effectuait à 100 °C.

Les résultats obtenus aux dépens des complexes préparés suivant ces variantes n'ont donné aucune différence.

V et Vbis. *Fixation de la lépidocrocite* ( $\gamma\text{FeOOH}$ ). (Voir VAN SCHUYLENBORGH, *ibidem.*) On obtient le  $\gamma\text{FeOOH}$  d'après la réaction :



Le  $\gamma\text{FeOOH}$  est lavé à plusieurs reprises et on le laisse reposer pendant plusieurs jours.

On l'ajoute alors lentement à la kaolinite peptisée en agitant vigoureusement et en portant la suspension d'argile à l'ébullition. Le complexe est lavé et séché.

VI et VIBis. (Voir VAN SCHUYLENBORGH, *ibidem.*) Le complexe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -kaolinite s'obtient aisément en ajoutant à l'argile peptisée (à pH 9) des ions  $\text{Fe}^{+++}$  d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . On maintient le pH à 9 par addition continue de petites quantités de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . On lave et on sèche.

Bien que les méthodes de préparation de ces oxydes soient classiques, nous avons contrôlé l'obtention de la goethite et de la lépidocrocite. Le tableau III relate les résultats de diffraction électronique qui confirment la nature des oxydes.

La prédominance des lignes *hko* prouve une orientation bien marquée<sup>(1)</sup>. La présence de lignes de diffraction démontre l'existence de plans réticulaires plus ou moins bien développés, sans toutefois permettre de conclure que l'ensemble de la masse de l'oxyde soit convenablement cristallisée.

Afin d'adopter un mode comparable d'évaluation des contenus en fer des complexes synthétiques kaolinite-oxyde de fer, nous exprimons la proportion en pour cent de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par gramme d'argile séchée à 105 °C.

Pour effectuer le dosage, nous opérons de la façon suivante :

Les complexes préparés par les voies IV, IVbis, IVter, V, Vbis, VI et VIBis sont déferrifiés par la méthode de JEFFRIES [4], l'excédent d'acide oxalique est détruit à chaud par une solution de permanganate de potasse 0,5 N. Ce réactif transforme les ions  $\text{Fe}^{++}$  en ions  $\text{Fe}^{+++}$  et détruit l'oxalate ferreux. La solution ferrique est dosée par la méthode de KUNIN [10].

(1) Pour les données sur la lépidocrocite voir GOLDZTAUB [7] et *X-Ray identification of clay minerals* [8]. Pour la goethite consulter la référence précédente ainsi que [9].



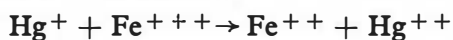
ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

TABLEAU III

*Diffraction des électrons.*

Espacement		Indices <i>hkl</i>	Intensité
théorique	observé		
Lépidocrocite pure (préparée selon V)			
2,467 kX	2,50 kX	0 3 1	faible
2,357 »	2,34 »	1 1 1	faible
1,933 »	1,93 »	2 0 0	<i>forte</i>
1,532 »	1,525 »	0 8 0	<i>forte</i>
1,52 »	1,51 »	0 0 2	faible
1,493 »	1,485 »	—	très faible
1,258 »	1,245 »	—	très faible
1,211 »	1,22 »	—	très faible
1,194 »	1,198 »	2 8 0	<i>forte</i>
Goethite pure (préparée selon IV)			
4,96 kX	4,97 kX	0 2 0	moyenne
4,15 »	4,15 »	1 1 0	<i>forte</i>
2,240 »	2,28 »	1 2 0	faible
2,175 »	2,14 »	1 4 0	très faible
1,908 »	1,90 »	—	très faible
1,709 »	1,72 »	2 2 1	très faible
1,500 »	1,505 »	—	moyenne

Cette méthode est basée sur la réaction :



dont l'achèvement est observé par le virage du réactif KCNS ajouté à la solution.

Cette méthode, utilisée également par D'HOORE [11] dans son étude du fer libre, est très précise et aisée. La reproductibilité est de l'ordre de 2 à 3 % de la quantité totale de fer.

Signalons que par « déferrification totale d'une argile » nous entendons qu'une quantité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supérieure à 1 % par gramme d'argile

n'est plus décelable dans l'échantillon. Il semble difficile d'une part d'extraire absolument tout l'oxyde présent dans l'argile, d'autre part de doser avec précision une quantité d'oxyde inférieure à 1 %.

### III. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Avant d'aborder l'étude et la critique des résultats obtenus, il nous a paru opportun de décrire quelques points particuliers des techniques adoptées.

#### A. Adsorption physique de l'azote à basse température sur les kaolinites. Généralités.

L'appareil utilisé, qui est classique, a été décrit dans de nombreuses publications [12, 13, 14]. Notons simplement que :

1. Le « dégazage » des surfaces s'effectue par pompage sur l'échantillon chauffé à 105 °C jusqu'à ce que la pression mesurée soit inférieure à  $10^{-6}$  mm de mercure (vide collant à la jauge de MAC LEOD). Cette opération requiert environ quarante heures d'évacuation.

2. Le « volume mort » est mesuré à l'aide d'hélium à 0 °C.

3. La basse température est lue sur un manomètre mesurant la pression de vapeur d'oxygène liquide contenu dans un tube immergé dans l'enceinte renfermant les cellules. Nous utilisons pour la conversion température-pression les tables N.B.S.-N.A.C.A. [15], qui nous ont également servi pour calculer la pression de saturation de l'azote.

4. Le volume d'azote absorbé est exprimé en centimètres cubes de gaz ramenés dans les conditions standards de température et de pression ( $\text{cm}^3$  S.T.P.).

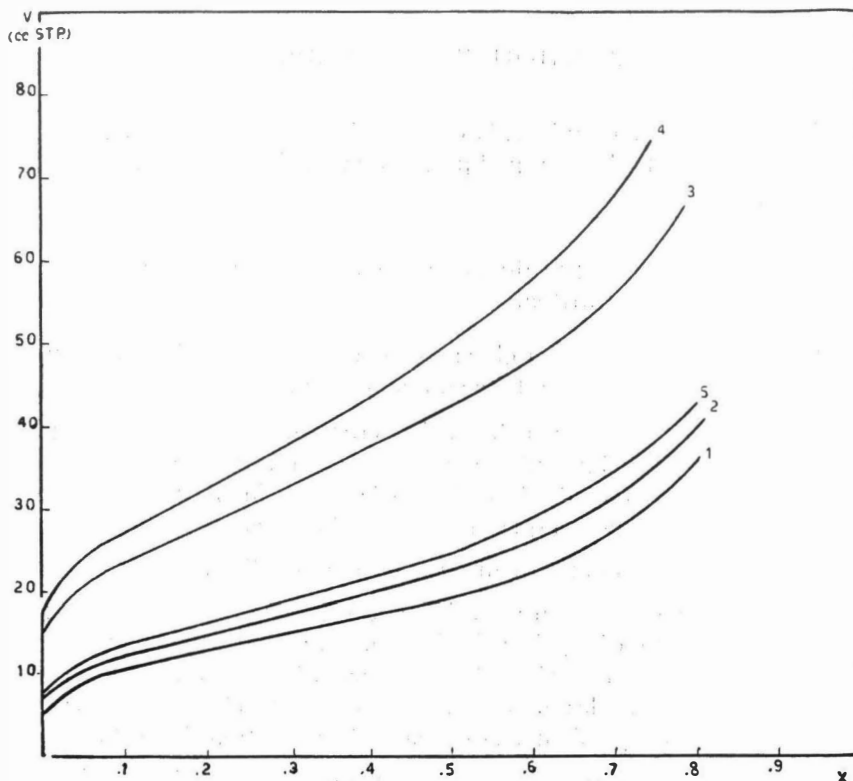
Les kaolinites sont des argiles dépourvues de surface interne, c'est-à-dire qu'aucun corps ne peut s'insinuer dans l'espace de 2,8 Å qui sépare les feuillets élémentaires (voir fig. 1).

Les mesures de surface concernent donc uniquement la surface extérieure de la particule de kaolinite. On exprime les résultats en termes de surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée par l'ensemble des particules contenues dans un gramme d'argile séchée à 105 °C.

Dans le graphique 2, les isothermes d'adsorption mesurés à la température de -196 °C (bain d'azote liquide) présentent la forme sigmoïde typique de l'adsorption en couches multiples; c'est le type II de BRUNAUER [16]. On remarquera que cette forme se retrouve aussi

## ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

bien pour les kaolinites naturelles isolées des sols que pour celles partiellement ou totalement déferrifiées ou pour les complexes synthétiques kaolinite-oxyde de fer.



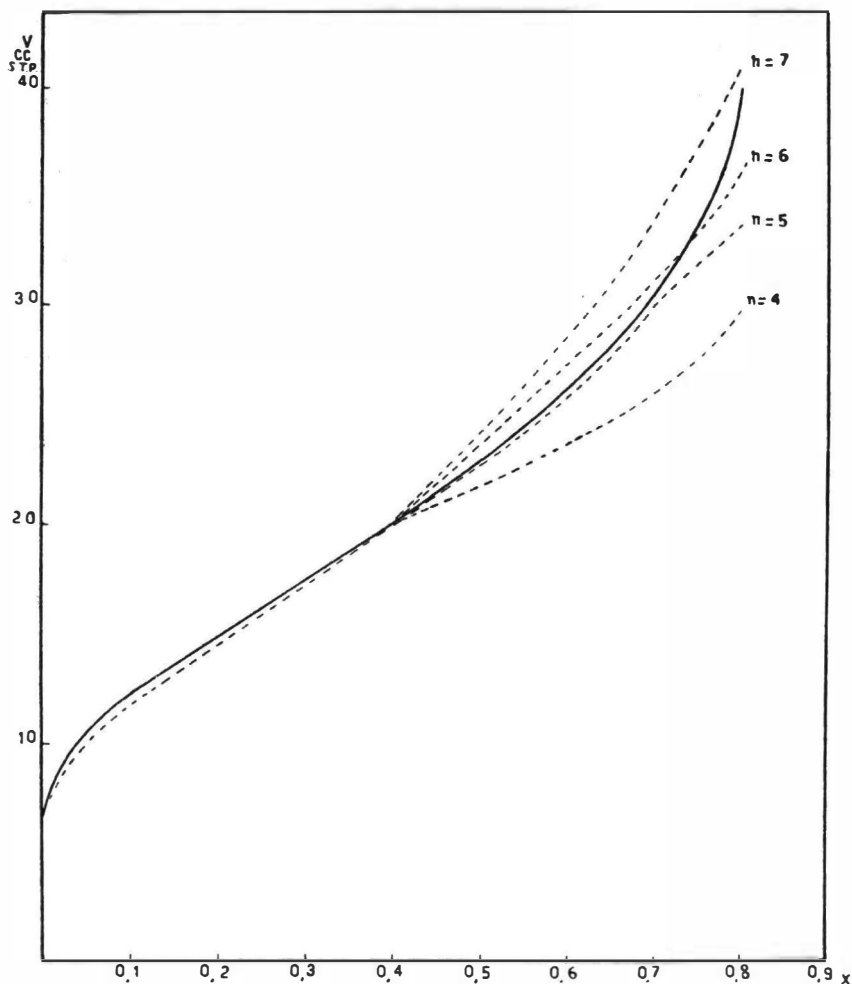
GRAPHIQUE 2.

1. Kaolinite naturelle de Yangambi.
2. Kaolinite de Yangambi déferrifiée (voie II).
3. Kaolinite de Yangambi +  $\alpha$ FeOOH (voie IV).
4. Kaolinite de Yangambi +  $\gamma$ FeOOH (voie V).
5. Kaolinite de Lubishi +  $\gamma$ FeOOH (voie Vbis).

Les isothermes mesurés à la température de  $-183$  °C (bain d'air liquide) ne reproduisent que la première branche (couchée) du S, car il est impossible de travailler dans ces conditions à des pressions relatives d'azote supérieures à 0,3.

Notons que ce domaine de pressions suffit pour déterminer la surface spécifique d'après la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [16, 17]. Toutes les surfaces citées dans le présent ouvrage sont, à

## TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES



GRAPHIQUE 3.

- Isotherme expérimental à  $-196^{\circ}\text{C}$
- Isothermes calculés pour différentes valeurs de  $n$ .

moins d'indications contraires, obtenues par des déterminations effectuées à  $-183^{\circ}\text{C}$ , suivant le procédé de calcul B.E.T.

En vue d'effectuer certaines comparaisons, nous avons utilisé parfois le mode de calcul mis au point par HARKINS et JURA [18] et basé sur les volumes adsorbés à haute pression relative.

Suivant la théorie de BRUNAUER, le volume absorbé  $V$ , exprimé en  $\text{cm}^3$  S.T.P., est relié à la pression relative  $x = P/P^0$  (où  $P$  est la pression

d'équilibre correspondant à  $V$ , et  $P^0$  la pression de saturation de l'azote), par la formule :

$$V = \frac{VmCx}{(1-x)} \cdot \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \quad (1)$$

où  $Vm$  est le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche monomoléculaire la surface accessible aux molécules  $N_2$ ;  $n$  est le nombre maximum de couches qui peuvent être absorbées à la surface. C'est la constante B.E.T., égale à  $e^{E1-EL/RT}$  où  $E1$  est l'énergie d'adsorption physique du gaz et  $EL$  son énergie de liquéfaction.

Lorsque le nombre de couches de gaz adsorbé n'est pas limité par les formes géométriques des surfaces étudiées, c'est-à-dire si  $n$  peut tendre vers l'infini, la formule se réduit à

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} x. \quad (2)$$

La fonction  $\frac{x}{V(1-x)}$  varie alors linéairement en fonction de  $x$  : on peut tirer  $C$  et  $Vm$  des caractéristiques de la droite.

Le produit  $Vm$  par la surface couverte par un  $cm^3$  S.T.P. de  $N_2$  condensé fournit la surface de l'échantillon.

Dans le cas des kaolinites, il est évident que le nombre  $n$  n'est limité par aucun facteur propre à la nature de l'échantillon puisque l'adsorption se produit uniquement sur la surface externe des particules. Ces considérations ne valent pas dans le cas d'une montmorillonite, où il faut tenir compte du nombre possible de couches adsorbées en fonction de l'espacement des feuillets.

Aussi pour des valeurs de  $x$  ne dépassant pas 0,3 la linéarité exigée par la formule (2) se vérifie d'une manière constante.

A l'aide de la formule (1), nous avons recherché la valeur de  $n$  permettant de reproduire le plus fidèlement l'isotherme d'adsorption mesuré à  $-196^\circ C$ . Les résultats obtenus pour la kaolinite de Yangambi complètement déferriée par le traitement acide de JEFFRIES (traitement II, tableau I) sont exprimés par le graphique 3 : on voit que pour  $n$  compris entre 5 et 6, l'isotherme expérimental et l'isotherme théorique concordent jusqu'à la pression relative de 0,75.

La méthode d'HARKINS et JURA se fonde sur des considérations physiques différentes de celles qui ont servi de point de départ à BRUNAUER, EMMETT et TELLER.

L'isotherme s'exprime par la formule

$$\log_{10}x = B - A/V^2 \quad (3)$$

où  $B$  et  $A$  sont des constantes dépendant de la nature du gaz et de la température. La linéarité entre  $\log_{10}x$  et  $1/V^2$  se vérifie généralement pour  $x > 0,3$ .

## TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Pour l'azote à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la surface s'obtient aux dépens de la constante A par la formule :

$$S = 4,06 \sqrt{A} \quad (4)$$

Ainsi qu'il ressort des données recueillies au tableau IV, relatives à des expériences différentes effectuées sur des échantillons identiques, les deux théories proposées fournissent des résultats voisins.

TABLEAU IV

B. E. T. (m <sup>2</sup> /g)		H. et J. (m <sup>2</sup> /g) — 196 °C
— 183 °C	— 196 °C	
52,1	55,3	50,8
118,7	128,8	113,3
66,9	—	65,8
34,8	32,2	30,4
55,7	—	57,9

Dans le cas d'un échantillon, kaolinite de Yangambi déferriée à pH acide, nous avons étudié la variation des diverses fonctions thermodynamiques au cours de l'adsorption de N<sub>2</sub>.

L'enthalpie différentielle d'adsorption est obtenue aux dépens de la formule de CLAPEYRON-CLAUSIUS où l'on introduit les valeurs expérimentales des pressions d'équilibre de deux isothermes d'adsorption mesurés à deux températures différentes T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>.

$$\Delta H = 2,303 R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} (\log_{10} P^2 - \log_{10} P^1). \quad (5)$$

T<sub>1</sub> était égal à 77,55 °K et T<sub>2</sub> à 90,07 °K. ΔH est équivalent à E1 + EL. Pour V/V<sub>m</sub> = 1, on trouve que E1 = 688 cal/mole.

L'énergie libre d'adsorption est obtenue de la façon suivante :

$$\Delta F = 2,303 RT (\log_{10} P - \log_{10} P^0). \quad (6)$$

On obtient ainsi deux séries de valeurs de ΔF correspondant à chacun des deux isothermes. L'écart entre les deux séries diminue à mesure que V/V<sub>m</sub> augmente.

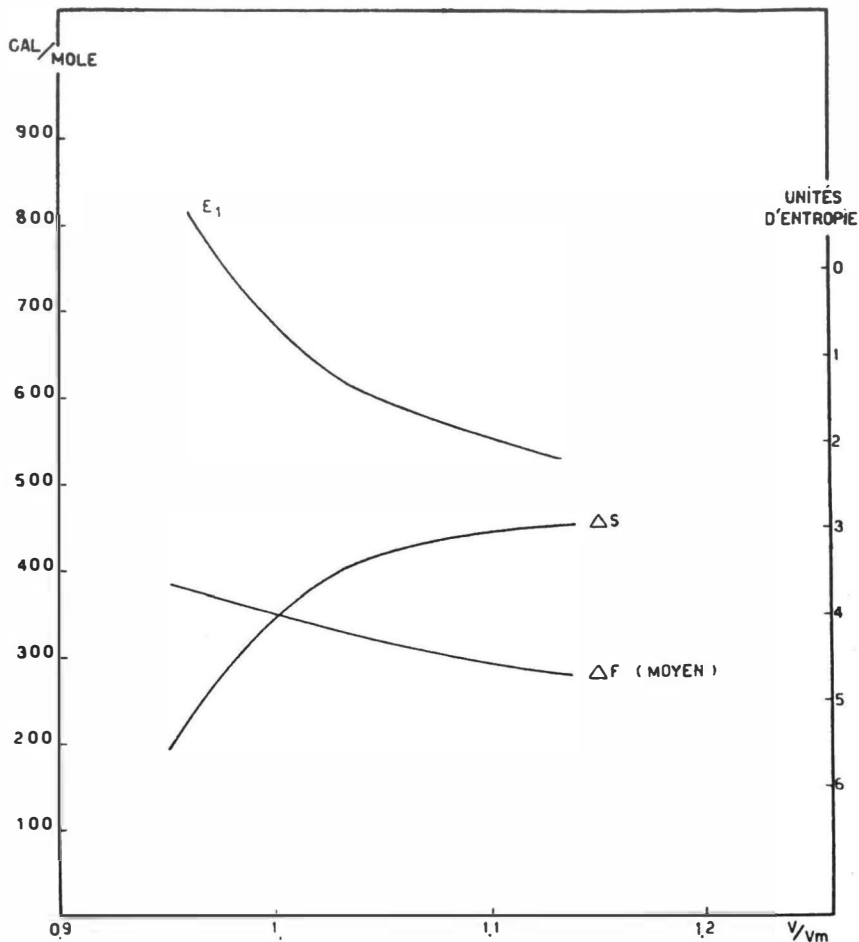
L'entropie d'adsorption ΔS se calcule pour une température T (moyenne entre T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>) et des valeurs de ΔF moyennes entre les deux séries de valeurs obtenues par la formule (6).

$$\Delta S = \frac{1}{T} (\Delta H - \Delta F) \quad (7)$$

## ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

Le graphique 4 reproduit les variations de  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  et  $\Delta S$  en fonction de  $V/V_m$  et au voisinage de  $V/V_m = 1$ .

Ces courbes peuvent être comparées à celles obtenues pour des « carbone black » par L.G. JOYNER et P.H. EMMETT [19]. Suivant ces



GRAPHIQUE 4.

auteurs, les valeurs négatives obtenues pour  $\Delta S$  sembleraient indiquer que les molécules d'azote condensées sur la surface se disposent en un certain ordre.

Les isothermes obtenus à  $-196$  °C laissent apparaître dans certains cas un hystérésis à la désorption, dans d'autres le phénomène n'est pas perceptible. Nous avons remarqué que les argiles naturelles (obtenues suivant la voie I, tableau I), et les argiles déferrifiées complètement

(suivant II et III) ne manifestaient pas d'hystérésis, tandis que les complexes synthétiques préparés suivant les voies IV, V et VI étaient le siège d'un hystérésis faible mais bien marqué jusqu'à des pressions relatives de l'ordre de 0,4; ceux préparés à partir de la kaolinite déferriée en milieu neutre ne présentaient l'hystérésis que d'une manière imperceptible.

Les théories différentes émises sur le phénomène ne permettent pas de tirer des conclusions quantitatives. En termes de « condensation capillaire » il semble que l'on puisse admettre que les complexes synthétiques préparés en milieu acide possèdent des surfaces difficilement accessibles aux molécules d'azote par rapport aux échantillons naturels et déferriés et même aux échantillons synthétiques obtenus en milieu neutre.

Lors de la désorption, les molécules y sont retenues comme dans un piège et elles ne s'en échappent qu'à des pressions relatives assez basses; à partir de ce moment, les courbes d'adsorption et de désorption épousent un tracé similaire.

Nous avons calculé le « rayon » des pores par la formule de KELVIN [16], mais le type d'isotherme sigmoïde auquel nous avons affaire ne se prête pas aux déductions intéressantes qui peuvent être tirées des types IV et V de BRUNAUER [16]. Les « rayons » possibles sont, pour plusieurs des argiles pour lesquelles nous avons constaté le phénomène d'hystérésis, de l'ordre de grandeur de 10 à 20 Å.

### B. Méthode basée sur la rétention de l'éthylène-glycol.

Depuis les travaux de MAC EWAN [20, 21], on sait que l'éthylène-glycol forme des complexes bien définis avec la montmorillonite et l'endellite.

Cette propriété a été utilisée par HENDRICKS et DYAL [22, 23] pour déceler la présence de montmorillonite dans les mélanges de plusieurs argiles et pour en déterminer, avec une approximation suffisante, le pourcentage. Si l'on compare les processus d'adsorption de l'azote et de l'éthylène-glycol sur la montmorillonite *déshydratée*, on aperçoit que la différence fondamentale réside dans le fait que l'azote ne pénètre pas entre les plans de la montmorillonite et se condense uniquement sur la surface externe, tandis que l'éthylène-glycol forme une couche bimoléculaire stable entre les feuillets.

Nous insistons sur le qualificatif « déshydratée ». ESCARD [24, 25] a en effet démontré que, si l'intervalle entre deux feuillets est occupé par des molécules d'eau, certaines quantités d'azote pouvaient s'y loger à la suite d'une déshydratation partielle. Cet auteur suppose que les molécules d'eau résiduelles écartent les plans réticulaires de l'argile et créent de ce fait des surfaces « internes » accessibles à l'azote.



Quant au comportement différent de l'azote et de l'éthylène-glycol dans l'adsorption, il s'interprète aisément par la considération du caractère polaire de la molécule organique : la polarité implique une énergie d'adsorption élevée, plus grande que l'énergie de cohésion existant entre les feuillets, ce qui provoque l'« ouverture » de l'espace interne.

La molécule d'azote non polaire n'induit pas cette chaîne de phénomènes. Sans doute l'éthylène-glycol se condense-t-il aussi sur les surfaces externes, mais le processus paraît moins bien défini que celui qui se situe entre les feuillets; les résultats sont moins bien reproductibles. Cette différence est normale si l'on considère les conditions géométriques dans lesquelles s'effectuent respectivement les condensations interne et externe.

Dans la méthode d'HENDRICKS et DYAL [22], on distingue la surface interne de la surface externe par le procédé suivant :

On mesure le poids d'éthylène-glycol retenu par l'argile bien déshydratée par évacuation sous vide. Ce poids correspond à la surface totale. On chauffe un autre échantillon à 600 °C. On réduit, ce faisant, l'expansibilité du réseau et, partant, la possibilité pour l'éthylène-glycol de pénétrer entre les feuillets. Le poids d'éthylène-glycol retenu par cet échantillon correspond à la surface externe. La surface interne est égale à la différence entre la surface totale et la surface externe.

En ce qui concerne la kaolinite, on peut se demander si le chauffage à 600 °C (c'est-à-dire au-delà de son crochet endothermique typique) ne provoque pas une altération de la surface externe à un degré qualitativement comparable à celui qui provoque le blocage des feuillets de la montmorillonite. Pour comprendre cette hypothèse, considérons un ensemble de pseudo-hexagones de kaolinite pure : la répartition statistique des particules amène en coïncidence des plans développés suivant les axes *a* et *b* et appartenant à des particules différentes. Si deux surfaces recouvertes de groupements hydroxyles voisinent, le chauffage à 600 °C peut amener la formation de liaisons chimiques solides par départ d'H<sub>2</sub>O formée aux dépens de deux groupes OH. Il est évident que si ce phénomène se produit, il doit contribuer à diminuer la surface externe. Il s'ensuit aussi que les poids d'éthylène-glycol retenus avant et après chauffage doivent différer, le premier excédant le second. La différence entre les deux ne représenterait pas une surface interne au sens entendu pour la montmorillonite, mais bien une surface située entre les plans largement développés de pseudo-hexagones voisins; nous ferons usage de cette hypothèse dans l'exposé des résultats que nous avons obtenus par l'étude de la rétention de l'éthylène-glycol.

Nous avons adopté la méthode expérimentale d'HENDRICKS et DYAL [22], mais, au lieu d'utiliser la balance de JOLY pour déterminer la partie asymptotique de la courbe de rétention d'un échantillon, nous opérons par comparaison avec une montmorillonite typique non

chauffée (1), pour laquelle le poids d'éthylène-glycol retenu est parfaitement connu. On détermine par pesées successives, au cours de l'évacuation de l'excédent d'éthylène-glycol, le moment où le poids de l'échantillon de montmorillonite se situe dans la région asymptotique. A ce moment on pèse les autres échantillons, placés dans la même enceinte d'évacuation.

La surface peut être évaluée en notant qu'un mg d'éthylène-glycol couvre environ 3,22 m<sup>2</sup>. Les résultats obtenus reproduisent d'une façon satisfaisante l'ordre de grandeur de ceux obtenus par B.E.T. Il est évident cependant que cette dernière méthode donne des résultats bien plus précis et reproductibles. En ce qui nous concerne, l'éthylène-glycol nous permet de détecter certaines aires de surface qui ne sont pas accessibles à l'azote par suite de la cohésion d'un ordre spécial qui existe entre des plans appartenant à des particules différentes.

### C. Examen au microscope électronique et spectres de diffraction électronique (2).

Les méthodes que nous utilisons ne présentent pas de particularités : les suspensions d'argile sont déposées sur le film-support et séchées à la température ambiante. Le film-support est réalisé à l'aide d'une solution de FORMVAR 0,3 % dans le chloroforme.

Le spectre de diffraction électronique s'obtient en utilisant l'étage « diffraction » du microscope. Le flux électronique est accéléré par une différence de potentiel de 50 kV. La constante K de BRAGG reliant les espacements réticulaires  $d_{hkl}$  aux diamètres des anneaux de diffraction D

$$d_{hkl} = \frac{K}{D} \quad (8)$$

s'obtient aux dépens d'une substance standard de référence : nous avons choisi l'oxyde de magnésium (MgO).

En diffraction électronique appliquée aux argiles, seules les raies  $hko$  apparaissent clairement par suite de l'orientation de l'axe  $c$  des microcristaux perpendiculairement au plan constitué par le film-support.

Le tableau V indique les raies mesurées pour la kaolinite de Yangambi et leur identification d'après les espacements observés aux R.X. [8].

La finesse et l'intensité de la raie 060 est remarquable. On sait que sa position varie suivant la composition des feuillets constitutifs du minéral argileux : aussi MAC EWAN [26] considère-t-il cet espacement comme très important pour l'identification.

La valeur caractéristique pour la kaolinite est de 1,485.

(1) Fournie obligeamment par le Dr S.B. HENDRICKS.

(2) Le microscope utilisé est le R.C.A., E.M.U. 2C.

TABLEAU V

Espacement (kX)		Indices <i>hkl</i>	Intensité
$d_{hkl}$ obs.	$d_{hkl}$ théor.		
4,370	4,450	0 2 0	} <i>intense</i>
	4,300	1 1 0	
2,740	2,748	0 2 2	très faible
2,560	2,553	1 3 0	<i>forte</i>
		1 3 0	
2,480	2,486	2 0 0 etc.	moyenne
2,300	2,284	1 3 1 etc.	très faible
2,237	2,243	0 4 0	faible
2,180	2,182	2 2 0	faible
2,040	2,057	2 2 2	très faible
1,998	1,985	2 0 3	très faible
1,712	1,704	2 2 2	faible
1,690	1,682	1 5 0	faible
1,660	1,659	2 4 0	faible
1,485	1,486	0 6 0	<i>forte</i>
1,455	1,457	0 6 1 etc.	faible
1,280	—	—	moyenne
1,225	—	—	moyenne

Notons que les chiffres du tableau V sont obtenus en « transmission ». En « réflexion », les raies sont semblables mais la raie 202, etc. d'espacement 2,331 kX apparaît très nettement.

#### IV. MODIFICATIONS APPORTÉES AUX SURFACES DES KAOLINITES NATURELLES LORS DE LA DÉFERRIFICATION

Lorsqu'on enlève les oxydes de fer d'une argile naturelle par l'un des deux traitements II et III décrits plus haut, on constate que la couleur due à l'oxyde disparaît progressivement pour ne laisser finalement qu'une poudre blanche. Les photos 1 et 2 reproduisent l'aspect, tel qu'il se présente au microscope électronique, des kaolinites naturelles de Yangambi et de Lubishi contenant leurs oxydes de fer.

Lors de la déferrification de ces échantillons, l'aspect se modifie : les formes des particules primitives restent inaltérées mais le contraste

## MODIFICATIONS APPORTÉES AUX SURFACES

entre ces particules et le fond lumineux diminue, donnant l'impression à la fois d'un nettoyage des surfaces et d'une diminution d'épaisseur des paquets de feuillets (photos 5 et 6). Ces observations se remarquent le plus aisément pour la kaolinite de Yangambi, vu la régularité de ses formes. La diminution du contraste s'explique par la disparition des atomes lourds de fer qui diffractent fortement les électrons. Le fait que cette diminution affecte manifestement les plans bien développés des pseudo-hexagones prouve que ces plans sont recouverts d'oxyde de fer. Sur les particules de kaolinite naturelle on remarque aussi des petites taches très opaques et amorphes, de très petites dimensions ( $< 100 \text{ \AA}$ ). Ces taches disparaissent également lors de la déferrification, ce qui nous amène à les identifier à des agglomérations plus denses d'oxyde en des points privilégiés de la surface. Par contre, pour les deux argiles étudiées, il n'est jamais apparu de modifications sensibles dans la répartition granulométrique après déferrification ni à l'examen des microphotos, ni, a fortiori, à l'étude des courbes granulométriques fournies par les méthodes classiques de sédimentation et de centrifugation.

Ces arguments nous permettent d'affirmer que l'oxyde de fer présent dans les deux kaolinites étudiées est un « oxyde de recouvrement » étalé sur les surfaces argileuses. Nous ne pensons pas que l'étalement soit régulier : l'existence de taches de plus grande densité semble prouver le contraire. Il est cependant certain que l'oxyde ne forme pas de particules indépendantes qui se trouveraient en mélange avec l'argile. Il s'ensuit que les observations qui seront relatées au cours de ce paragraphe concernent bien des actions localisées à la surface des particules de kaolinite.

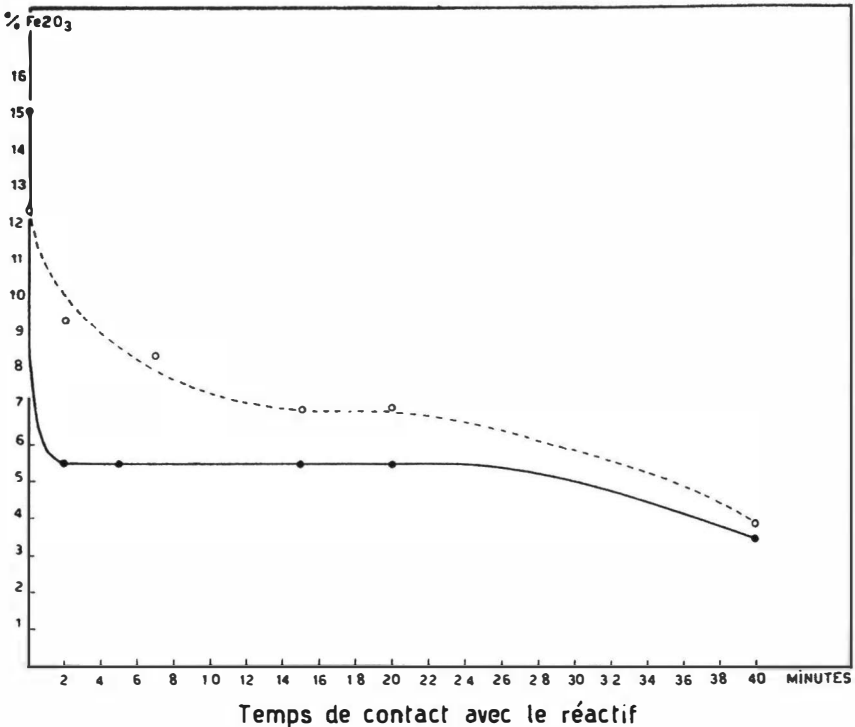
Dans les argiles complètement déferrifiées, on peut aussi remarquer la présence assez fréquente de pseudo-hexagones de dimensions absolument identiques, ne se recouvrant que très partiellement. L'aspect rappelle celui que prend un jeu de cartes étalé en éventail. Il est difficile d'admettre que la superposition de deux ou plusieurs hexagones identiques soit due au hasard. D'autre part, nous n'avons jamais rencontré le phénomène pour la kaolinite naturelle : on observe bien des hexagones se recouvrant partiellement les uns les autres, mais ils sont alors en général de dimensions différentes.

Ce glissement pourrait s'interpréter comme un décollement d'un paquet de feuillets en deux ou plusieurs paquets de feuillets de même taille mais plus minces. Si cette image correspond à la réalité on peut résumer les localisations possibles de l'oxyde de la façon suivante :

1. Surface extérieure totale des pseudo-hexagones.
2. Taches de plus grande densité sur la surface plane des pseudo-hexagones (Spots).
3. Surface « interne » située entre deux paquets de feuillets kaoliniques de mêmes dimensions ou de dimensions différentes.

**A. Mécanisme de la déferrification par voie acide (voie II, méthode de JEFFRIES).**

Nous insisterons d'abord sur l'aspect cinétique de l'enlèvement de l'oxyde de fer. Il est manifeste que la décoloration accompagnant l'enlèvement du fer ne progresse pas à une vitesse constante. La décoloration, initialement rapide, devient plus lente par après. Il ressort d'analyses effectuées que la réalité physique correspond bien à cette observation. Les résultats d'une déferrification contrôlée en prélevant à des temps différents de petites quantités de colloïdes, sont reproduits au graphique 5 : la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  résiduel par g d'argile est relevée en ordonnée et le temps d'action des réactifs en abscisse. Le temps est mesuré de la façon suivante : on porte la suspension d'argile, munie d'un fil d'aluminium, à ébullition. On ajoute alors l'acide oxalique : ce moment correspond au temps zéro. Après le prélèvement, on arrête la réaction en refroidissant énergiquement la quantité prélevée.



GRAPHIQUE 5.

Traitement à pH acide.

—●— Kaolinite de Lubishi.      - - - ○ - - - Kaolinite de Yangambi.

## MODIFICATIONS APPORTÉES AUX SURFACES

On voit que la réaction, très rapide au début, devient ensuite beaucoup plus lente.

On peut schématiser les résultats comme suit :

Pour la kaolinite de Yangambi :

5,6 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (de 12,5 % à 6,9 %) sont extraits rapidement ;

6,9 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (de 6,9 % à 0 %) sont extraits lentement.

Pour la kaolinite de Lubishi :

9,7 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (de 15,2 % à 5,5 %) sont extraits rapidement ;

5,5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (de 5,5 % à 0 %) sont extraits lentement.

Il semble que l'on doive distinguer deux oxydes de fer : une variété faiblement résistante à l'action des réactifs, l'autre beaucoup plus résistante. De plus, d'après les chiffres cités, les proportions relatives de ces espèces varient avec la nature des échantillons : 45 % de la quantité totale d'oxyde se trouve, pour la kaolinite de Yangambi, dans un état peu résistant tandis que ce chiffre s'élève à 64 % pour la kaolinite de Lubishi.

Parallèlement à la progression de la déferrification d'un échantillon, on peut mesurer des variations dans les aires de surface accessibles à l'azote et mesurées par la technique B.E.T. Les chiffres cités dans le tableau VI, qui résume nos résultats expérimentaux, résultent d'échantillons différents et non d'un même échantillon déferrifié progressivement. Pour l'examen critique des résultats, il faut encore noter que les mesures de surface sont exactes à  $\pm 1$  % en valeur relative, tandis que les analyses de fer sont reproductibles à environ  $\pm 3$  % de la quantité totale en oxyde de fer présent, c'est-à-dire à environ  $\pm 0,2$  % par g d'argile.

Le graphique 6 indique la variation de l'aire de surface (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) en fonction de la teneur actuelle en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  restant dans l'échantillon pour la kaolinite de Yangambi.

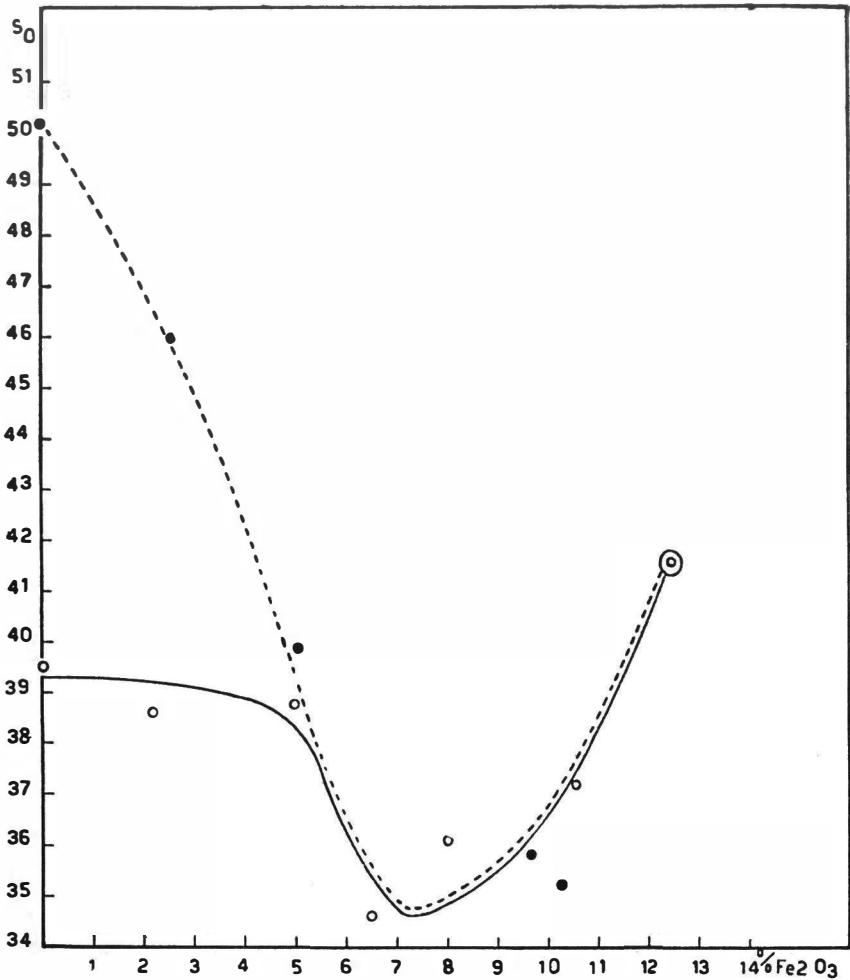
Le graphique 8 donne la même courbe pour la kaolinite de Lubishi.

Au début de la déferrification, la surface spécifique diminue jusqu'à ce que les pourcentages en oxyde soient respectivement de l'ordre de 7 % et de 5,5 % pour la kaolinite de Yangambi et de Lubishi, c'est-à-dire jusqu'à enlèvement de l'oxyde peu résistant à l'action des réactifs.

Mais, à partir d'une teneur résiduelle en oxyde de l'ordre de 5 à 6 %, les courbes se relèvent rapidement, pour atteindre lors de la déferrification complète, une augmentation finale de surface qui est de l'ordre de 9  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la kaolinite de Yangambi et de 19  $\text{m}^2/\text{g}$  pour celle de Lubishi. L'allure tangentielle des courbes, par rapport à l'axe des ordonnées, peut surprendre, alors que la valeur finale semblait devoir être atteinte d'une manière asymptotique plutôt qu'exponentielle.

## ÉTUDE PHYSICO-CHEMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

Pour expliquer cette anomalie apparente, nous avons poursuivi le traitement JEFFRIES, en augmentant la quantité d'acide oxalique, après la disparition complète du fer; nous avons constaté que la surface continuait à croître : après un temps d'ébullition d'environ 6 heures et une quantité d'acide oxalique de l'ordre de 20 g pour 500 ml d'une suspension contenant environ 4 g d'argile, on obtenait pour une kaolinite



GRAPHIQUE 6.

- Déferrification en milieu acide.
- Déferrification en milieu neutre.
- ⊙ Kaolinite naturelle de Yangambi.

MODIFICATIONS APPORTÉES AUX SURFACES

de Lubishi, une surface de 85,1 m<sup>2</sup>/g et, pour la kaolinite de Yangambi, une surface de 63 m<sup>2</sup>/g.

On conclura donc à une altération de la surface du silicate lui-même et non plus à un effet dû à la disparition de l'oxyde de fer. Cette déduction est encore renforcée par le fait que l'augmentation de la surface était beaucoup plus grande pour la kaolinite de Lubishi que pour celle de Yangambi : 81 % de la surface initiale dans la première et 51 % dans la seconde, ce qui confirme l'observation faite au microscope électronique touchant le caractère cristallin très imparfait de la kaolinite de Lubishi. Dans un traitement normal, cette altération de surface de

TABLEAU VI  
*Déferrification en milieu acide.*

Échantillon	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	So (m <sup>2</sup> /g)
<i>Kaolinite de Yangambi</i>		
naturelle . . . . .	12,5	41,6
partiellement déferrifiée. . . . .	10,3	35,2
» » . . . . .	9,6	35,8
» » . . . . .	5,1	39,9
» » . . . . .	2,6	46,0
complètement » . . . . .	0	50,2
<i>Kaolinite de Lubishi</i>		
naturelle . . . . .	15,2	47,1
partiellement déferrifiée . . . . .	12,9	45,6
» » . . . . .	8,4	39,4
» » . . . . .	4,5	51,6
» » . . . . .	1,5	55,0
complètement » . . . . .	0	66,6
<i>Kaolinite de Yangambi</i> <sup>(1)</sup>		
naturelle . . . . .	10,4	30,4
partiellement déferrifiée . . . . .	4,9	33,2
» » . . . . .	2,1	35,0

(1) Il s'agit d'une argile de Yangambi prélevée à la profondeur de 18,5 m. Sa couleur est nettement plus rouge que celle de l'échantillon de surface que nous avons habituellement utilisé. La dimension moyenne des pseudo-hexagones est plus grande : la surface est plus petite.



l'argile ne se produit sans doute que très faiblement; en pratique nous avons constaté qu'il était possible d'obtenir des mesures de surface reproductibles pour des échantillons complètement déferrifiés si l'on n'exécute pas un temps d'ébullition de 2 heures et une quantité d'acide oxalique de 10 g pour 500 ml d'une suspension contenant 4 g d'argile.

Si la reproductibilité des mesures n'est pas suffisante pour nier toute attaque du réseau, elle permet néanmoins de préjuger l'importance minimale de l'attaque possible. En tout état de cause, on ne perdra pas de vue les faits relatés lorsqu'on étudie les propriétés des argiles déferrifiées : nous songeons notamment aux mesures d'échange de bases qui sont fréquemment effectuées.

D'autre part, l'augmentation de surface constatée uniformément pour *tous* les échantillons étudiés lors de la déferrification est certainement due pour une grande part à l'enlèvement de l'oxyde : si l'attaque du réseau argileux était le facteur prépondérant à ce moment, la perfection plus ou moins grande des microcristaux devrait, contrairement aux faits observés, provoquer des différences notables d'allure entre les courbes surface-pourcentage  $Fe_2O_3$ .

En résumé, l'étude de la variation des aires de surface lors de la déferrification progressive des argiles naturelles en milieu acide établit que :

1. Une certaine quantité d'oxyde de fer s'élimine en premier lieu avec diminution de la surface spécifique de l'échantillon;
2. L'élimination de l'oxyde restant s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique;
3. Le processus de déferrification n'est pas « pur » en ce sens qu'une attaque plus ou moins profonde de la surface du silicate se produit en même temps.

Si nous rapprochons ces déductions des réflexions qui nous ont été inspirées par l'examen de la cinétique de la déferrification, on peut constater le parallélisme suivant : l'oxyde peu résistant à l'action des réactifs utilisés est celui qui s'élimine synchroniquement avec une diminution de l'aire de surface, la disparition de l'oxyde résistant provoque une augmentation de la surface spécifique.

La méthode basée sur la rétention d'éthylène-glycol a été également appliquée aux différents échantillons qui avaient servi pour la méthode B.E.T.

Nous avons mesuré le poids d'éthylène-glycol retenu avant et après chauffage pour la kaolinite naturelle, pour la kaolinite complètement déferrifiée et pour les produits intermédiaires.

On mesure expérimentalement pour chacun de ces échantillons  $Q_1$  et  $Q_2$ , c'est-à-dire le poids d'éthylène-glycol retenu par g d'argile respectivement avant et après chauffage.

## MODIFICATIONS APPORTÉES AUX SURFACES

$Q_1-Q_2$  représente la différence de rétention due à la modification des surfaces accessibles à l'éthylène-glycol au cours du chauffage à 600 °C. D'après HENDRICKS et NELSON [27], le chauffage à 600 °C ne modifie pas de façon appréciable la surface spécifique d'une kaolinite.

Nous avons effectué ces mesures pour six kaolinites naturelles provenant du Congo belge et pour leurs équivalents complètement déferrifiés.

On obtenait en moyenne :

Pour la kaolinite naturelle :  $(Q_1-Q_2) = 0,4$  mg;

Pour la kaolinite complètement déferrifiée :  $(Q_1-Q_2) = 5,8$  mg.

Pour les produits intermédiaires, on observe que  $Q_1-Q_2$  est approximativement égal à zéro tant que l'échantillon contient l'oxyde de fer résistant : dès que se produit l'augmentation de surface observée par B.E.T., concomitante à l'enlèvement de l'oxyde « résistant », les valeurs  $Q_1-Q_2$  atteignent l'ordre de grandeur indiqué ci-dessus pour les échantillons complètement déferrifiés : d'une façon plus exacte, on obtient, pour la kaolinite de Yangambi, un  $(Q_1-Q_2)$  égal à 4,5 mg et, pour la kaolinite de Lubishi, un  $(Q_1-Q_2)$  égal à 7,2 mg.

Comment interpréter ces résultats? Si l'on adopte l'hypothèse développée au chapitre III, les chiffres obtenus semblent indiquer l'apparition d'une surface « interne » dans la seconde étape de la déferrification : celle qui correspond à l'enlèvement de l'oxyde résistant en même temps qu'à un relèvement de la surface spécifique B.E.T.

En d'autres mots, l'oxyde résistant inhibe, dans sa localisation naturelle, tout développement de la surface interne.

Admettons qu'une fraction ou que la totalité de cet oxyde soit compris entre deux paquets de feuillets kaolinitiques : le chauffage à 600 °C ne modifiera pas la surface totale de la particule; par contre, si l'oxyde est enlevé, l'espace qu'il occupait devient accessible à l'éthylène-glycol, tandis que le traitement à 600 °C provoque la réunion des surfaces adjacentes des deux paquets de feuillets.

Cette représentation rend bien compte des phénomènes observés, aussi l'adopterons-nous provisoirement sous réserve de vérifications ultérieures.

### **B. Processus accompagnant la déferrification en milieu neutre (voie III).**

L'observation du processus de décoloration ainsi que l'analyse d'échantillons prélevés à des stades différents de la réaction, conduisent grosso modo aux constatations relevées pour la méthode « acide » : l'enlèvement de l'oxyde, rapide au début, ne progresse ensuite que lentement (graphique 7).

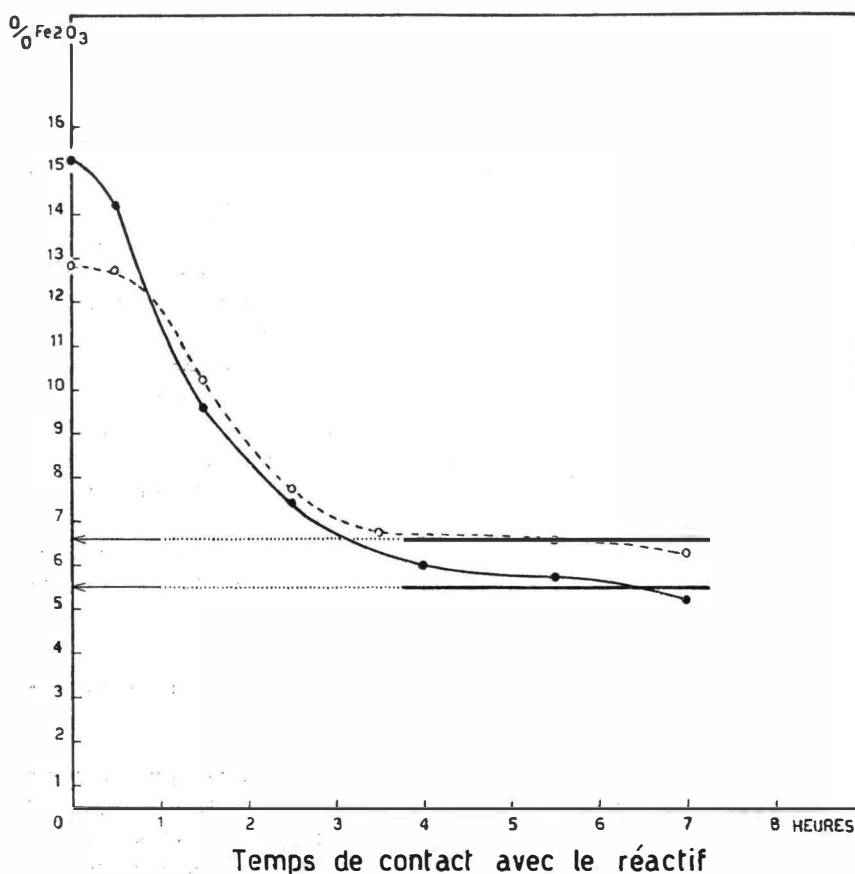
La kaolinite de Yangambi contient 5,9 % d'oxyde peu résistant et 6,5 % d'oxyde résistant, tandis que ces chiffres sont respectivement

## ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

de 9,7 et de 5,5 % pour la kaolinite de Lubishi. Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus par l'autre méthode de déferrification. Ces faits suggèrent que la distinction entre les deux espèces d'oxydes de fer correspond bien à une différence d'états physiques et non à un comportement spécifique vis-à-vis d'un réactif donné.

Cette différence d'états peut revêtir plusieurs aspects :

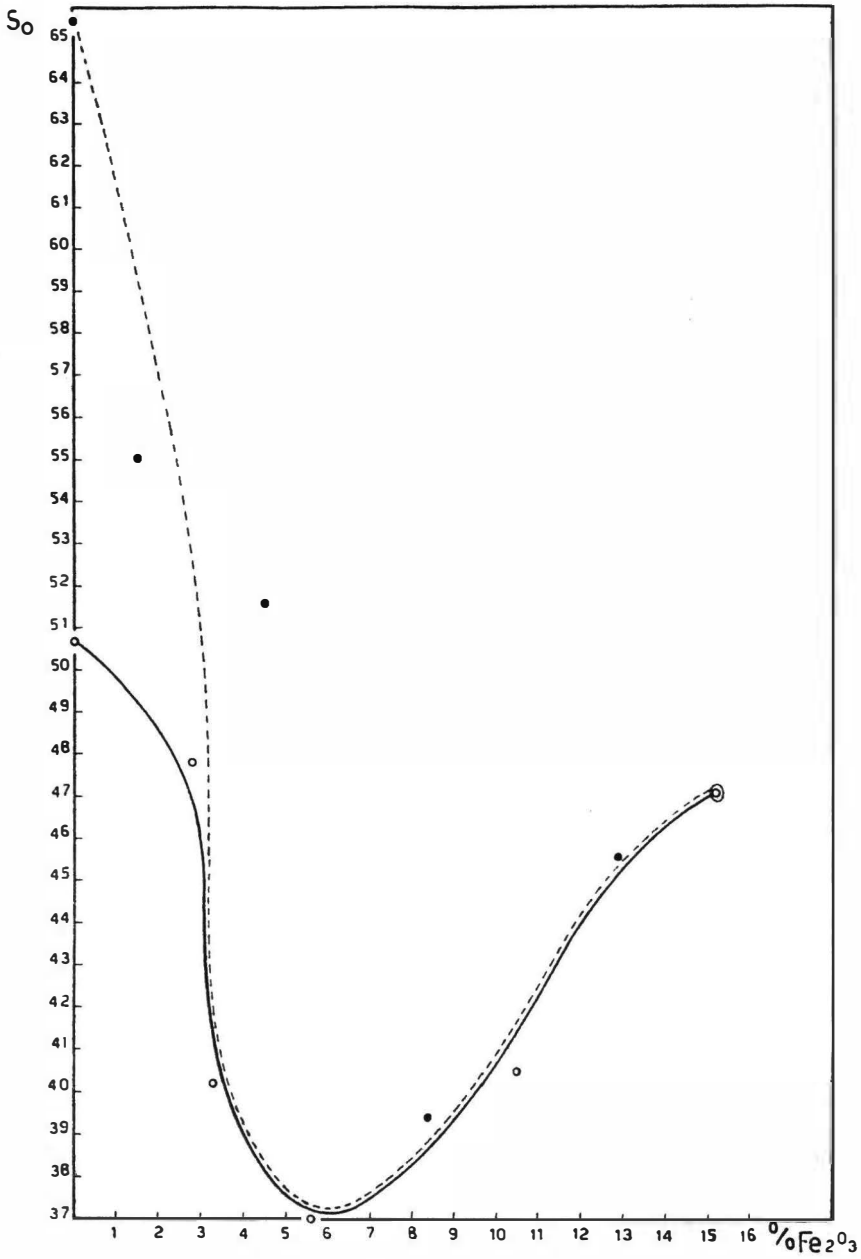
1. Le degré variable d'un même caractère cristallin.
2. Des formes cristallines différentes, impliquant dans ces termes une déshydratation plus ou moins poussée.
3. Les possibilités de localisation de l'oxyde le rendant plus ou moins accessible aux réactifs déferrifiants.



GRAPHIQUE 7.

Traitement à pH neutre.

—●— Kaolinite de Lubishi.      - - -○- - - Kaolinite de Yangambi.



GRAPHIQUE 8.

- Déferrification en milieu acide.
- Déferrification en milieu neutre.
- ⑨ Kaolinite naturelle de Lubishi.

## ÉTUDE PHYSICO-CHEMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

La surface spécifique par B.E.T. a été déterminée sur des échantillons des deux kaolinites et à des stades différents de la déferrification.

Le tableau VII groupe les résultats, tandis que les graphiques 6 et 8 représentent la variation de la surface spécifique en fonction de la teneur en  $Fe_2O_3$ . Deux parties bien distinctes se remarquent pour chacune de ces deux courbes.

La première (dans le sens progressif de la déferrification) indique une diminution lente de surface qui se termine, pour la kaolinite de Yangambi, aux environs de  $34,7 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $6,6 \%$  d'oxyde résiduel, et de  $37,0 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $5,5 \%$  d'oxyde résiduel pour la kaolinite de Lubishi.

On notera que ces pourcentages d'oxyde marquent la limite entre l'oxyde peu résistant et l'oxyde résistant et, de plus, que les diminutions de surface sont approximativement proportionnelles aux quantités d'oxyde enlevées : on obtient en effet  $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$  pour  $5,9 \%$  (kaolinite de Yangambi) et  $10,0 \text{ m}^2/\text{g}$  pour  $9,7 \%$  (kaolinite de Lubishi).

Dans leur deuxième partie, les courbes représentant la variation de surface spécifique en fonction de la teneur en  $Fe_2O_3$  se relèvent rapidement et atteignent l'axe des abscisses après être passées par un palier.

### TABLEAU VII

*Déferrification en milieu neutre.*

Échantillon	$Fe_2O_3$ (%)	So ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<i>Kaolinite de Yangambi :</i>		
naturelle . . . . .	12,5	41,6
partiellement déferrifiée . . .	10,6	37,2
»           »           . . .	8,0	36,1
»           »           . . .	6,5	34,6
»           »           . . .	5,0	38,8
»           »           . . .	2,2	38,6
complètement   »           . . .	0	39,5
<i>Kaolinite de Lubishi :</i>		
naturelle . . . . .	15,2	47,1
partiellement déferrifiée . . .	10,5	40,5
»           »           . . .	5,6	37,0
»           »           . . .	3,3	40,2
»           »           . . .	2,8	47,8
complètement   »           . . .	0	50,7

## MODIFICATIONS APPORTÉES AUX SURFACES

Quelle que soit la durée ultérieure du traitement à l'hydrosulfite subi par l'échantillon complètement déferrifié, la surface spécifique mesurée reste constante dans les limites de l'erreur expérimentale.

On en conclura que le traitement à pH neutre n'attaque pas le réseau : dans ce cas, toute modification de l'aire de surface est attribuable uniquement à l'enlèvement de l'oxyde de fer. Remarquons que l'augmentation de surface, dans la deuxième partie de la courbe, ne paraît pas être proportionnelle à la quantité d'oxyde « résistant » enlevé.

De ces considérations ressortent les enseignements suivants :

1° L'enlèvement de l'oxyde peu résistant s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique de l'échantillon.

2° L'enlèvement subséquent de l'oxyde résistant provoque un accroissement de la surface spécifique.

3° Le réseau cristallin de l'argile n'est pas attaqué par le traitement.

Touchant l'étude de la rétention de l'éthylène-glycol, les résultats sont similaires à ceux qui ont été obtenus pour les kaolinites déferrifiées en milieu acide : la différence ( $Q_1-Q_2$ ), proportionnelle à la surface interne, est pratiquement nulle pour les échantillons contenant l'oxyde de fer résistant; elle augmente très rapidement dès que cet oxyde est attaqué, la quantité ( $Q_1-Q_2$ ) exprimée en unités de surface étant du même ordre de grandeur que l'augmentation mesurée par B.E.T. entre le minimum de la courbe de surface et le palier final.

### C. Comparaison des résultats obtenus pour les échantillons préparés par les deux méthodes de déferrification (voies II et III).

Deux espèces d'oxydes de fer sont à distinguer, d'après leur résistance à la réaction de déferrification : un oxyde peu résistant et un oxyde résistant, le premier s'éliminant d'abord.

Les résultats moyens suivants ont été obtenus :

Échantillon	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total par g d'argile (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> peu résistant (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> résistant (%)
Kaolinite de Yangambi .	12,5	5,8	6,7
Kaolinite de Lubishi . .	15,2	9,7	5,5
Les pourcentages relatifs sont donc :			
Kaolinite de Yangambi .	100	46	54
Kaolinite de Lubishi . .	100	64	36

## ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

L'enlèvement de l'oxyde résistant s'accompagne toujours d'une augmentation de la surface spécifique de la kaolinite en même temps que d'un développement de la surface interne accessible à l'éthylène-glycol.

L'enlèvement de l'oxyde peu résistant amène toujours une diminution de surface accessible à l'azote. D'autre part, le traitement en milieu acide attaque superficiellement le réseau cristallin de l'argile, celui-ci restant inaltéré lors de l'application de l'autre méthode.

En rapprochant ces constatations expérimentales des observations faites au microscope électronique, observations qui ont montré les localisations probables des oxydes de fer, il nous semble légitime d'interpréter comme suit le rôle que peut jouer l'oxyde de fer de recouvrement des kaolinites naturelles :

1° Les taches de plus grande densité à la surface des pseudo-hexagones de kaolinite sont constituées par un oxyde de structure mal organisée : cet oxyde est peu résistant à l'action des réactifs déferriants. Les taches sont éliminées dès le début de la réaction : les pores qu'elles contiennent éventuellement et les rugosités qu'elles impriment à la surface disparaissent avec elles, déterminant ainsi une diminution de la surface spécifique des échantillons.

2° Une autre fraction de la quantité totale d'oxyde, de structure mieux organisée, s'étale plus ou moins régulièrement sur les surfaces kaolinitiques. Sa résistance à l'action des réactifs est plus grande et son enlèvement, en diminuant l'épaisseur totale des paquets de feuillets, contribue à augmenter la surface.

3° L'oxyde intercalé entre deux paquets de feuillets est probablement le plus résistant parce que le mieux cristallisé et le moins accessible aux molécules du réactif. Sa disparition entraîne la création d'une surface interne partiellement accessible à la molécule non polaire de l'azote et bien ouverte aux molécules polaires d'éthylène-glycol.

On peut concevoir diversement le concept « degré de cristallisation de l'oxyde ». Si l'on admet que tout l'oxyde résistant est convenablement cristallisé, il ne constitue, dans les cas étudiés, que 6 % environ de la masse totale du système. C'est dire que l'étude de son caractère cristallin est peu aisée. La technique des R.X. (1) montre la présence des raies de la goethite noyées dans un fond diffus dû aux parties amorphes.

L'analyse thermique différentielle (2) permet également de préciser l'état du réseau; il est remarquable que les quantités d'oxyde évaluées d'après la surface du crochet endothermique de la goethite représentent

---

(1) Mesures effectuées par le Professeur Dr W. DE KEYSER.

(2) Mesures effectuées par le Professeur S. HÉNIN et M<sup>lle</sup> S. CAILLIÈRE.

## ÉTUDE DES COMPLEXES SYNTHÉTIQUES

des chiffres beaucoup plus faibles que ceux fournis par l'analyse chimique : les rapports des deux étant de l'ordre de grandeur des pourcentages relatifs attribués ici à l'oxyde résistant.

### V. ÉTUDE DES COMPLEXES SYNTHÉTIQUES KAOLINITE-OXYDE DE FER

Ces recherches tendaient à reconstituer artificiellement des argiles analogues aux argiles naturelles à partir de la kaolinite totalement déferrifiée et, d'une façon générale, à étudier l'interaction de la kaolinite avec les oxydes de fer les plus fréquents dans la nature. En d'autres termes, nous espérions élucider la nature et le mécanisme de formation des combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer, en réalisant après l'analyse — au sens étymologique — la synthèse des complexes.

Deux points de départ s'offraient à cet égard : fixer l'oxyde sur la kaolinite complètement déferrifiée en milieu acide (voie II) ou complètement déferrifiée en milieu neutre (voie III). Pour plusieurs raisons ces deux façons de procéder paraissaient a priori devoir aboutir à des résultats différents :

1° La déferrification en milieu acide attaque la surface de l'argile, contrairement à l'autre mode opératoire.

2° La nature ionique de la kaolinite doit différer dans les deux cas : du traitement acide doit résulter une kaolinite H; du traitement neutre, une kaolinite Na. Les groupes hydroxyles échangeables et acidoïdes étant principalement situés sur les tranches des feuillets [28], la nature ionique de ces bordures différera donc avant toute autre chose.

#### A. Complexes préparés aux dépens de la kaolinite complètement déferrifiée en milieu neutre.

Des combinaisons de la kaolinite avec  $\alpha\text{FeOOH}$  (voie IVbis),  $\gamma\text{FeOOH}$  (voie Vbis) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (voie VIbis) ont été étudiées.

Au microscope électronique, les préparations de la kaolinite- $\alpha\text{FeOOH}$  et  $\gamma\text{FeOOH}$  offrent les particularités suivantes :

a) Une augmentation générale du contraste des pseudo-hexagones de kaolinite, due au recouvrement d'oxyde.

b) Association des hexagones qui s'assemblent face « *ab* » contre face « *ab* », et qui s'empilent donc selon l'axe *c* dirigé perpendiculairement au film-support.

c) Apparition de masses distinctes d'oxyde pur.



ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

Cette dernière particularité ne se manifeste que pour des concentrations de l'ordre de 20 % (exprimées en pour cent de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par g d'argile séchée à 105 °C); en dessous de cette concentration, seuls les points *a* et *b* sont généralement notés.

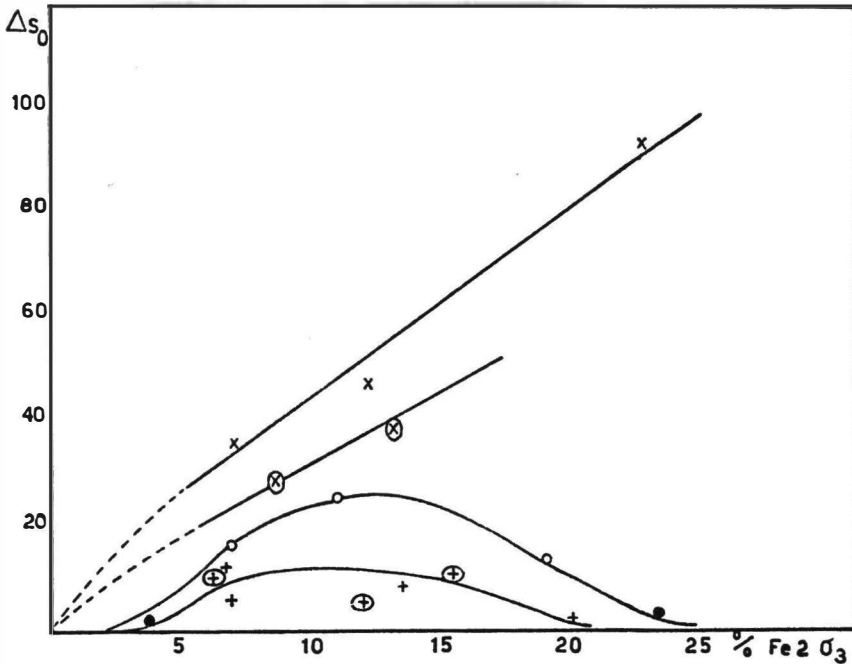
La formation de ces masses amorphes s'explique si l'on admet une sorte de « saturation » des surfaces de la kaolinite, à partir de laquelle l'oxyde s'agglomère sur lui-même, indépendamment de la particule argileuse (photos 7, 8, 9, 10 et 11).

Dans les complexes kaolinite- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à faible teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (inférieure à 5 %), un accroissement du contraste des pseudo-hexagones apparaît également, mais, avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

TABLEAU VIII

Kaolinite utilisée	Oxyde de fer fixé	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	So ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\Delta$ So ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>A. Kaolinite de Yangambi (voie III) . . . . .</b>	—	0	38,6	—
1. Idem . . . . .	$\alpha\text{FeOOH}$ (voie IVbis)	7,0	55,2	16,6
» . . . . .	» »	11,0	64,5	25,9
» . . . . .	» »	19,1	52,2	13,6
» . . . . .	» »	20,3	43,0	4,4
2. Idem . . . . .	$\gamma\text{FeOOH}$ (voie Vbis)	6,8	50,8	12,2
» . . . . .	» »	13,5	46,9	8,3
» . . . . .	» »	20,1	40,9	2,3
3. Idem . . . . .	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (voie VIbis)	7,1	74,7	36,1
» . . . . .	» »	12,2	86,1	47,5
» . . . . .	» »	22,8	132,4	93,8
<b>B. Kaolinite de Lubishi (voie III) . . . . .</b>	—	0	47,8	—
1. Idem . . . . .	$\alpha\text{FeOOH}$ (voie IVbis)	3,8	49,8	2,0
» . . . . .	» »	23,4	51,6	3,8
2. Idem . . . . .	$\gamma\text{FeOOH}$ (voie Vbis)	6,3	57,9	10,1
» . . . . .	» »	7,0	53,8	6,0
» . . . . .	» »	12,0	53,1	5,3
» . . . . .	» »	15,4	58,1	10,3
3. Idem . . . . .	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (voie VIbis)	8,7	76,2	28,4
» . . . . .	» »	13,2	86,1	38,3

## ÉTUDE DES COMPLEXES SYNTHÉTIQUES



GRAPHIQUE 9.

- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| × Kaolinite de Yangambi + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . | ● Kaolinite de Lubishi + αFeOOH.  |
| ⊗ Kaolinite de Lubishi + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .  | + Kaolinite de Yangambi + γFeOOH. |
| ○ Kaolinite de Yangambi + αFeOOH.                          | ⊕ Kaolinite de Lubishi + γFeOOH.  |

des différences sensibles se manifestent vis-à-vis des complexes décrits ci-dessus : des zones irrégulières et bien contrastées se fixent en certains points des particules kaolinitiques.

L'agglomération de celles-ci s'opère suivant un mode apparemment plus désordonné (photo 12).

L'examen des aspects présentés par les différents complexes synthétiques conduit aux présomptions suivantes quant à leurs aires de surface :

1. La surface spécifique des complexes kaolinite-αFeOOH et kaolinite-γFeOOH ne doit pas différer sensiblement de celle de la kaolinite complètement déferrifiée.

2. Les complexes kaolinite-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent certainement une surface plus grande que celle de l'argile de départ : le degré de désorganisation implique vraisemblablement une porosité interne considérable.

Nous avons effectué des mesures de surface spécifique par la technique B.E.T. pour de nombreuses préparations synthétiques. Le tableau VIII reproduit les résultats expérimentaux : le pourcentage de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la surface spécifique  $S_0$  en  $\text{m}^2/\text{g}$  du produit séché à  $105^\circ\text{C}$  et  $\Delta S_0$ , la différence entre la surface spécifique du complexe et celle de la kaolinite complètement déferrifiée.

Le graphique 9, relatif à la variation de  $\Delta S_0$  en fonction de la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la préparation, met en évidence les comportements différents des complexes formés d'une part aux dépens de  $\alpha\text{FeOOH}$  et de  $\gamma\text{FeOOH}$  et, d'autre part, des combinaisons kaolinite- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La surface spécifique des complexes kaolinite- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  augmente d'une manière quasi linéaire, tandis que celle des complexes kaolinite- $\alpha\text{FeOOH}$  et kaolinite- $\gamma\text{FeOOH}$  s'accroît d'abord lentement, atteint un maximum pour diminuer ensuite,  $\Delta S_0$  étant approximativement égal à zéro pour des pourcentages en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  voisins de 20 %.

On notera aussi que la variation  $\Delta S_0$  dépend de la nature de la kaolinite de départ dans le cas des complexes à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pour les autres, cette dépendance n'existe *apparemment* pas; comme dans ce cas les grandeurs  $\Delta S_0$  sont petites, l'imprécision relative dans la mesure des aires de surface augmente et peut voiler l'effet.

Ces résultats se rattachent aisément aux observations faites au microscope électronique.

Sur la base de l'association désordonnée des pseudo-hexagones, on constate, comme prévu, de fortes augmentations de surface pour les complexes kaolinite- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Touchant l'allure de la variation, qui est *grosso modo* linéaire et non asymptotique, il faut noter qu'il est possible que l'aplatissement de la courbe ne se produise qu'à des concentrations en oxyde plus élevées que celles que nous avons réalisées.

Pour expliquer l'allure des courbes à maximum présentées à la fois par les complexes kaolinite- $\alpha\text{FeOOH}$  et kaolinite- $\gamma\text{FeOOH}$ , il faut admettre, aux faibles pourcentages en oxyde, une répartition hétérogène de l'oxyde sur les plans des pseudo-hexagones, c'est-à-dire une répartition en taches.

Celles-ci, qui présentent naturellement une épaisseur et développent de ce fait des surfaces latérales importantes, seraient à l'origine de l'accroissement  $\Delta S_0$ . Lorsque le recouvrement se poursuit, l'oxyde s'étale d'une façon homogène et l'épaisseur des paquets de feuillets kaolinitiques s'accroît; de plus, les paquets de feuillets s'associent partiellement : ces deux facteurs contribuent à faire décroître l'aire de la surface.

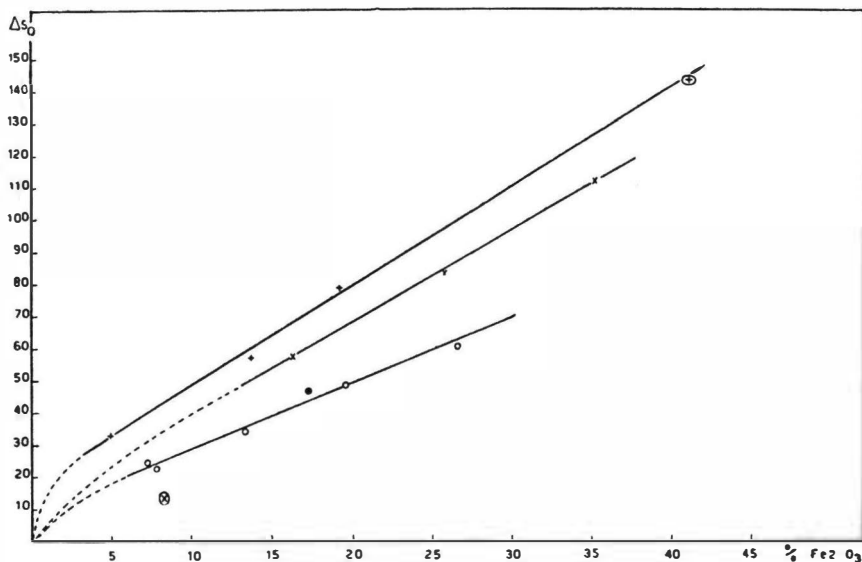
Les masses amorphes d'oxyde n'apparaissant qu'à ce stade, il semble normal d'introduire dans ce cas le concept de la « saturation » des surfaces en oxyde.

**B. Complexes préparés aux dépens de la kaolinite complètement déferrifiée en milieu acide (voie II).**

Nous avons étudié les combinaisons de la kaolinite avec  $\alpha\text{FeOOH}$  (voie IV),  $\gamma\text{FeOOH}$  (voie V) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (voie VI).

Ces différentes préparations révèlent au microscope électronique des structures identiques entre elles, mais très éloignées de celles observées pour les complexes  $\alpha$  et  $\gamma$  préparés à partir de la kaolinite déferrifiée en milieu neutre; les structures sont par contre très voisines de celle signalée pour les complexes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

On observe des agrégats de forte épaisseur complètement désordonnés : un nombre relativement élevé de pseudo-hexagones de kaolinite se présentent sur la « tranche », l'axe  $c$  parallèle au film-support. Les dimensions de ces agrégats sont de l'ordre de plusieurs milliers d'Angströms et leurs formes sont irrégulières. Leur structure est manifestement très poreuse; certains pores sont formés par de véritables « aiguilles » d'oxyde reliant des paquets de feuillets de kaolinite. Les bords sont fréquemment en « dents de scie » (photos 13, 14, 15, 16 et 17).



GRAPHIQUE 10.

- + Kaolinite de Yangambi +  $\gamma\text{FeOOH}$ .      ⊗ Kaolinite de Lubishi +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- ⊕ Kaolinite de Lubishi +  $\gamma\text{FeOOH}$ .      ○ Kaolinite de Yangambi +  $\alpha\text{FeOOH}$ .
- \* Kaolinite de Yangambi +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .      ● Kaolinite de Lubishi +  $\alpha\text{FeOOH}$ .

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

La réalisation d'une telle structure doit entraîner l'apparition de surfaces étendues se rapportant avant tout aux particules d'oxyde qui agglomèrent, en désordre, les hexagones de kaolinite. Aussi l'importance de la surface initiale n'aura-t-elle qu'une influence peu marquée.

La mesure des aires de surface B.E.T. en fonction de la teneur en oxyde de fer a prouvé le bien-fondé de ces déductions, ainsi qu'il ressort du tableau IX, relatif aux résultats expérimentaux et du graphique 10 qui dresse, pour les trois oxydes étudiés, la variation de  $\Delta S_0$  en fonction de la teneur en  $Fe_2O_3$  des préparations.

TABLEAU IX

Kaolinite utilisée	Oxyde de fer fixé	$Fe_2O_3$ (%)	$S_0$ ( $m^2/g$ )	$\Delta S_0$ ( $m^2/g$ )
<b>A. Kaolinite de Yangambi</b> (voie II) . . . . .	—	0	50,2	—
1. Idem . . . . .	$\alpha FeOOH$ (voie IV)	7,3	74,8	24,6
» . . . . .	» »	7,9	72,3	22,1
» . . . . .	» »	13,4	84,3	34,1
» . . . . .	» »	19,6	98,7	48,5
» . . . . .	» »	26,6	110,3	60,1
2. Idem . . . . .	$\gamma FeOOH$ (voie V)	5,0	83,3	33,1
» . . . . .	» »	13,9	107,0	56,8
» . . . . .	» »	19,3	128,8	78,6
3. Idem . . . . .	$Fe_2O_3$ (voie VI)	16,3	107,2	57,0
» . . . . .	» »	25,7	133,7	83,5
» . . . . .	» »	35,2	162,2	112,0
<b>B. Kaolinite de Lubishi</b> (voie II) . . . . .	—	0	66,6	—
1. Idem . . . . .	$\alpha FeOOH$ (voie IV)	17,3	113,0	46,4
2. Idem . . . . .	$\gamma FeOOH$ (voie V)	41,0	209,7	143,1
3. Idem . . . . .	$Fe_2O_3$ (voie VI)	8,3	80,4	13,8

On constate que l'augmentation de l'aire de surface varie d'une façon linéaire en fonction de la concentration en  $Fe_2O_3$  de l'échantillon, jusqu'à des teneurs en  $Fe_2O_3$  de l'ordre de 40 %. Les trois oxydes étudiés donnent lieu à des fonctions bien distinctes.

Il faut souligner l'importance des variations de  $\Delta S_o$  : pour des teneurs comprises entre 10 et 20 %, l'aire de la surface initiale est doublée (cas de la kaolinite de Yangambi).

Le caractère linéaire des variations tend à justifier le calcul de la surface spécifique propre de l'oxyde. En admettant le principe d'additivité, le coefficient angulaire serait en effet égal à la différence entre la surface spécifique de l'oxyde et celle de la kaolinite de départ. Si l'on corrige le calcul pour les pourcentages réels en oxyde hydraté, on obtient 320 m<sup>2</sup>/g pour la surface spécifique de  $\gamma\text{FeOOH}$ , 360 m<sup>2</sup>/g pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et 230 m<sup>2</sup>/g pour  $\alpha\text{FeOOH}$ .

Ces chiffres sont très élevés; pour la goethite préparée dans les mêmes conditions, NELSON [29] mesure une aire de surface de 78 m<sup>2</sup>/g. Il faut toutefois noter que nos valeurs ne concernent que les oxydes de fer en *combinaison* avec la kaolinite et non à l'état pur. Nous avons mesuré en réalité l'aire de surface de l'oxyde qui relie les différentes parties du « squelette » formé par les particules argileuses.

De plus, le phénomène d'accroissement de surface ne semble pas voisin de la saturation même pour des teneurs aussi élevées que 40 % d'oxyde.

Lors de nos recherches sur l'hystérésis de désorption, nous n'avons observé ce phénomène que pour les complexes synthétiques préparés aux dépens de la kaolinite déferrifiée en milieu acide. Ce fait s'explique par la structure de ces complexes telle que les observations précédentes la révèlent; que l'on se réfère à la théorie de la condensation capillaire de ZSIGMONDY, à celle de l'« ink-bottle » de KRAEMER et MAC BAIN, ou à celle de KOHAN, il est indispensable d'avoir affaire à une structure poreuse et à une distribution statistique des pores de différents diamètres (BRUNAUER [16]).

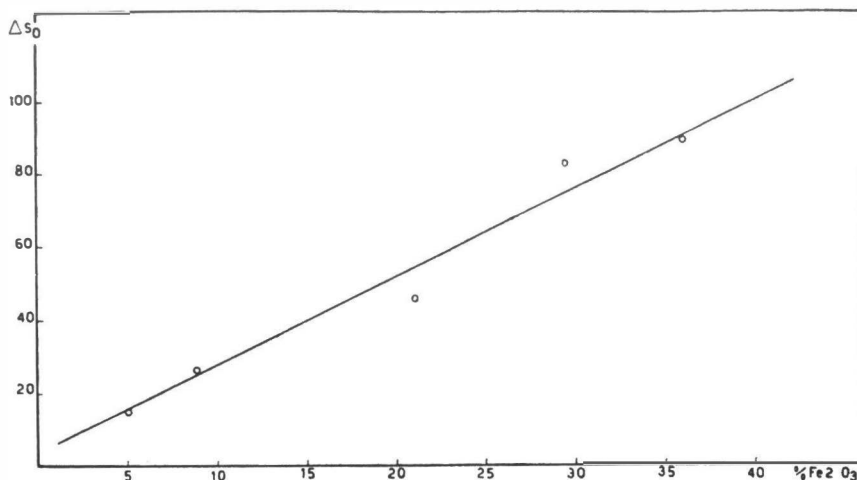
### C. Complexes préparés aux dépens de la kaolinite d'Hawthorn (voies *Ibis* et *IVter*).

Notre échantillon de kaolinite d'Hawthorn, argile de gisement, a subi un traitement acide (kaolinite-H).

Nous avons mesuré sa surface spécifique, après traitement selon la voie *Ibis*, et avons préparé une série de complexes Hawthorn- $\alpha\text{FeOOH}$ . Les quantités d'argile disponibles n'ont pas permis d'étudier des combinaisons avec les autres oxydes.

Au microscope électronique, ces préparations se sont révélées de structure très semblable à celle décrite pour les complexes préparés à partir des kaolinites déferrifiées en milieu acide : ce sont les mêmes agglomérats désordonnés, épais, avec un nombre assez grand d'hexagone sse présentant sur la tranche. Les photos 18 et 19 en montrent l'aspect.

## ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES



GRAPHIQUE 11.

Il était normal d'observer un accroissement important des aires de surface par rapport à celle de l'argile de départ. Le tableau X groupe les résultats expérimentaux, tandis que le graphique 11 montre la variation de  $\Delta S_0$  en fonction de la teneur en oxyde. La fonction linéaire rappelle celle reproduite au graphique 10; de plus, les variations sont très proches, en valeur absolue, de celles qui ont été mesurées pour le complexe kaolinite- $\alpha\text{FeOOH}$ .

Bien qu'il puisse s'agir d'une coïncidence fortuite, on soulignera l'étroite similitude des deux courbes, réalisée pour des kaolinites d'origines différentes, les unes extraites des sols de l'Afrique centrale, l'autre originaire d'un gisement américain; les premières ont subi une déferri-fication, la kaolinite américaine a été traitée différemment. De plus, la surface spécifique de celle-ci n'atteint environ que la moitié de celle des deux autres.

TABLEAU X

Kaolinite utilisée	Oxyde de fer fixé	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	So (m <sup>2</sup> /g)	Δ So (m <sup>2</sup> /g)
Kaolinite de Hawthorn .	—	0	29,3	—
» »	$\alpha\text{FeOOH}$ (voie IV <sup>ter</sup> )	5,1	44,1	14,8
» »	» »	8,9	55,6	26,3
» »	» »	21,1	75,1	45,8
» »	» »	29,4	112,3	83,0
» »	» »	36,0	118,6	89,3

D. Comparaison des résultats obtenus.

TABLEAU XI

Structure du complexe	Kaolinite de départ	Oxyde fixé	Forme de la variation de $\Delta S_o$ en f (%) $Fe_2O_3$
Étalement régulier de l'oxyde et recouvrement mutuel partiel des hexagones	déferriée en milieu neutre	$\alpha FeOOH$ $\gamma FeOOH$	courbe à maximum
Agrégats désordonnés, irréguliers et poreux	déferriée en milieu neutre	$Fe_2O_3$	accroissement linéaire
	déferriée en milieu acide	$\alpha FeOOH$ $\gamma FeOOH$ $Fe_2O_3$	accroissement linéaire
Agrégats désordonnés, irréguliers et poreux	kaolinite de Hawthorn	$\alpha FeOOH$	accroissement linéaire

Il résulte des données synthétiques du tableau XI, que :

1. Il existe une corrélation très nette entre la structure du complexe et la forme de la variation de  $\Delta S_o$  en fonction de la teneur en  $Fe_2O_3$  : à la structure régulière correspond une courbe à maximum, tandis que la formation d'un agrégat désordonné s'accompagne d'un accroissement linéaire de  $\Delta S_o$ .

2. La différence entre les deux types de structure est induite par la nature de la kaolinite à partir de laquelle on prépare l'échantillon et par la nature de l'oxyde de fer fixé. La première dépendance est prouvée par le fait que les mêmes oxydes ( $\alpha FeOOH$  et  $\gamma FeOOH$ ) donnent naissance à deux structures différentes, suivant qu'ils sont fixés sur une kaolinite déferriée en milieu neutre ou en milieu acide; la seconde dépendance ressort du fait qu'un même oxyde,  $Fe_2O_3$ , fixé sur deux argiles ayant subi, l'une le traitement acide et l'autre le traitement neutre, forme deux préparations à structure identique.

Pour coordonner nos observations, il sera fait appel à certaines hypothèses que nous espérons contrôler prochainement.

Il est admis actuellement que les tranches des pseudo-hexagones de kaolinite sont garnies de groupes hydroxyles, qui sont probablement

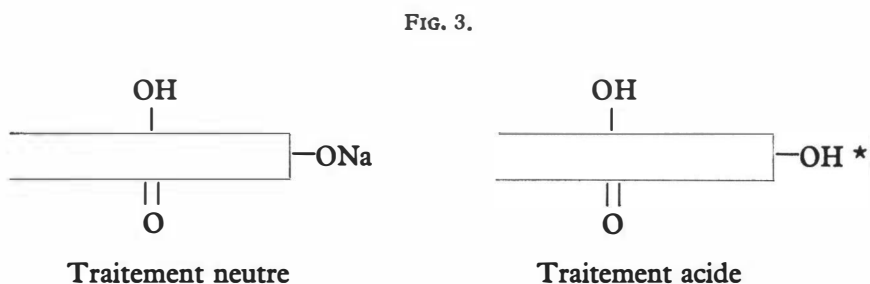


## ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

les groupes actifs pour l'échange de bases et que l'on qualifie, pour cette raison, d'« acidoïdes » (1).

On peut admettre que la déferrification en milieu neutre des kaolinites naturelles conduit à une neutralisation des OH acidoïdes et à la formation de groupes ONa en bordure des feuilletts, tandis que la déferrification en milieu acide fournit une argile dont les tranches sont garnies uniquement de groupes OH acidoïdes, c'est-à-dire fortement polarisés.

Nous schématiserons la nature superficielle des deux échantillons de départ de la façon suivante :



(L'astérisque en indice du groupe OH de la tranche indique son caractère spécial.)

Examinons quelques caractéristiques structurales des oxydes de fer.

Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , qu'il faut considérer séparément, n'a pratiquement pas de caractère cristallin et contient un nombre variable de molécules d'eau d'hydratation (La figure 2 donne la structure atomique de la goethite et celle de la lépidocrocite.)

Ces oxydes hydratés diffèrent par leur structure et par la fonction de l'atome d'hydrogène dans ces structures. D'après W.L. BRAGG [32], l'ion  $\text{H}^+$  de la goethite doit être considéré essentiellement comme un petit cation à coordination double, tandis qu'il joue un rôle fondamental dans la lépidocrocite; il forme en effet des liaisons d'hydrogène -O-H-O-H qui se disposent « comme des rubans zigzaguant parallèlement à l'axe  $\alpha$  en reliant les atomes d'oxygène situés dans des plans opposés ». Il est par ailleurs probable que l'interaction de la surface de la kaolinite avec celle des oxydes hydratés soit principalement due à l'interaction des

(1) Nous renvoyons, en ce qui concerne l'étendue des surfaces hydroxyliques, aux travaux de MCAULIFFE [30] et de MCAULIFFE et HENDRICKS [31].

groupes OH. On peut invoquer deux mécanismes : orientation mutuelle des dipôles ou formation de liaisons d'hydrogène. De toute façon, plus un groupe OH sera polarisé, plus l'interaction sera probable et forte.

Il est donc normal que, s'il a le « choix », l'oxyde hydraté se fixe principalement sur la tranche; mais ce phénomène n'est possible qu'avec la kaolinite ayant subi le traitement acide. Dans ce cas, l'oxyde hydraté pourra donc se fixer sur les tranches et réunir ainsi les pseudo-hexagones de kaolinite entre eux; par contre, si les groupes hydroxyliques acidoïdes ont été « neutralisés », l'oxyde hydraté se fixera de préférence sur les faces planes des pseudo-hexagones.

On réalise aisément que, de ce fait, les structures des agrégats *doivent* être différentes. Le mode de « condensation de l'oxyde hydraté en bordure » amène la formation des masses poreuses et irrégulières observées. La lépidocrocite, de structure naturellement plus ouverte, provoque l'accroissement le plus rapide de la surface. Le mode « condensation sur les faces planes » conduit à un étalement plus régulier de l'oxyde et à un empilement des pseudo-hexagones suivant une direction parallèle à l'axe *c*. La lépidocrocite, à cause de sa tendance naturelle à former des liaisons d'hydrogène, coordonne plus fortement les feuilletts adjacents et ne produit que de petites variations de surface.

Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se classe séparément puisque, quelle que soit la nature du matériel de départ, il amène la formation d'agrégats désordonnés; on pourrait interpréter ce fait par l'absence d'un caractère cristallin bien défini, qui inhiberait toute possibilité d'étalement régulier.

Bien que certaines hypothèses que nous venons de formuler requièrent un contrôle attentif, l'image proposée s'accorde dans l'ensemble, avec les résultats obtenus. Dans une étude ultérieure, nous envisagerons la question des surfaces hydroxyliques.

### **E. Données fournies par la diffraction d'électrons.**

La diffraction électronique est un phénomène qui se produit essentiellement à la surface des corps soumis au rayonnement; pour les recherches de structure superficielle, elle s'avère de ce fait plus instructive que la technique utilisant les rayons X.

Suivant nos observations et d'une façon générale, les préparations à « structure ordonnée » (tableau XI), c'est-à-dire les kaolinites déferrifiées en milieu neutre sur lesquelles sont fixés les oxydes  $\alpha$  ou  $\gamma\text{FeOOH}$ , présentent des spectres beaucoup plus nets que ceux fournis par les complexes de structure désordonnée et poreuse : pour les premiers, la finesse des raies et leur intensité sont beaucoup plus marquées. Cette constatation expérimentale relève à l'évidence de la différence entre les deux genres de structures.

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SURFACES DES ARGILES

Dans les complexes kaolinite +  $\alpha\text{FeOOH}$ , nous trouvons habituellement les raies suivantes :

TABLEAU XII

Espacement goethite (en kX)		Indices <i>h k l</i>	Intensité
théorique	observé		
4,96	4,95	0 2 0	moyenne
4,15	4,12	1 1 0	forte
3,363	3,32	1 2 0	faible
2,674	2,70	1 3 0	très faible
2,433	2,44	0 4 0	très faible
1,908	1,91	—	raies observées
1,788	1,80	2 1 1	rarement

On constate, sur la base de ces chiffres et de ceux présentés au tableau III, que les raies d'indice  $hk0$  apparaissent presque exclusivement. Cette observation tend à prouver que la goethite s'oriente avec l'axe  $c$  parallèle à l'axe  $c$  des microcristaux de la kaolinite.

Dans les complexes kaolinite+lépidocrocite, les raies de la lépidocrocite apparaissent d'une façon beaucoup moins évidente; la seule raie détectée d'une façon assez générale est celle qui correspond à l'espacement de 2,357 kX d'indice 111. Toutefois le fait que la raie 200 (à 2,486 kX) de la kaolinite est toujours renforcée dans les complexes kaolinite +  $\gamma\text{FeOOH}$ , permet de supposer qu'il y a superposition de la raie 0 3 1 (à 2,467 kX) de la lépidocrocite.

Nous avons noté occasionnellement les raies 120 à 3,284 kX et 220 à 1,844 kX. Le tableau XIII indique les raies du  $\gamma\text{FeOOH}$ , trouvées dans le spectre de diffraction des complexes kaolinite +  $\gamma\text{FeOOH}$ . Leur intensité est toujours faible même lorsque la proportion de  $\gamma\text{FeOOH}$  atteint environ 25 %.

TABLEAU XIII

Indices <i>h k l</i>	Espacement en kX	Remarques
1 2 0	3,284	raie observée occasionnellement
0 3 1	2,467	raie superposée à 200 de la kaolinite
1 1 1	2,357	raie observée fréquemment
2 2 0	1,844	raie observée occasionnellement

## DISCUSSION DES RÉSULTATS

Il semble, d'après ces données, que l'orientation de la lépidocrocite à la surface de l'argile ne s'effectue pas avec l'orientation de l'axe *c* mais d'une manière plus complexe.

Les complexes kaolinite+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne donnent pas de lignes caractéristiques dues à la présence de l'oxyde. On note uniquement que le *background* est d'autant plus intense que la proportion de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus élevée.

## VI. DISCUSSION DES RÉSULTATS

On ne saurait espérer une concordance quantitative rigoureuse entre les résultats obtenus à partir de l'étude de la déferrification des argiles naturelles et ceux fournis par l'examen des complexes synthétiques. Les oxydes naturels se sont en effet déposés sur les surfaces argileuses au cours de processus lents, et les combinaisons originelles dans lesquelles se trouve engagé l'atome de fer, avant sa précipitation, sont probablement organiques (D'HOORE [11] et BLOOMFIELD [34, 35]).

Dans quelle mesure ces deux conditions, qui ne sont pas remplies lors des synthèses artificielles, peuvent-elles modifier les propriétés des composés obtenus ?

La lenteur des processus de précipitation peut influencer la « maturité » de l'oxyde, c'est-à-dire le degré plus ou moins parfait de son caractère cristallin. RAO [36] a constaté que le vieillissement d'un gel d'oxyde de fer réduisait la quantité d'eau absorbée à la saturation et attribuait ce fait à la croissance des particules. MAC KENZIE [37] a conclu, par la voie de l'analyse thermique, que le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydraté, présent dans les argiles, reproduisait le même sommet à 345 °C que le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétique, précipité d'une solution de FeCl<sub>3</sub> par addition d'un excès d'ammoniaque et séché à 18 °C.

Ces différences sont d'ordre secondaire. De plus, notre objectif, que nous estimons atteint, vise à établir une concordance qualitative ou semi-quantitative entre les comportements des corps naturels et synthétiques.

Comparons en effet les complexes formés par fixation de l' $\alpha$ -FeOOH et du  $\gamma$ -FeOOH sur la kaolinite obtenue par déferrification préalable en milieu neutre, avec la kaolinite naturelle et les échantillons partiellement déferrifiés.

Une analogie structurale certaine existe entre ces complexes et la kaolinite naturelle; dans les deux cas, les pseudo-hexagones sont recouverts d'oxyde et certains sont partiellement empilés dans la direction de l'axe *c*. On constate également, de part et d'autre, la présence de taches d'accumulation d'oxyde en certains points de la surface argileuse. Par contre, les masses amorphes qui apparaissent dans les

argiles synthétiques, lorsque la concentration en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  atteint environ 20 %, n'ont pas été observées dans les échantillons de kaolinite naturelle qui ont été décrits. Nous attribuons leur formation à une saturation des surfaces argileuses en oxyde; il se forme, à ce moment, des masses amorphes individuellement indépendantes des particules de kaolinite.

L'examen au microscope électronique des kaolinites naturelles dont le contenu en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  était supérieur à 30 %, n'a pas permis de déceler des masses compactes et amorphes d'oxyde pur mais bien des petites particules fortement contrastées qui disparaissent après déferrification. Il se peut qu'aux masses amorphes formées par floculation rapide correspondent, en floculation lente, les microconcrétions.

L'analogie entre les complexes kaolinite +  $\alpha\text{FeOOH}$  et  $\gamma\text{FeOOH}$ , préparés avec de la kaolinite déferrifiée préalablement en milieu neutre, et les kaolinites naturelles ou partiellement déferrifiées n'est pas uniquement structurale. On constate aussi un parallélisme remarquable entre les courbes qui représentent la variation de l'aire de surface en fonction du contenu en oxyde pour ces deux espèces d'échantillons.

Lorsqu'on enlève progressivement l'oxyde de fer d'une argile naturelle, on assiste d'abord à une diminution de surface, puis, après passage par un minimum, à une nouvelle augmentation. Lorsqu'on fixe l'oxyde, on mesure dans une première étape une augmentation de surface puis, après passage par un maximum, une décroissance qui ramène l'aire de surface à une valeur proche de la grandeur initiale, c'est-à-dire de celle de la kaolinite complètement déferrifiée.

L'oxyde de fer de recouvrement peut donc imposer deux modifications distinctes à la surface d'une kaolinite naturelle, soit une augmentation, soit une diminution de surface. La reconnaissance de ces deux fonctions nous amène logiquement à classer l'oxyde en deux catégories. A la première appartient l'oxyde étalé de façon irrégulière sur la surface de la kaolinite. Cette espèce contribue à élever la surface spécifique, elle est peu résistante à l'action des réactifs déferrifiants et sa structure cristalline est probablement très imparfaite. La seconde catégorie contient l'oxyde étalé régulièrement sur la surface kaolinitique ou imbriqué entre les paquets de feuillets argileux. Cet oxyde impose par sa présence une diminution de surface spécifique de l'ensemble de la masse, il est beaucoup plus résistant à l'action des réactifs déferrifiants et sa structure cristalline est mieux organisée.

Lorsqu'on synthétise un complexe kaolinite-oxyde de fer à partir de la kaolinite préalablement déferrifiée en milieu neutre, on fixe d'abord un oxyde appartenant à la première catégorie (augmentation de surface), puis, lorsque la quantité d'oxyde devient suffisante, on passe à l'étalement homogène et à l'association des hexagones, c'est-à-dire aux caractéristiques de la seconde catégorie sans pour cela avoir

## Publications de l'INÉAC

Les publications de l'INÉAC peuvent être échangées contre des publications similaires et des périodiques émanant des Instituts belges ou étrangers. S'adresser : 12, rue aux Laines, à Bruxelles. Elles peuvent être obtenues moyennant versement du prix de vente au n° 8737 du compte chèques postaux de l'Institut.

Les études sont publiées sous la responsabilité de leurs auteurs.

### SÉRIE SCIENTIFIQUE

1. LEBRUN, J., **Les essences forestières des régions montagneuses du Congo oriental**, 264 pp., 28 fig., 18 pl., 25 fr., 1935 (épuisé).
2. STEYAERT, R.-L., **Un parasite naturel du *Stephanoderes*. Le *Beauveria bassiana* (BALS.) VUILLEMIN**, 46 pp., 16 fig., 5 fr., 1935 (épuisé).
3. GHESQUIÈRE, J., **État sanitaire de quelques palmeraies de la province de Coquilhatville**, 40 pp., 15 fr., 1935.
4. STANER, P., **Quelques plantes congolaises à fruits comestibles**, 56 pp., 9 fig., 9 fr., 1935 (épuisé).
5. BEIRNAERT, A., **Introduction à la biologie florale du palmier à huile**, 42 pp., 28 fig., 12 fr., 1935 (épuisé).
6. JURION, F., **La brûlure des caféiers**, 28 pp., 30 fig., 8 fr., 1936 (épuisé).
7. STEYAERT, R.-L., **Étude des facteurs météorologiques régissant la pullulation du *Rhizoctonia Solani* KÜHN sur le cotonnier**, 27 pp., 3 fig., 20 fr., 1936.
8. LEROY, J.-V., **Observations relatives à quelques insectes attaquant le caféier**, 30 pp., 9 fig., 10 fr., 1936 (épuisé).
9. STEYAERT, R.-L., **Le port et la pathologie du cotonnier. — Influence des facteurs météorologiques**, 32 pp., 11 fig., 17 tabl., 30 fr., 1936 (épuisé).
10. LEROY, J.-V., **Observations relatives à quelques hémiptères du cotonnier**, 20 pp., 18 pl., 9 fig., 35 fr., 1936 (épuisé).
11. STOFFELS, E., **La sélection du caféier *arabica* à la station de Mulungu. (Premières communications)**, 41 pp., 22 fig., 12 fr., 1936 (épuisé).
12. OPSOMER, J.-E., **Recherches sur la « Méthodique » de l'amélioration du riz à Yangambi. I. La technique des essais**, 25 pp., 2 fig., 15 tabl., 25 fr., 1937.
13. STEYAERT, R.-L., **Présence du *Sclerospora Maydis* (RAC.) PALM (*S. javanica* PALM) au Congo belge**, 16 pp., 1 pl., 15 fr., 1937.
14. OPSOMER, J.-E., **Notes techniques sur la conduite des essais avec plantes annuelles et l'analyse des résultats**, 79 pp., 16 fig., 20 fr., 1937 (épuisé).
15. OPSOMER, J.-E., **Recherches sur la « Méthodique » de l'amélioration du riz à Yangambi. II. Études de biologie florale. — Essais d'hybridation**, 39 pp., 7 fig., 25 fr., 1938.
16. STEYAERT, R.-L., **La sélection du cotonnier pour la résistance aux stigmato-mycoses**, 29 pp., 10 tabl., 8 fig., 20 fr., 1939.
17. GILBERT, G., **Observations préliminaires sur la morphologie des plantules forestières au Congo belge**, 28 pp., 7 fig., 20 fr., 1939.
18. STEYAERT, R.-L., **Notes sur deux conditions pathologiques de l'*Elaeis guineensis***, 13 pp., 5 fig., 10 fr., 1939.
19. HENDRICKX, F., **Observations sur la maladie verruqueuse des fruits du caféier**, 11 pp., 1 fig., 10 fr., 1939.
20. HENRARD, P., **Réaction de la microflore du sol aux feux de brousse. — Essai préliminaire exécuté dans la région de Kisantu**, 23 pp., 15 fr., 1939.
21. SOYER, D., **La "rosette" de l'arachide. — Recherches sur les vecteurs possibles de la maladie**, 23 pp., 7 fig., 18 fr., 1939.
22. FERRAND, M., **Observations sur les variations de la concentration du latex *in situ* par la microméthode de la goutte de latex**, 33 pp., 1 fig., 20 fr., 1941.

23. WOUTERS, W., **Contribution à la biologie florale du maïs. — Sa pollinisation libre et sa pollinisation contrôlée en Afrique centrale**, 51 pp., 11 fig., 30 fr., 1941.
24. OPSOMER, J.-E., **Contribution à l'étude de l'hétérosis chez le riz**, 30 pp., 1 fig., 18 fr., 1942.
- 24bis. VRIJDAGH, J., **Étude sur la biologie des *Dysdercus supersticiosus* F. (Hemiptera)**, 19 pp., 10 tabl., 15 fr., 1941 (épuisé).
25. DE LEENHEER, L., **Introduction à l'étude minéralogique des sols du Congo belge**, 45 pp., 4 fig., 25 fr., 1944.
- 25bis. STOFFELS, E., **La sélection du caféier *arabica* à la station de Mulungu, (Deuxièmes communications)**, 72 pp., 11 fig., 30 tabl., 50 fr., 1942 (épuisé).
26. HENDRICKX, F.-L., LEFÈVRE, P.-C. et LEROY, J.-V., **Les *Antestia* spp. au Kivu**, 69 pp., 9 fig., 5 graph., 50 fr., 1942 (épuisé).
27. BEIRNAERT, A. et VANDERWEYEN, R., **Contribution à l'étude génétique et biométrique des variétés d'*Elaeis guineensis* JACQUIN. (Communication n° 4 sur le palmier à huile)**, 100 pp., 9 fig., 34 tabl., 60 fr., 1941 (épuisé).
28. VRIJDAGH, J., **Étude de l'acarirose du cotonnier, causée par *Hemitarsonemus latus* (BANKS) au Congo belge**, 25 pp., 6 fig., 20 fr., 1942 (épuisé).
29. SOYER, D., **Miride du cotonnier, *Creontiades pallidus* RAMB. Capsidae (Miridae)**, 15 pp., 8 fig., 25 fr., 1942 (épuisé).
30. LEFÈVRE, P.-C., **Introduction à l'étude de *Helopeltis orophila* GHESQ.**, 46 pp., 6 graph., 10 tabl., 14 photos, 45 fr., 1942 (épuisé).
31. VRIJDAGH, J., **Étude comparée sur la biologie de *Dysdercus nigrofasciatus* STAL, et *Dysdercus melanoderes* KARSCH.**, 32 pp., 1 fig., 3 pl. en couleur, 40 fr., 1942 (épuisé).
32. CASTAGNE, E., ADRIAENS, L. et ISTAS, R., **Contribution à l'étude chimique de quelques bois congolais**, 30 pp., 15 fr., 1946.
33. SOYER, D., **Une nouvelle maladie du cotonnier. La Psyllose provoquée par *Paurocephala gossypii* RUSSELL**, 40 pp., 1 pl., 9 fig., 50 fr., 1947.
34. WOUTERS, W., **Contribution à l'étude taxonomique et caryologique du genre *Gossypium* et application à l'amélioration du cotonnier au Congo belge**, 383 pp., 5 pl., 18 fig., 250 fr., 1948.
35. HENDRICKX, F.-L., **Sylloge fungorum congensium**, 216 pp., 100 fr., 1948.
36. FOUARGE, J., **L'attaque du bois de Limba (*Terminalia superba* ENGL. et DIELS) par le *Lycetus brunneus* LE C.**, 17 pp., 9 fig., 15 fr., 1947.
37. DONIS, C., **Essai d'économie forestière au Mayumbe**, 92 pp., 3 cartes, 63 fig., 70 fr., 1948.
38. D'HOORE, J. et FRIPIAT, J., **Recherches sur les variations de structure du sol à Yangambi**, 60 pp., 8 fig., 30 fr., 1948.
39. HOMÈS, M. V., **L'alimentation minérale du Palmier à huile *Elaeis guineensis* JACQ.**, 124 pp., 16 fig., 100 fr., 1949.
40. ENGELBEEN, M., **Contribution expérimentale à l'étude de la Biologie florale de *Cinchona Ledgeriana* MOENS**, 140 pp., 18 fig., 28 photos, 120 fr., 1949.
41. SCHMITZ, G., **La Pyrale du Caféier Robusta *Dichocrocis crocodora* MEYRICK, biologie et moyens de lutte**, 132 pp., 36 fig., 100 fr., 1949.
42. VANDERWEYEN, R. et ROELS, O., **Les variétés d'*Elaeis guineensis* JACQUIN du type *albescens* et l'*Elaeis melanococca* GAERTNER (em. BAILEY), Note préliminaire**, 24 pp., 16 fig., 3 pl., 30 fr., 1949.
43. GERMAIN, R., **Reconnaissance géobotanique dans le Nord du Kwango**, 22 pp., 13 fig., 25 fr., 1949.
44. LAUDELOUT, H. et D'HOORE, J., **Influence du milieu sur les matières humiques en relation avec la microflore du sol dans la région de Yangambi**, 32 pp., 20 fr., 1949.

36. LECOMTE, M., **Étude des qualités et des méthodes de multiplication des nouvelles variétés cotonnières au Congo belge**, 56 pp., 4 fig., 40 fr., 1949.
37. VANDERWEYEN, R. et MICLOTTE, H., **Valeur des graines d'*Elaeis guineensis* JACQ. livrées par la station de Yangambi**, 24 pp., 15 fr., 1949.
38. FOUARGE, J., SACRE, E. et MOTTET, A., **Appropriation des bois congolais aux besoins de la Métropole**, 17 pp., 20 fr., 1950.
39. PICHEL, R.-J., **Premiers résultats en matière de sélection précoce chez l'*Hevea***, 43 pp., 10 fig., 40 fr., 1951.
40. BAPTIST, A.-G., **Matériaux pour l'étude de l'économie rurale des populations de la Cuvette forestière du Congo belge**, 63 pp., 50 fr., 1951.

## FLORE DU CONGO BELGE ET DU RUANDA-URUNDI

### SPERMATOPHYTES

Volume I, 456 pp., 43 pl., 12 fig., édition sur papier ordinaire : 300 fr., édition sur papier bible : 500 fr., 1948.

Volume II, 620 pp., 58 pl., 9 fig., édition sur papier ordinaire : 300 fr., édition sur papier bible : 500 fr., 1951.

Volume III, 588 pp., 40 pl., 46 fig., édition sur papier ordinaire : 300 fr., édition sur papier bible : 500 fr., 1952.

### COLLECTION IN-4°

LOUIS, J. et FOUARGE, J., **Essences forestières et bois du Congo.**

Fascicule 1. Introduction (*en préparation*).

Fascicule 2. *Afrormosia elata*, 22 pp., 6 pl., 3 fig., 55 fr., 1943.

Fascicule 3. *Guarea Thompsoni*, 38 pp., 4 pl., 8 fig., 85 fr., 1944.

Fascicule 4. *Entandrophragma palustre*, 75 pp., 4 pl., 5 fig., 180 fr., 1947.

Fascicule 5. *Guarea Laurentii*, XIV—14 pp., 1 portrait héliogr., 3 pl., 60 fr., 1948.

Fascicule 6. *Macrolobium Dewevrei*, 44 pp., 5 pl., 4 fig., 90 fr., 1949.

BERNARD, E., **Le climat écologique de la Cuvette centrale congolaise**, 240 pp., 36 fig., 2 cartes, 70 tabl., 300 fr., 1945.

BULTOT, F., **Régimes normaux et cartes des précipitations dans l'Est du Congo belge (Long. : 26° à 31° Est, Lat. : 4° Nord à 5° Sud) pour la période 1930 à 1946** (Communication n° 1 du Bureau climatologique), 56 pp., 1 fig., 1 pl., 13 cartes, 300 fr., 1950.

BULTOT, F., **Carte des régions climatiques du Congo belge établie d'après les critères de Köppen** (Communication n° 2 du Bureau climatologique), 16 pp., 1 carte, 80 fr., 1950.

BULTOT, F., **Sur le caractère organisé de la pluie au Congo belge** (Communication n° 6 du Bureau climatologique), 16 pp., 8 cartes, 80 fr., 1952.

\*\*\* **Chutes de pluie au Congo belge et au Ruanda-Urundi pendant la décade 1940-1949** (Communication n° 3 du Bureau climatologique), 248 pp., 160 fr., 1951.

\*\*\* **Bulletin climatologique annuel du Congo belge et du Ruanda-Urundi. Année 1950** (Communication n° 4 du Bureau climatologique), 103 pp., 100 fr., 1952.

\*\*\* **Bulletin climatologique annuel du Congo belge et du Ruanda-Urundi. Année 1951** (Communication n° 5 du Bureau climatologique), 99 pp., 100 fr., 1952.

### HORS SÉRIE

\*\*\* **Renseignements économiques sur les plantations du secteur central de Yangambi**, 24 pp., 10 fr., 1935.

\*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1936**, 143 pp., 48 fig., 30 fr., 1937.

\*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1937**, 181 pp., 26 fig., 1 carte hors texte, 40 fr., 1938.



16. SOYER, D., **Les caractéristiques du cotonnier au Lomami. — Étude comparative de cinq variétés de cotonniers expérimentées à la Station de Gandajika**, 60 pp., 14 fig., 3 pl., 24 tabl., 40 fr., 1937.
17. RINGOET, A., **La culture du quinquina. — Possibilités au Congo belge**, 40 pp., 9 fig., 20 fr., 1938 (épuisé).
18. GILLAIN, J., **Contribution à l'étude des races bovines indigènes au Congo belge**, 33 pp., 16 fig., 20 fr., 1938.
19. OPSOMER, J.-E. et CARNEWAL, J., **Rapport sur les essais comparatifs de décor-ticage de riz exécutés à Yangambi en 1936 et 1937**, 39 pp., 6 fig., 12 tabl. hors-texte, 25 fr., 1938.
20. LECOMTE, M., **Recherches sur le cotonnier dans les régions de savane de l'Uele**, 38 pp., 4 fig., 8 photos, 20 fr., 1938.
21. WILBAUX, R., **Recherches sur la préparation du café par voie humide**, 45 pp., 11 fig., 30 fr., 1938.
22. BANNEUX, L., **Quelques données économiques sur le coton au Congo belge**, 46 pp., 25 fr., 1938.
23. GILLAIN, J., **"East Coast Fever". — Traitement et immunisation des bovidés**, 32 pp., 14 graphiques, 20 fr., 1939.
24. STOFFELS, E.-H.-J., **Le quinquina**, 51 pp., 21 fig., 3 pl., 12 tabl., 18 fr., 1939 (épuisé).
- 25a. FERRAND, M., **Directives pour l'établissement d'une plantation d'*Hevea* greffés au Congo belge**, 48 pp., 4 pl., 13 fig., 30 fr., 1941.
- 25b. FERRAND, M., **Aanwijzingen voor het aanleggen van een geënte *Hevea* aan-planting in Belgisch-Congo**, 51 pp., 4 pl., 13 fig., 30 fr., 1941.
26. BEIRNAERT, A., **La technique culturale sous l'Équateur**, xi-86 pp., 1 portrait héliogr., 4 fig., 22 fr., 1941 (épuisé).
27. LIVENS, J., **L'étude du sol et sa nécessité au Congo belge**, 53 pp., 1 fig., 16 fr., 1943 (épuisé).
- 27bis. BEIRNAERT, A. et VANDERWEYEN, R., **Note préliminaire concernant l'in-fluence du dispositif de plantation sur les rendements. (Communication n° 1 sur le palmier à huile)**, 26 pp., 8 tabl., 10 fr., 1940 (épuisé).
28. RINGOET, A., **Note sur la culture du cacaoyer et son avenir au Congo belge**, 82 pp., 6 fig., 36 fr., 1944.
- 28bis. BEIRNAERT, A. et VANDERWEYEN, R., **Les graines livrées par la station de Yangambi (Communication n° 2 sur le palmier à huile)**, 41 pp., 15 fr., 1941 (épuisé).
29. WAELKENS, M. et LECOMTE, M., **Le choix de la variété de coton dans les Districts de l'Uele et de l'Ubangui**, 31 pp., 7 tabl., 25 fr., 1941 (épuisé).
30. BEIRNAERT, A. et VANDERWEYEN, R., **Influence de l'origine variétale sur les rendements (Communication n° 3 sur le palmier à huile)**, 26 pp., 8 tabl., 20 fr., 1941 (épuisé).
31. POSKIN, J.-H., **La taille du caféier *robusta***, 59 pp., 8 fig., 25 photos, 60 fr., 1942 (épuisé).
32. BROUWERS, M.-J.-A., **La greffe de l'*Hevea* en pépinière et au champ**, 29 pp., 8 fig., 12 photos, 30 fr., 1943 (épuisé).
33. DE POERCK, R., **Note contributive à l'amélioration des agrumes au Congo belge**, 78 pp., 60 fr., 1945 (épuisé).
34. DE MEULEMEESTER, D. et RAES, G., **Caractéristiques de certaines variétés de coton spécialement congolaises, Première partie**, 110 pp., 40 fr., 1947.
35. DE MEULEMEESTER, D. et RAES, G., **Caractéristiques de certaines variétés de coton spécialement congolaises, Deuxième partie**, 37 pp., 40 fr., 1947.

45. LÉONARD, J., **Étude botanique des copaliers du Congo belge**, 158 pp., 23 photos, 16 fig., 3 pl., 130 fr., 1950.
46. KELLOGG, C. E. et DAVOL, F. D., **An exploratory study of soil groups in the Belgian Congo**, 73 pp., 35 photos, 100 fr., 1949.
47. LAUDELOUT, H., **Étude pédologique d'un essai de fumure minérale de l'« Elaeis » à Yangambi**, 21 pp., 25 fr., 1950.
48. LEFÈVRE, P. C., *Bruchus obtectus* SAY ou **Bruche des haricots** (*Phaseolus vulgaris* L.), 68 pp., 35 fr., 1950.
49. LECOMTE, M., DE COENE, R. et CORCELLE, F., **Observations sur les réactions du cotonnier aux conditions de milieu**, 55 pp., 7 fig., 70 fr., 1951.
50. LAUDELOUT, H. et DU BOIS, H., **Microbiologie des sols latéritiques de l'Uele**, 36 pp., 30 fr., 1951.
51. DONIS, C. et MAUDOUX, E., **Sur l'uniformisation par le haut. Une méthode de conversion des forêts sauvages**, 80 pp., 4 fig. hors texte, 100 fr., 1951.
52. GERMAIN, R., **Les associations végétales de la plaine de la Ruzizi (Congo belge) en relation avec le milieu**, 322 pp., 28 fig., 83 photos, 180 fr., 1952.
53. ISTAS, J.-R. et RAEKELBOOM, E.-L., **Contribution à l'étude chimique des bois du Mayumbe**, 124 pp., 100 fr., 1952.
54. FRIPIAT, J.-J., et GASTUCHE, M.-C., **Etude physico-chimique des surfaces des argiles. Les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes du fer trivalent**, 60 pp., 50 fr., 1952.

#### SÉRIE TECHNIQUE

1. RINGOET, A., **Notes sur la préparation du café**, 52 pp., 13 fig., 5 fr., 1935 (épuisé).
2. SOYER, L., **Les méthodes de mensuration de la longueur des fibres du coton**, 27 pp., 12 fig., 3 fr., 1935 (épuisé).
3. SOYER, L., **Technique de l'autofécondation et de l'hybridation des fleurs du cotonnier**, 19 pp., 4 fig., 2 fr., 1935 (épuisé).
4. BEIRNAERT, A., **Germination des graines du palmier *Elaeis***, 39 pp., 7 fig., 8 fr., 1936 (épuisé).
5. WÆLKENS, M., **Travaux de sélection du coton**, 107 pp., 23 fig., 50 fr., 1936.
6. FERRAND, M., **La multiplication de *Hevea brasiliensis* au Congo belge**, 34 pp., 11 fig., 12 fr., 1936 (épuisé).
7. REYFENS, J.-L., **La production de la banane au Cameroun**, 22 pp., 20 fig., 8 fr., 1936 (épuisé).
8. PITTEY, R., **Quelques données sur l'expérimentation cotonnière. — Influence de la date des semis sur le rendement. — Essais comparatifs**, 61 pp., 47 tabl., 23 fig., 40 fr., 1936.
9. WÆLKENS, M., **La purification du Triumph Big Boll dans l'Uele**, 44 pp., 22 fig., 30 fr., 1936.
10. WÆLKENS, M., **La campagne cotonnière 1935-1936**, 46 pp., 9 fig., 25 fr., 1936.
11. WILBAUX, R., **Quelques données sur l'épuration de l'huile de palme**, 16 pp., 6 fig., 5 fr., 1937 (épuisé).
12. STOFFELS, E., **La taille du caféier *arabica* au Kivu**, 34 pp., 22 fig., 8 photos et 9 planches, 15 fr., 1937 (épuisé).
13. WILBAUX, R., **Recherches préliminaires sur la préparation du café par voie humide**, 50 pp., 3 fig., 12 fr., 1937 (épuisé).
14. SOYER, L., **Une méthode d'appréciation du coton-graines**, 30 pp., 7 fig., 9 tabl., 8 fr., 1937 (épuisé).
15. WILBAUX, R., **Recherches préliminaires sur la préparation du cacao**, 71 pp., 9 fig., 40 fr., 1937 (épuisé).

- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1938** (1<sup>re</sup> partie), 272 pp., 35 fig., 1 carte hors texte, 60 fr., 1939.
- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1938** (2<sup>e</sup> partie), 216 pp., 50 fr., 1939.
- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1939**, 301 pp., 2 fig., 1 carte hors texte, 50 fr., 1941.
- \*\*\* **Rapport pour les Exercices 1940 et 1941**, 152 pp., 50 fr., 1943 (imprimé en Afrique) (épuisé).
- \*\*\* **Rapport pour les Exercices 1942 et 1943**, 154 pp., 50 fr., 1944 (imprimé en Afrique) (épuisé).
- \*\*\* **Rapport pour les Exercices 1944 et 1945**, 191 pp., 80 fr., 1947.
- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1946**, 184 pp., 70 fr., 1948.
- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1947**, 217 pp., 80 fr., 1948.
- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1948**, 290 pp., 150 fr., 1949.
- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1949**, 306 pp., 150 fr., 1950.
- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1950**, 392 pp., 160 fr., 1951.
- \*\*\* **Rapport annuel pour l'Exercice 1951**, 436 pp., 160 fr., 1952.
- GOEDERT, P., **Le régime pluvial au Congo belge**, 45 pp., 4 tabl., 15 planches et 2 graphiques hors texte, 40 fr., 1938.
- BELOT, R.-M., **La sériciculture au Congo belge**, 148 pp., 65 fig., 15 fr., 1938 (épuisé).
- BAEYENS, J., **Les sols de l'Afrique centrale et spécialement du Congo belge**, t. I. Le Bas-Congo, 375 pp., 9 cartes, 31 fig., 40 ph., 50 tabl., 150 fr., 1938 (épuisé).
- LEBRUN, J., **Recherches morphologiques et systématiques sur les caffiers du Congo**, 183 pp., 19 pl., 80 fr., 1941 (épuisé).
- TONDEUR, R., **Recherches chimiques sur les alcaloïdes de l'« Erythrophleum »**, 52 pp., 50 fr., 1950.
- \*\*\* **Communications de l'I.N.É.A.C., Recueil n° 1**, 66 pp., 7 fig., 60 fr., 1943 (imprimé en Afrique).
- \*\*\* **Communications de l'I.N.É.A.C., Recueil n° 2**, 144 pp., 60 fr., 1945 (imprimé en Afrique).
- \*\*\* **Comptes rendus de la Semaine agricole de Yangambi** (du 26 février au 5 mars 1947), 2 vol. illustr., 952 pp., 500 fr., 1947.

## FICHES BIBLIOGRAPHIQUES

Les fiches bibliographiques éditées par l'Institut peuvent être distribuées au public moyennant un abonnement annuel de 500 francs (pour l'étranger, port en plus). Cette documentation bibliographique est éditée bimensuellement, en fascicules d'importance variable, et comprend environ 3000 fiches chaque année. Elle résulte du recensement régulier des acquisitions des bibliothèques de l'Institut qui reçoivent la plupart des publications périodiques et des ouvrages de fond intéressant la recherche agronomique en général et plus spécialement la mise en valeur agricole des pays tropicaux et subtropicaux.

Outre les indications bibliographiques habituelles, ces fiches comportent un indice de classification (établi d'après un système empirique calqué sur l'organisation de l'Institut) et un compte rendu sommaire en quelques lignes.

Un fascicule-spécimen peut être obtenu sur demande.

## BULLETIN D'INFORMATION DE L'I.N.É.A.C.

1. Publié sous la même couverture que le **Bulletin agricole du Congo belge** (s'adresser à la Rédaction de ce dernier Bulletin, au Ministère des Colonies, 7, place Royale, Bruxelles).

2. Publié séparément (s'adresser à l'I.N.É.A.C.).

Vol. I, 1952 (trimestriel) : 75 fr.

Vol. II, 1953 (bimestriel) : 100 fr.

## DISCUSSION DES RÉSULTATS

de transition nette dans l'organisation de la structure cristalline, ce qui est normal vu la rapidité du processus de floculation.

Si nous nous rapportons maintenant à la structure et aux propriétés des complexes préparés aux dépens des kaolinites déferrifiées au préalable par voie acide, nous ne trouvons aucune équivalence avec les observations effectuées sur les kaolinites naturelles ou partiellement déferrifiées, étudiées jusqu'à présent. A notre sens, la différence fondamentale réside dans l'augmentation constante de l'aire de surface qui accompagne la fixation de quantités croissantes d'oxyde.

Nous pouvons rapporter cette constatation aux résultats obtenus par J. LUNIN [38] : si on précipite du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  d'une solution de  $\text{FeCl}_3$  sur une kaolinite-H, on constate que la quantité de fer retenue augmente constamment en fonction de la quantité additionnée au système.

Si nous représentons par « S » la quantité symétrique d'ions <sup>(1)</sup>, on constate que le nombre de quantités symétriques d'ions  $\text{Fe}^{+3}$  retenues croissent quasi linéairement avec le nombre de quantités symétriques ajoutées, jusqu'aux valeurs élevées de 10 S.

Puisqu'on assigne à la kaolinite une capacité d'échange de base moyenne de 5 milliéquivalents, on conclura que la fonction linéaire subsiste au-delà de quantités de fer fixées de l'ordre de 50 milliéquivalents, c'est-à-dire au-delà de 4 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par g d'argile.

L'oxyde fixé engendre donc de nouvelles surfaces adsorbantes, qui ne peuvent être que des surfaces « oxyde de fer »; ce point s'accorde parfaitement avec nos résultats expérimentaux. Le fait de n'avoir pas constaté d'équivalence entre la structure de ces complexes et celle des kaolinites naturelles étudiées jusqu'à présent, n'exclut nullement la possibilité d'établir une telle correspondance.

En ce qui concerne les kaolinites à haute teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , celles par exemple qui se trouvent dans les terres latéritiques, l'examen au microscope électronique des fractions  $< 2 \mu$  isolées de granules latéritiques concrétionnés a révélé la présence d'éléments à structure désordonnée d'aspect similaire à celui sous lequel se présentent nos complexes préparés à partir de kaolinites acides. Nos recherches sont actuellement poursuivies à ce sujet.

Les résultats décrits au chapitre V ont mis en évidence l'importance primordiale de la nature de la kaolinite de départ sur la structure et les propriétés des complexes kaolinite-oxyde de fer. L'hypothèse proposée pour expliquer ces différences revient à assigner un rôle essentiel à la nature ionique des surfaces latérales des particules de kaolinite.

Si le mécanisme proposé est exact, les conditions ioniques dans lesquelles se forment naturellement les recouvrements d'oxyde des

---

(1) Définie comme le nombre d'équivalents de cet ion égal à la capacité d'échange de base.

kaolinites, sont très importantes pour expliquer l'évolution et les propriétés de ces recouvrements.

Si la kaolinite est une kaolinite-M <sup>(1)</sup>, la structure des complexes « kaolinite-oxyde » est compacte, ordonnée, non poreuse; une saturation des surfaces se produit assez rapidement et les quantités excédentaires d'oxyde forment des particules d'oxyde pur. Au contraire, si la kaolinite est une kaolinite-H, le complexe résultant a une structure désordonnée, poreuse, qui a une capacité quasi indéfinie d'adsorption d'oxyde.

(1) M. cation alcalin ou alcalino-terreux.

## CONCLUSIONS

Notre travail est axé sur l'étude des combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer, sous l'angle quasi exclusif des propriétés des surfaces. Les diverses expériences et observations réalisées permettent les conclusions suivantes :

1. L'oxyde de fer qui recouvre les surfaces des kaolinites naturelles se présente sous deux formes fonctionnant de façons différentes.
2. Il existe deux genres de combinaisons « kaolinite-oxyde de fer » de structure et de propriétés de surface bien distinctes.
3. La formation de l'un ou l'autre de ces types dépend de la nature de la kaolinite de départ.
4. La nature des bords des feuillets de kaolinite est probablement la cause de ces différences.

Il nous reste l'agréable devoir de remercier tous ceux qui ont prêté leur concours à la réalisation de nos recherches. Nous exprimons notre respectueuse gratitude à Monsieur V. ANTOINE, Directeur de l'Institut agronomique de l'Université de Louvain, qui a mis à notre disposition le microscope électronique, dû à la générosité des États-Unis d'Amérique.

Nous remercions également Monsieur J. COUVREUR, technicien attaché à notre Laboratoire, de son assistance dévouée.

INÉAC

*Laboratoire des colloïdes des sols tropicaux.  
Institut agronomique  
de l'Université de Louvain.*



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] KELLOGG, C.E. et DAVOL, F.D., An exploratory study of soils groups in the Belgian Congo, INÉAC, Bruxelles. Sér. sci., 46, 73 pp. (1949).
- [2] BATES, T.F., HILDEBRAND, F.A. et SWINEFORD, A., *Amer. Miner.*, XXXV, p. 463 (1950).
- [3] TYNER, E.H., The use of sodium metaphosphate for dispersion of soils for mechanical analysis, *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, IV, pp. 106-113 (1939). — VAN OLPHEM, H., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, LXIX, 2 (1950).
- [4] JEFFRIES, C.D., *Soil Sci.*, LII, p. 451 (1942).
- [5] DEB, B.C., The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal, *Jl Soil Sci.*, I, 2, pp. 212-20 (1950).
- [6] VAN SCHUYLENBORGH, J., The electrokinetic behaviour of the sesqui-oxide hydrates and its bearing on the genesis of clay minerals, *C.R. 4th Int. Cong. Soil Sci.*, Amsterdam, I, pp. 89-92 (1950).
- [7] [9] GOLDSZTAUB, M.S., *Bull. Soc. franç. Min.* (1935).
- [8] BRINDLEY, G.W., X-Ray identification and structure of clay minerals, *British Min. Soc.* (1950).
- [10] KUNIN, *Soil Sci.*, LIII, p. 211 (1942).
- [11] D'HOORE, J., Les composés du fer dans le sol, *Bull. agric. Congo belge*, XL, pp. 66-85 (1949).
- [12] MAKOWER, SHAW et ALEXANDER, *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, II, pp. 101-9 (1937).
- [13] EMMETT, P.H. et BRUNAUER, S., *Jl Amer. Chem. Soc.*, LIX, p. 1553 (1937).
- [14] EMMETT, P.H., BRUNAUER, S. et LOVE, K., *Soil Sci.*, XLV, pp. 57-65 (1938).
- [15] N.B.S. N.A.C.A., Tables of thermal properties of gases (1949), table 9-50 Vapor Pressure of O<sub>2</sub>, table 11-50 Vapor Pressure of N<sub>2</sub>.
- [16] BRUNAUER, S., The absorption of gases and vapours, I. Physical absorption, Oxford Univ. Press. Londres, 511 pp. (1945).
- [17] BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E. et TELLER, E., *Jl Amer. Chem. Soc.*, LXII, p. 1723 (1940).
- [18] HARKINS et JURA, *Jl Amer. Chem. Soc.*, LXVI, p. 1366 (1944); *Colloid Chem.*, VI, 1 (1946).
- [19] JOYNER, G. et EMMETT, P.H., *Jl Amer. Chem. Soc.*, LXX, p. 2353 (1948).
- [20] McEWAN, D.M.C., *Trans. Farad. Soc.*, XLIV, p. 349 (1948).
- [21] McEWAN, D.M.C., *Clay Miner. Bull.*, 2 (1948).
- [22] HENDRICKS, S.B. et DYAL, L.A., *Soil Sci.*, LXIX, p. 421 (1950).



## BIBLIOGRAPHIE

- [23] HENDRICKS, S.B. et DYAL, L.A., Surface measurement for ethylene glycol retention of clays and its application to potassium fixation, *C.R. 4th Int. Cong. Soil Sci.*, Amsterdam, II, pp. 71-4 (1950).
- [24] ESCARD, J., *Jl Chim. Physique*, XLVII, p. 113 (1950).
- [25] ESCARD, J., Absorption de l'azote à basse température par la montmorillonite; influence de l'eau résiduelle et des cations échangeables, *C.R. 4th Int. Cong. Soil Sci.*, Amsterdam, III, pp. 71-4 (1950).
- [26] MCEWAN, D.M.C., Some notes on the recording and interpretation of X-ray diagrams of soil clays, *Jl Soil Sci.*, I, 1, pp. 90-103 (1949).
- [27] HENDRICKS, S.B. et NELSON, R.A., *Soil Sci.*, LVI, p. 285 (1943).
- [28] VAN OLPHEM, H., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, LXIX, 1 (1950).
- [29] NELSON, R.A., (voir 31).
- [30] MCAULIFFE, *Cornell Ph. D. Thesis* (1948).
- [31] MCAULIFFE et HENDRICKS, S.B., *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, XII, p. 119 (1947).
- [32] BRAGG, W., *Atomic structure of minerals*, Cornell Univ. Press (1937).
- [33] THOMSON, G.P. et COCHRANE, W., *Theory and practise of electron diffraction*, MacMillan (1939).
- [34] BLOOMFIELD, J., *Jl Soil Sci.*, I, p. 205 (1950).
- [35] BLOOMFIELD, J., *Jl Soil Sci.*, II, p. 196 (1951).
- [36] RAO, K.S., *Jl Phys. Chem.*, XLV, p. 522 (1941).
- [37] MCKENZIE, R.C., Nature of free ion oxides in soil clays, *Nature*, CLXIV, 4161 p. 244 (1949).
- [38] LUNIN, J., *Cornell Ph. D. Thesis* (1949).

## PHOTOGRAPHIES



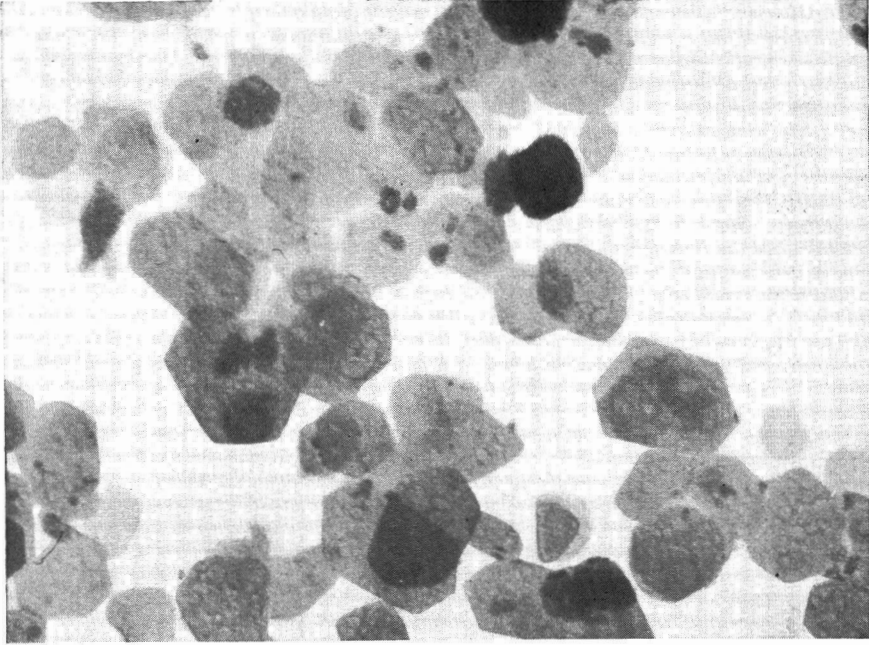


Photo 1. — Kaolinite de Yangambi. Échantillon naturel ( $\times 81.000$ ).

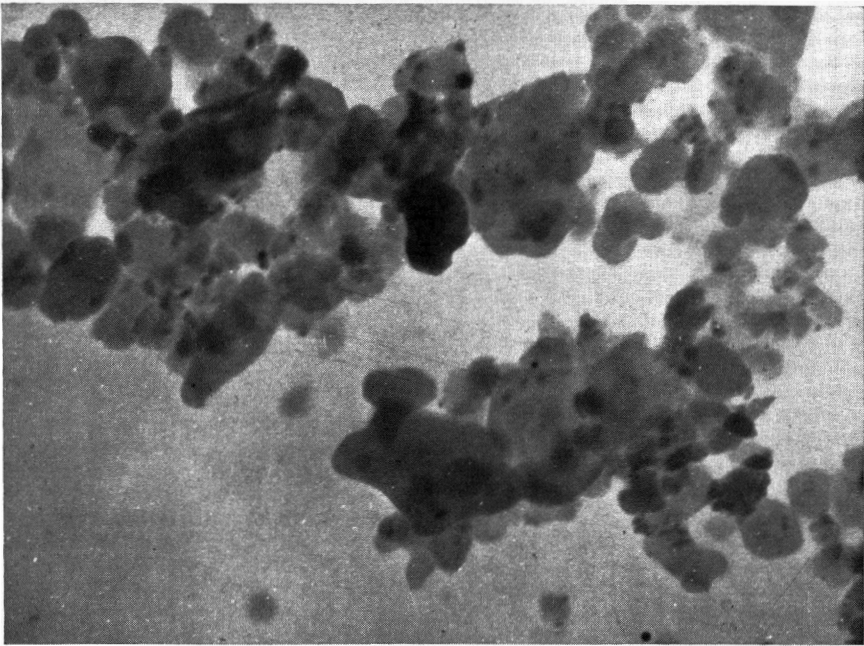


Photo 2. — Kaolinite de Lubishi. Échantillon naturel ( $\times 78.000$ ).

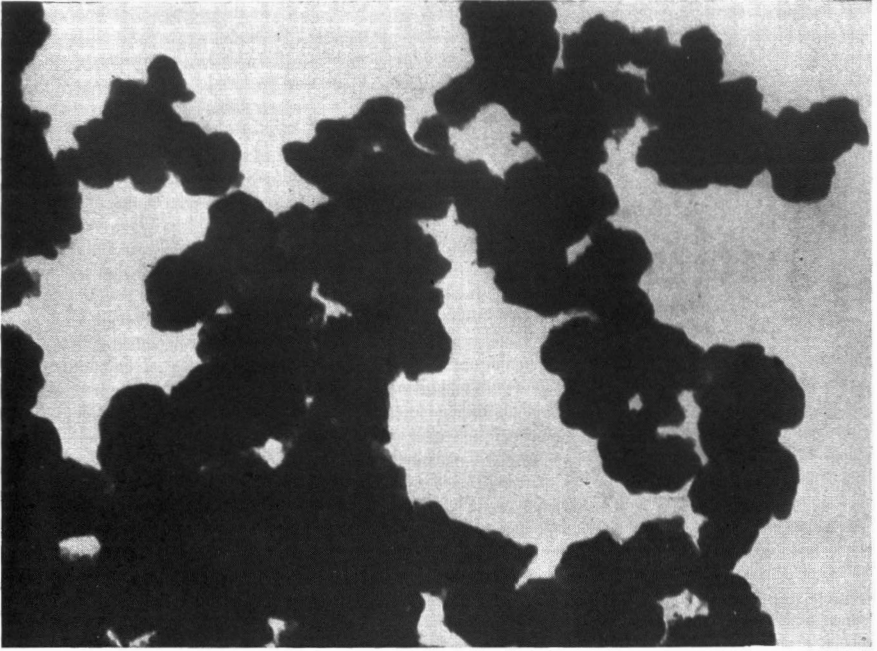


Photo 3. — Lépidocrocite pure synthétique (voie V) ( $\times 52.000$ ).

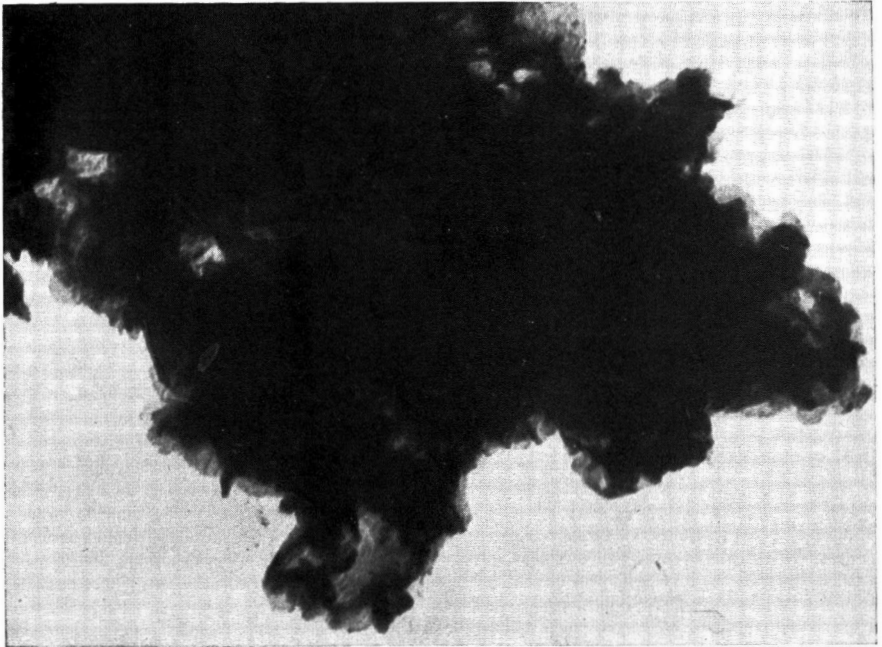


Photo 4. — Goethite pure synthétique (voie IV) ( $\times 52.000$ ).

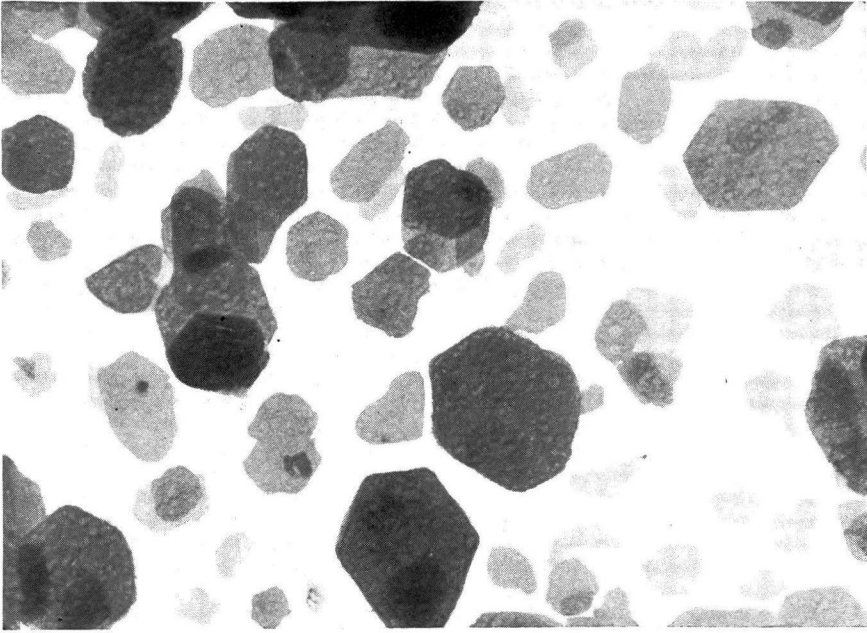


Photo 5. — Kaolinite de Yangambi complètement déferrifiée ( $\times 81.000$ ).

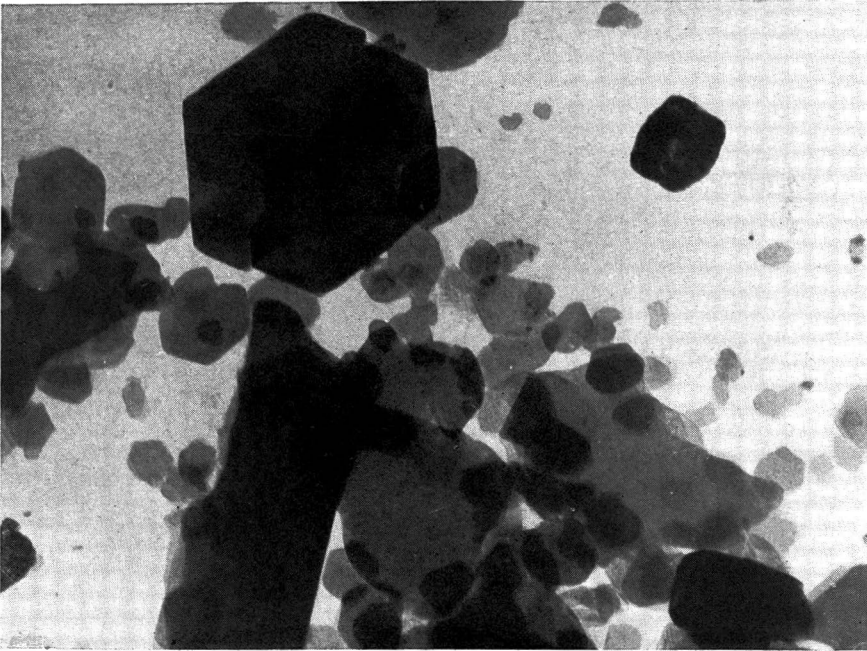


Photo 6. — Kaolinite de Yangambi complètement déferrifiée ( $\times 52.000$ ).

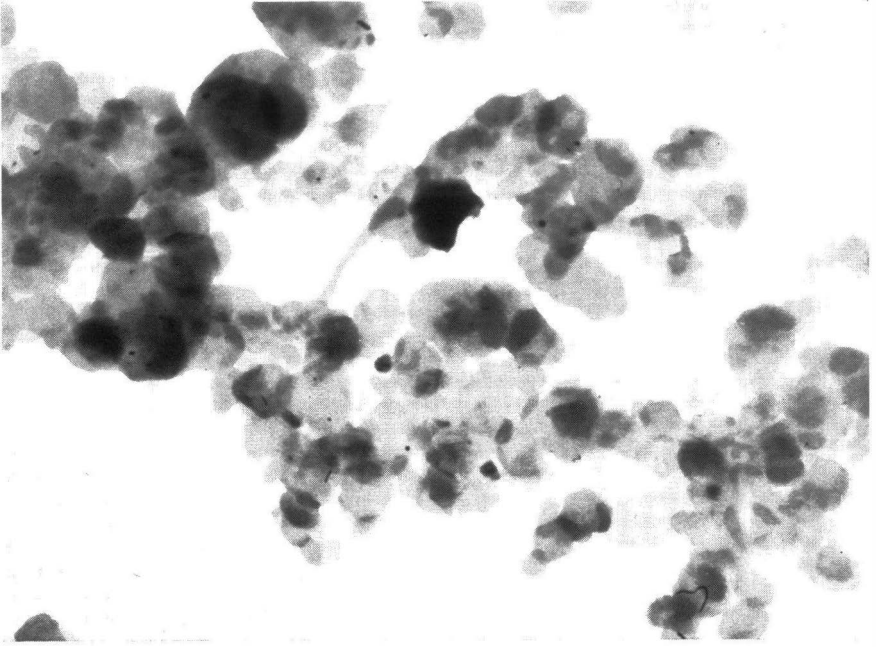


Photo 7. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu neutre +  $\alpha$  FeOOH; 20,3 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

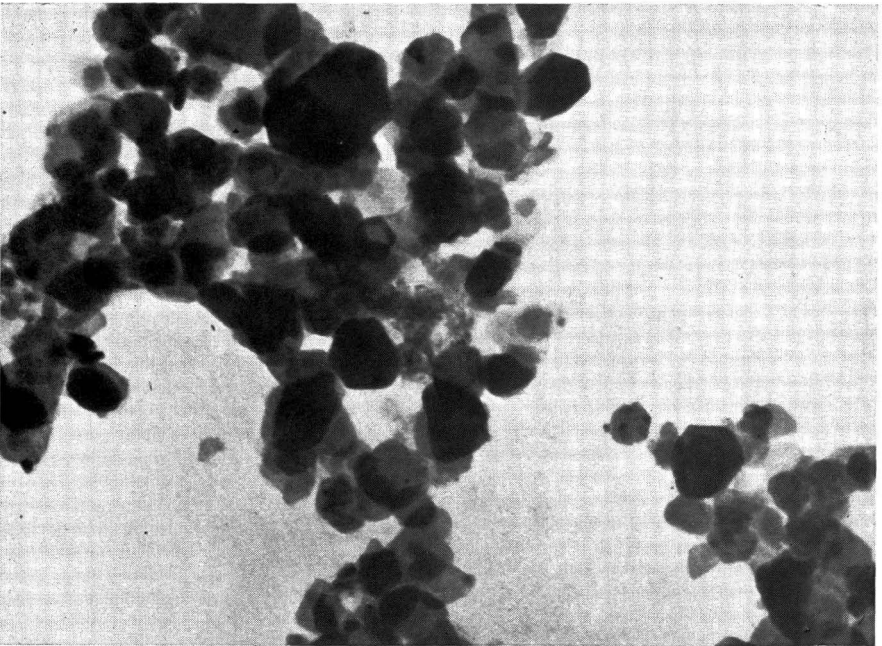


Photo 8. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu neutre +  $\alpha$  FeOOH; 20,3 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

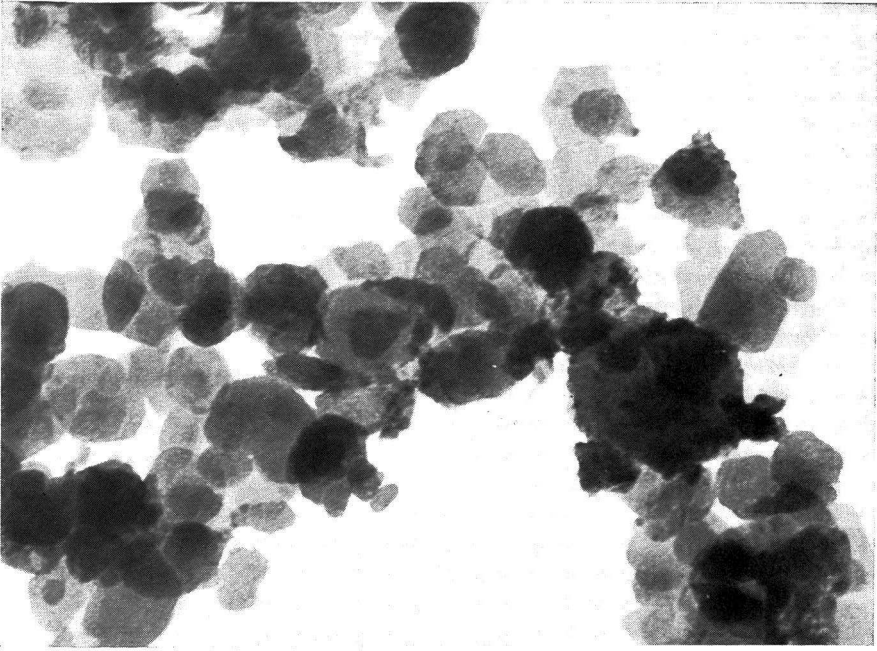


Photo 9. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu neutre +  $\alpha$ FeOOH; 8,5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

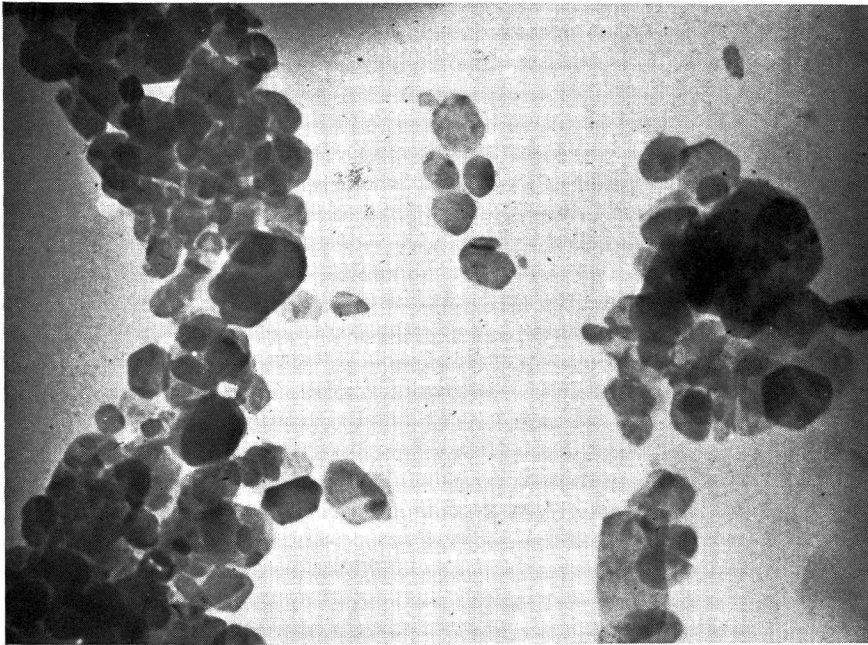


Photo 10. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu neutre +  $\gamma$ FeOOH; 6,8 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).



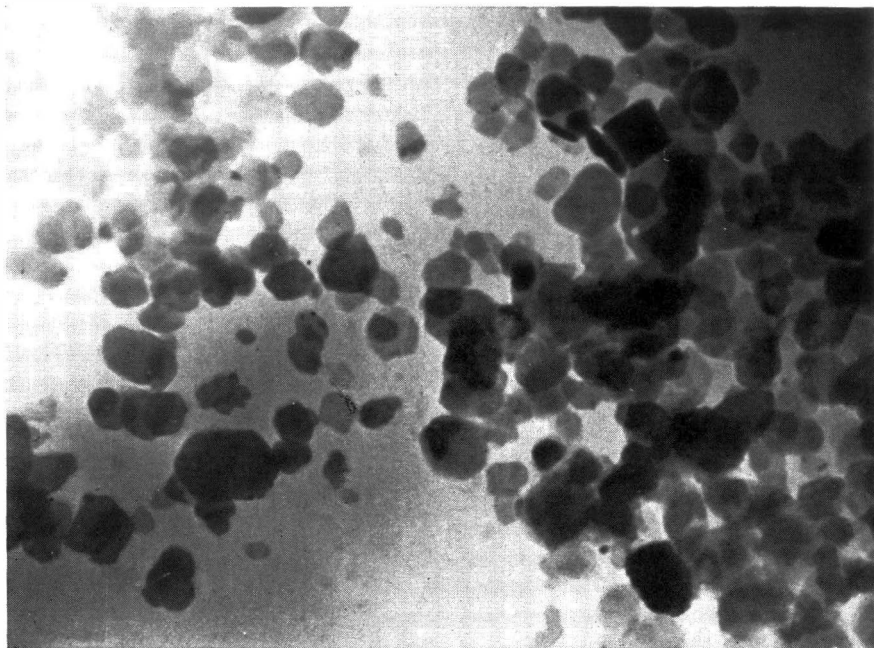


Photo 11. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu neutre +  $\gamma\text{FeOOH}$ ; 6,8 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

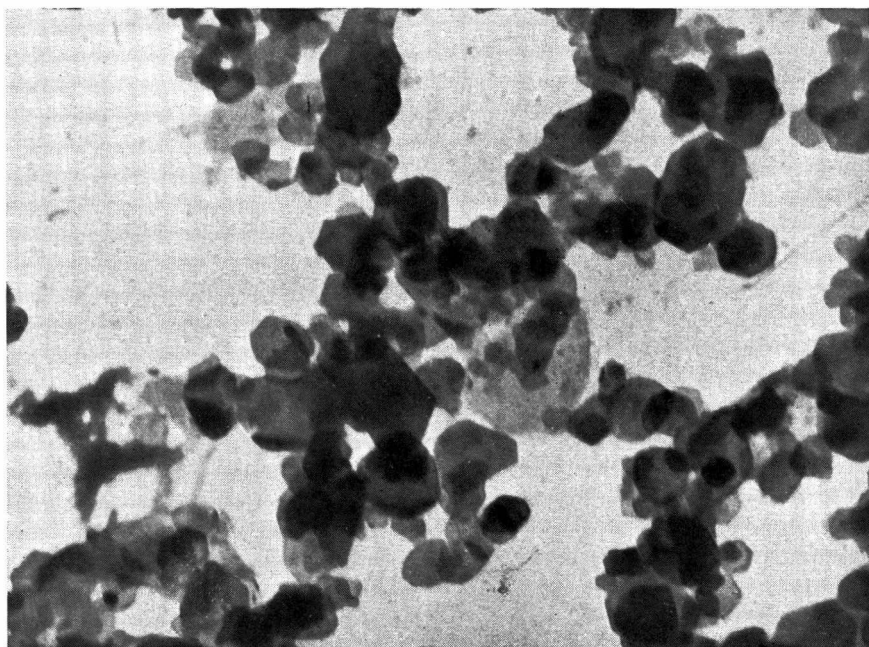


Photo 12. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu neutre +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 12,2 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

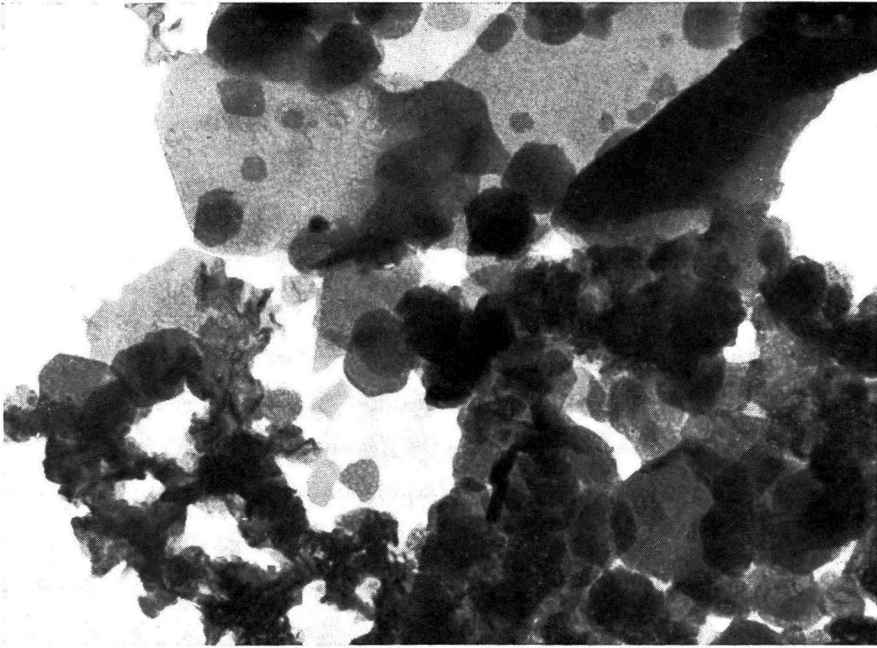


Photo 13. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu acide +  $\alpha$ FeOOH; 10,1 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

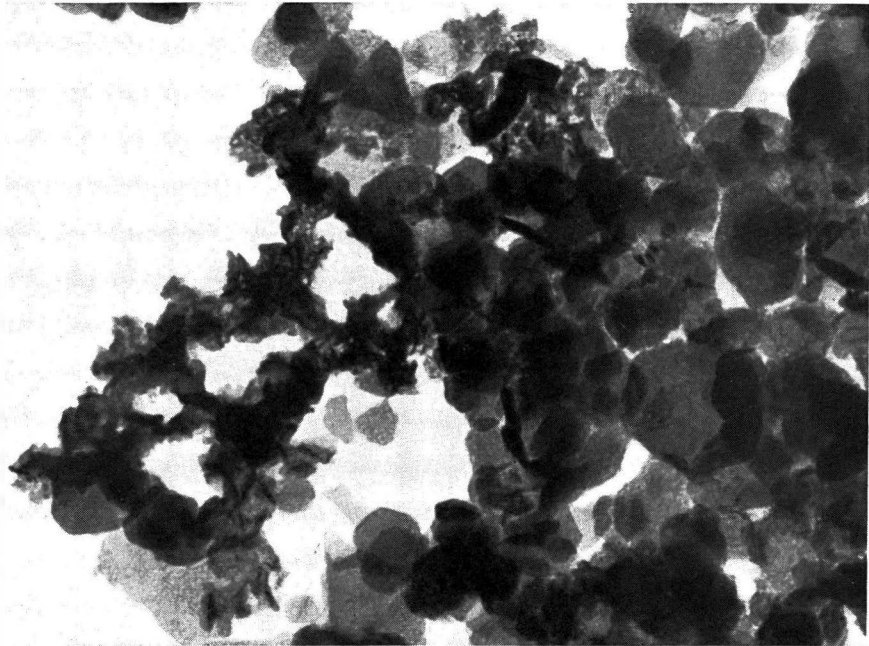


Photo 14. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu acide +  $\alpha$ FeOOH; 10,1 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

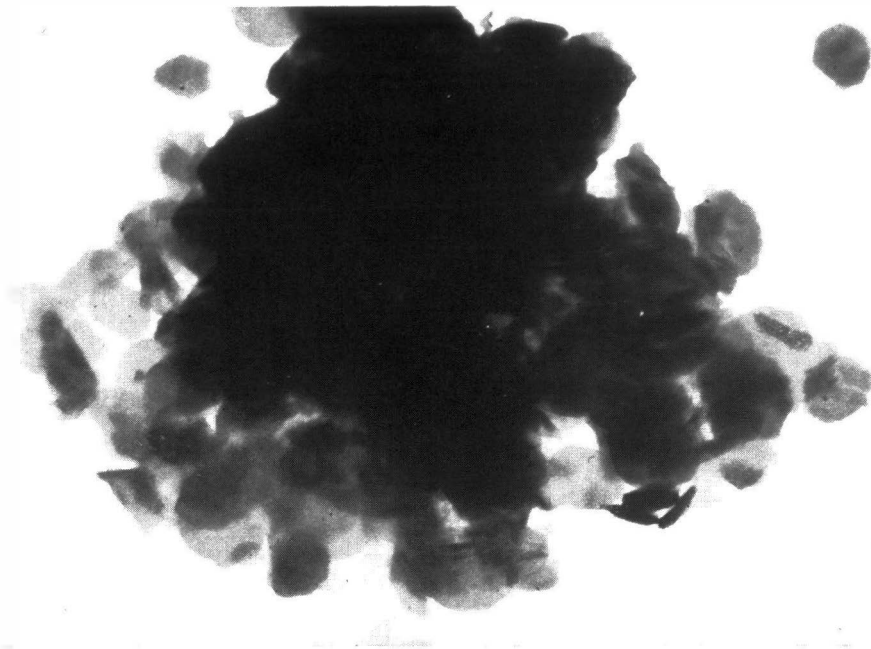


Photo 15. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu acide +  $\gamma\text{FeOOH}$ ; 13,9 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

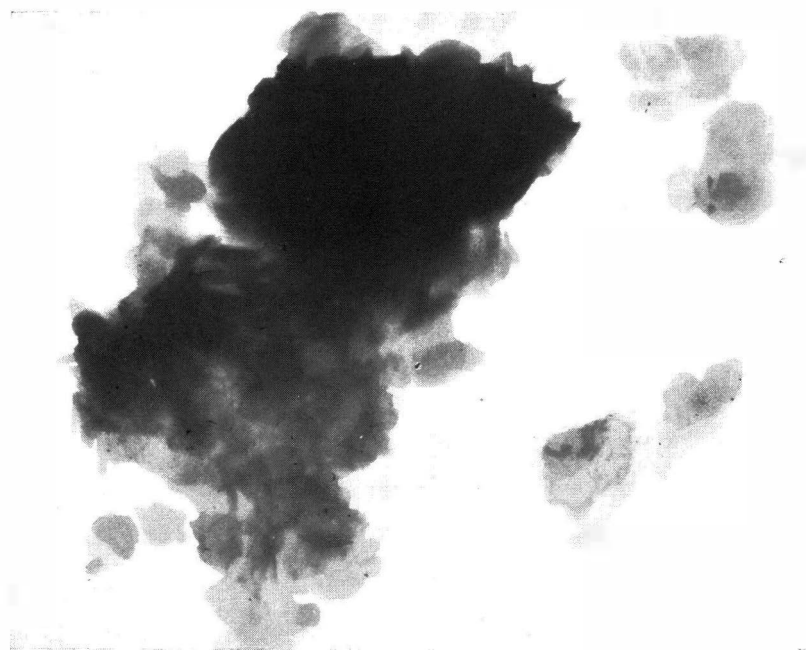


Photo 16. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu acide +  $\gamma\text{FeOOH}$ ; 13,9 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

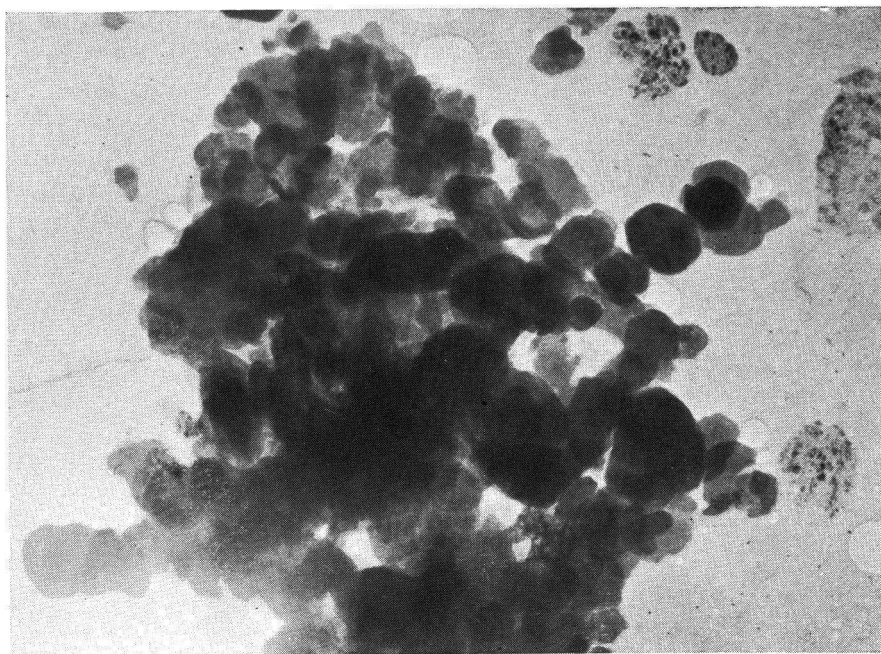


Photo 17. — Complexe synthétique : kaolinite de Yangambi déferrifiée en milieu acide +  $\gamma\text{FeOOH}$ ; 11 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

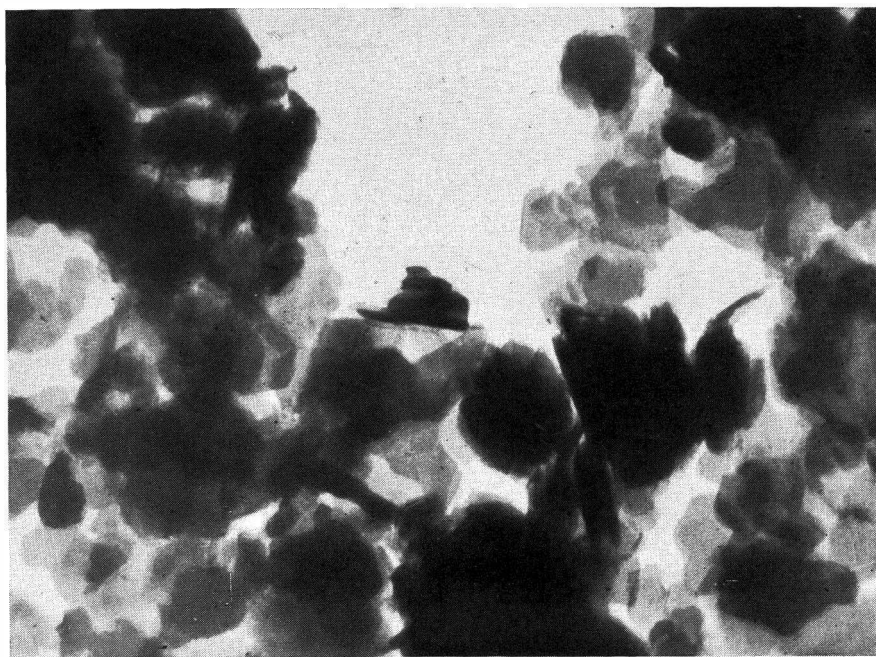


Photo 18. — Complexe synthétique : kaolinite de Hawthorn +  $\alpha\text{FeOOH}$ ; 29,4 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).

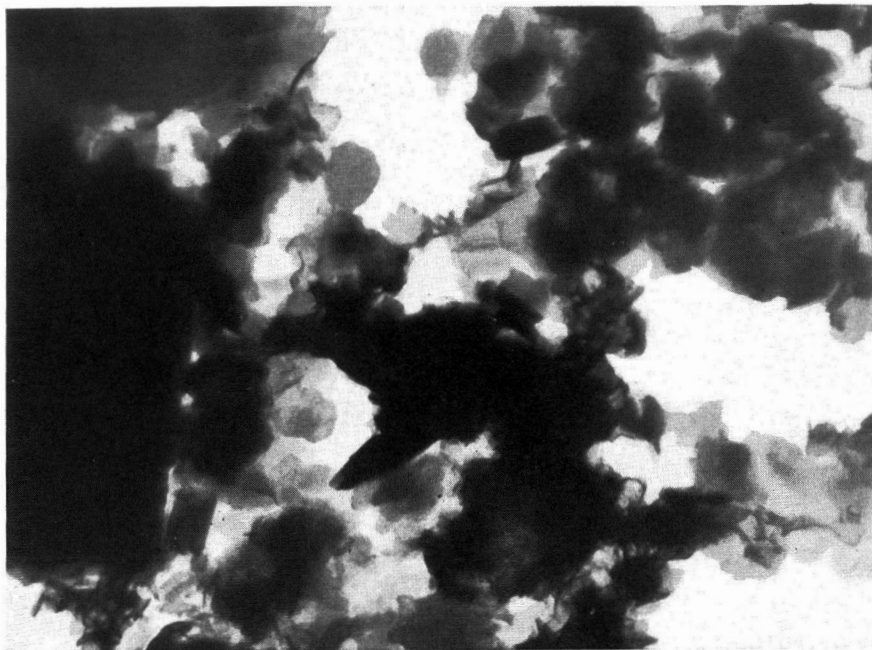


Photo 19. — Complexe synthétique : kaolinite de Hawthorn +  $\alpha$ FeOOH; 29,4 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\times 52.000$ ).



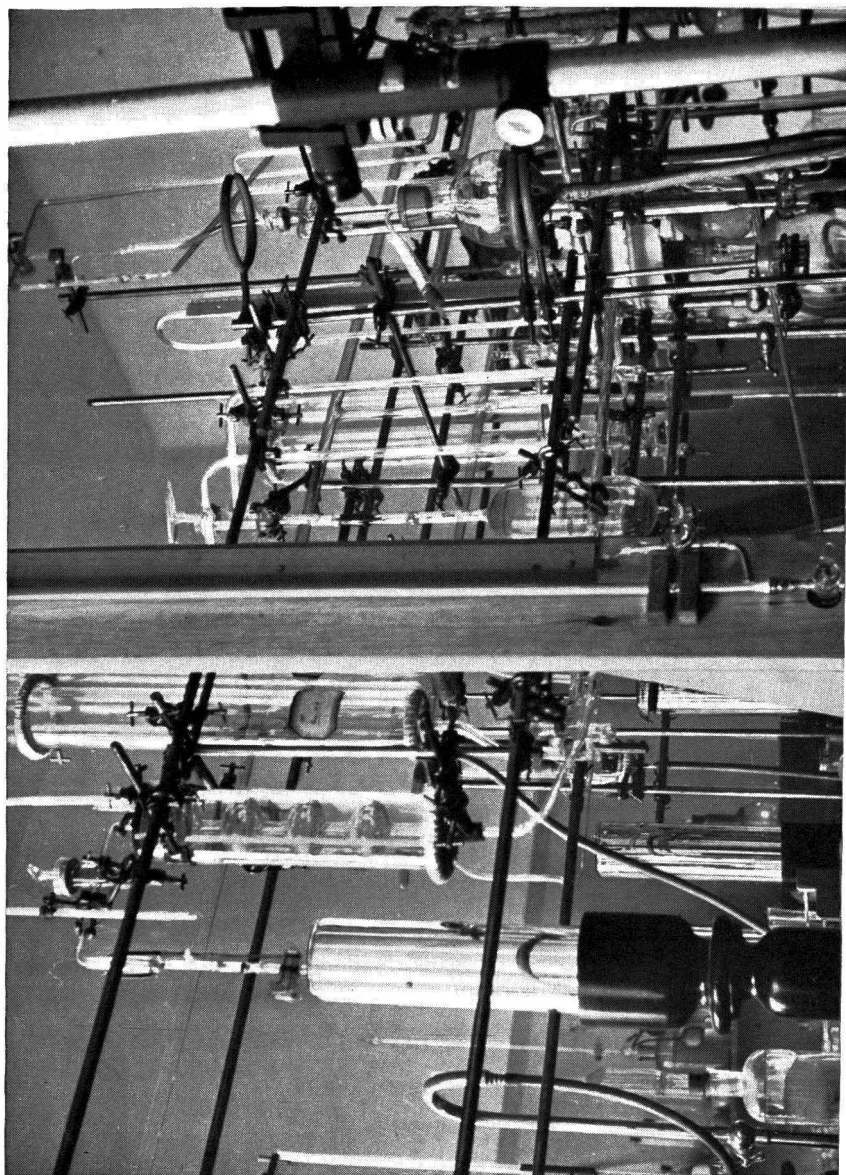


Photo 20. — Appareillage pour la mesure de la surface spécifique.



**MM. SIMONART, P.**, Professeur à l'Institut Agronomique de Louvain;  
**STANER, P.**, Inspecteur Royal au Ministère des Colonies;  
**STOFFELS, E.**, Professeur à l'Institut Agronomique de l'État, à Gembloux;  
**TULIPPE, O.**, Professeur à l'Université de Liège;  
**VAN DE PUTTE, M.**, Membre du Conseil Colonial;  
**VAN STRAELEN, V.**, Président de l'Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge;  
**WILLEMS, J.**, Administrateur-Directeur du Fonds National de la Recherche Scientifique.

**B. COMITÉ DE DIRECTION.**

*Président :*

**M. JURION, F.**, Directeur général de l'INÉAC.

*Secrétaire :*

**M. LEBRUN, J.**, Secrétaire général de l'INÉAC.

*Membres :*

**MM. GILLIEAUX, P.**, Membre du Comité Cotonnier Congolais;  
**HENRARD, J.**, Directeur du Service de l'Agriculture, des Forêts, de l'Élevage et de la Colonisation, au Ministère des Colonies;  
**HOMÈS, M.**, Professeur à l'Université de Bruxelles;  
**OPSOMER, J.**, Professeur à l'Institut Agronomique de Louvain;  
**STOFFELS, E.**, Professeur à l'Institut Agronomique de l'État, à Gembloux;  
**VAN STRAELEN, V.**, Président de l'Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge.

**C. DIRECTEUR GÉNÉRAL.**

**M. JURION, F.**





Des Presses des Ets VROMANT, S.A.  
3, rue de la Chapelle, Bruxelles