

SOCIETÀ ITALIANA DELLA SCIENZA DEL SUOLO

ATTI

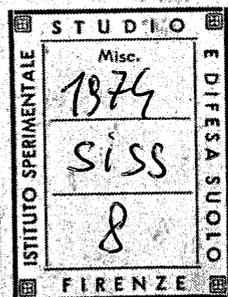
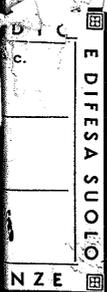
DELLA TAVOLA ROTONDA SUL TEMA

« LO SCAMBIO CATIONICO »

Edizione a cura dell'Istituto di Chimica Agraria

P O R T I C I

22 Gennaio 1974



SOCIETÀ ITALIANA DELLA SCIENZA DEL SUOLO

A T T I

DELLA TAVOLA ROTONDA SUL TEMA

“ LO SCAMBIO CATIONICO ”

ISTITUTO SPERIMENTALE PER LO STUDIO E LA DIFESA DEL SUOLO
Inventario n. _____
Collocazione: MIV91

Edizione a cura dell'Istituto di Chimica Agraria

P O R T I C I

22 Gennaio 1974

COMITATO ORGANIZZATORE

Prof. TOMASO ESCHENA — *Presidente*

Prof. FRANCESCO PALMIERI

Prof. BRUNO MARANO

Sig. FLORINDO CONTE

Sig. RAFFAELE VITTOZZI

Segretaria: Sig.na MARIA CLUMEZ

ELENCO DEI PARTECIPANTI

- ARDUINO Prof. Enza - Ist. Chimica Agraria Università - Torino.
- ARU Prof. Angelo - Centro Reg. Agrario Sperim. - Cagliari.
- BARBIERI Prof. Raffaele - Dirett. Ist. Agronom. e Colt. Erbacee Università - Napoli.
- BASILE Dott. Gino - Ist. Chimica Agraria Università - Napoli.
- BRUNO Prof. Vincenzo - Ist. Chimica Agraria Università - Firenze.
- BUONDONNO Prof. Corrado - Ist. Chimica Agraria Università - Napoli.
- BUSINELLI Prof. Mario - Ist. Chimica Agraria Università - Perugia.
- CECCONI Prof. Carlo Alberto - Ist. Chimica Agraria Università - Firenze.
- CECCONI Prof. Sergio - Ist. Chimica Agraria Università - Firenze.
- CIMMINO Prof. Luigi - Istituto Tecn. Agrario « E. De Cillis » - Napoli.
- COPPOLA Prof. Salvatore - Ist. Microbiologia Agr. e Tecnica - Università - Napoli.
- CUOCOLO Prof. Luigi - Ist. Agronom. e Colt. Erbacee Università - Napoli.
- D'ARRIGO Prof. Maria Concetta - Ist. Chimica Agraria Università - Catania.
- DURANTE Prof. Arnaldo - Ist. Agronom. e Colt. Erbacee Università - Napoli.
- DURANTI Prof. Giovanni - Ente Naz. Cellulosa e Carta - Roma.
- ESCHENA Prof. Tomaso - Dirett. Istituto Chimica Agraria Università - Napoli.
- FARINI Prof. Anna - Ist. Chimica Agraria Università - Milano.
- FIEROTTI Prof. Giovanni - Ist. Agronom. e Colt. Erbacee Università - Palermo.
- FORMISANO Prof. Mario - Dirett. Ist. Microbiologia Agraria e Tecnica Università - Napoli.
- FUSI Prof. Paolo - Ist. Chimica Agraria e Forestale Università - Firenze.
- GESSA Prof. Carlo - Ist. Chimica Agraria Università - Sassari.
- GIARI Prof. Matteo - Ist. Genio Rurale Università - Bologna.
- GIOVAGNOTTI Prof. Celso - Ist. Mineralogia e Geologia Università - Perugia.

GOLDBERG FEDERICO Prof. Linda - Dirett. Ist. Chimica Agraria Università - Milano.

IANNINI Dr. Biagio - Staz. Sperim. Viticoltura Enologia - Conegliano.

MANCINI Prof. Fiorenzo - Dirett. Ist. Geologia Applicata Università - Firenze.

MARANO Prof. Bruno - Ist. Chimica Agraria Università - Napoli.

MATTEI Prof. Francesco - LA.RE.V. - Roma.

MELIS Dott. Pietro - Ist. Chimica Agraria Università - Sassari.

MUCCI Prof. Francesco - Ist. Agronom. e Coltiv. Erbacee Università - Napoli.

PERCUOCO Dott. Giorgio - Ist. Microbiologia Agraria e Tecnica Università - Napoli.

PICCI Prof. Giovanni - Istituto Microbiologia Agraria e Tecnica Università - Pisa.

PICONE Prof. Giuseppe - Ist. Chimica Agraria Università - Torino.

POLEMIO Prof. Mario - Ist. Chimica Agraria Università - Bari.

POSTIGLIONE Prof. Luigi - Ist. Agronom. e Coltiv. Erbacee Università - Napoli.

PUGLIANO Prof. Giuseppe - Istituto Coltiv. Arboree Università - Napoli.

RADAELLI Prof. Luciano - Ist. Chimica Agraria e Forestale Università - Firenze.

RADOGNA Prof. Vito - Istituto Chimica Agraria Università - Bari.

RAMUNNI Prof. Angelo - Ist. Chimica Agraria Università - Napoli.

RONCHETTI Prof. Giulio - Ist. Sperim. Difesa Suolo Università - Firenze.

ROSSI Dott. Nino - Ist. Chimica Agraria Università - Bologna.

RUGGIERO Prof. Pacifico - Ist. Chimica Agraria Università - Bari.

SANNINO Prof. Gennaro - Ist. Coltivazioni Arboree Università - Napoli.

SAPETTI Prof. Carlo - Ist. Chimica Agraria Università - Torino.

SCARPONI Prof. Luciano - Ist. Chimica Agraria Università - Perugia.

SENESI Prof. Nicola - Ist. Chimica Agraria Università - Bari.

SILVA Prof. Sandro - Ist. Chimica Agraria Università - Piacenza.

SOLINAS Dott. Vincenzo - Ist. Chimica Agraria Università - Sassari.

STRADAIOLI Prof. Gracco - Ist. Chimica Agraria Università - Perugia.

TAFURI Prof. Francesco - Ist. Chimica Agraria Università - Perugia.

TESTINI Prof. Ciro - Ist. Chimica Agraria Università - Bari.

TROPEA Prof. Michele - Ist. Chimica Agraria Università - Catania.

VIOLANTE Dott. Antonio - Ist. Chimica Agraria Università - Napoli.

VIOLANTE Prof. Pietro - Ist. Chimica Agraria Università - Napoli.

Il giorno 22 gennaio 1974 alle ore 9,30 i soci della Società Italiana della Scienza del Suolo si sono riuniti nell'Aula Magna della Facoltà di Agraria di Portici (Napoli) per partecipare ad una Tavola Rotonda sul tema «Lo scambio cationico».

SALUTO DEL PRESIDENTE PROF. FIORENZO MANCINI

Caro Collega ed Amico Eschena, Gentili Signore, Cari Amici,

siamo qui convenuti in questa meravigliosa sala della prestigiosa Facoltà Agraria napoletana per un nuovo appuntamento di lavoro della nostra Società della Scienza del Suolo.

Questa riunione, promossa e realizzata dalla Commissione per la Chimica del Suolo, ha la sua sede naturale qui in Portici dove esiste una antica tradizione di studi in questo campo e dove alla testa dell'Istituto di Chimica Agraria si sono succeduti uomini di grande prestigio e di alta cultura. Basterà ricordare Ulpiani e De Dominicis.

Il tema che stavolta discuteremo è « Lo scambio cationico ». Su questo argomento di alto interesse scientifico ed applicativo il Prof. Tomaso Eschena ha preparato una ampia relazione che ascolteremo tra breve. Desidero sino da ora ringraziarlo per la fatica che ha voluto sobbarcarsi e, per suo tramite, esprimere la nostra gratitudine alla Facoltà di Portici per la cortese ospitalità offertaci. L'amico Eschena con i suoi collaboratori va altresì ringraziato per la perfetta organizzazione logistica di tutta la riunione che ha reso così confortevole il nostro soggiorno a Napoli. Va inoltre a suo merito l'essere riuscito a convincere San Gennaro a donarci una meravigliosa giornata di sole.

Siamo venuti volentieri a Napoli e la notevole affluenza di consoci dimostra in pieno che non parlo a titolo personale. Come ieri a Pisa a Perugia ed a Cagliari, la nostra Società vuole oggi dimostrare il suo interesse ai temi più disparati nel grande campo della Scienza del Suolo ed avvicinare all'attività sociale nuovi adepti, giovani membri che non sempre hanno modo e tempo per partecipare a riunioni in sedi lontane da quella di lavoro.

Sono assai lieto di constatare una larga partecipazione di studiosi di chimica del suolo ma altresì di cultori di altre disci-

pline consorelle (microbiologi, pedologi naturalisti e cartografi, agronomi). Queso dimostra la validità dell'iniziativa e il desiderio di apprendere ed aggiornarsi. Lo stesso Presidente che vi parla è qui venuto, più che per obbligo inerente alla carica, per ascoltare ed imparare.

Non intendo prolungare il mio dire; consentitemi solo, dato che per la presenza di tanti studiosi di chimica del suolo l'occasione mi pare propizia, di richiamare la vostra attenzione su un problema assai delicato ed importante. Da più parti e da vari gruppi di Colleghi si è richiamata l'attenzione del Consiglio della Società sulla utilità che avrebbe una raccolta dei metodi principali di determinazione delle proprietà chimiche dei suoli con notazioni, critiche e suggerimenti operativi. Ritengo il richiamo pertinente, e giustificato il desiderio dei Colleghi. Sottopongo il problema alla vostra meditazione e spero di aver presto qualche proposta su come affrontare questo lavoro che, oltre ad essere di grande utilità, darebbe non poco lustro alla Società.

Ringraziando nuovamente di tutto cuore gli organizzatori di questa riunione auguro a tutti voi buon lavoro e dò senz'altro la parola al chiarissimo professore Tomaso Eschena.

LO SCAMBIO CATIONICO
INTRODUZIONE DEL PROF. TOMASO ESCHENA

LA SCOPERTA DEL FENOMENO
E LE PRIME RICERCHE

1-1 IL POTERE ASSORBENTE DEL TERRENO

Il primo riferimento storico allo scambio ionico si ritrova con molta probabilità nella Bibbia quando in Esodo (15-23/25) si accenna a Mosè che rende dolci le acque amare di Mara trattandole con un legno mostratogli dal Signore.

Più esplicite le osservazioni degli antichi filosofi sul potere assorbente della terra: Aristotile, Bacone ed Halec riportano che l'acqua del mare filtrata attraverso il terreno ha perduto la sua salinità.

Chi prima degli altri, dimostrata sperimentalmente questa proprietà, ne comprende la notevole importanza per la nutrizione delle piante è Giuseppe Gazzeri (1819) che, nel mostrare all'Accademia dei Georgofili le sue esperienze sull'assorbimento dei soluti del colaticcio di letame da parte del terreno, ne commenta il risultato sviluppando un concetto fondamentale: il potere assorbente agisce nel terreno da regolatore delle riserve nutritive, che possono in egual maniera essere trattenute o venir utilizzate nei momenti più opportuni e più adatti ai bisogni delle piante.

Da un potere di assorbire sostanze generiche ad un assorbimento specifico di basi si passa per opera di Thompson (1850), 37 anni prima che Arrhenius enunciò la teoria della dissociazione elettrolitica; a seguito di una sperimentazione durata cinque anni Thompson rende noti i suoi risultati precisando che i terreni, pur differendo l'uno dall'altro nell'entità di queste azioni, assorbono l'ammoniaca sia dal colaticcio di letame sia da soluzioni di sali ammoniacali, e trattengono contro la lisciviazione l'ammoniaca fissata. Il Thompson però non riuscì né a capire la natura né a chiarire i dettagli di questo meccanismo, anzi credette di dimostrare che la soda, al contrario dell'ammoniaca, non veniva assorbita.

1-2 LE FONDAMENTALI RICERCHE DI WAY.

Contemporaneo di Thompson il Way (1850, 1852) si occupò del fenomeno più sistematicamente ricercandone le cause e chiarendone gli aspetti con studi veramente profondi e magistrali che gli permisero di elaborare un quadro di meravigliosa completezza sullo scambio di basi: i punti chiariti dal Way sono i seguenti:

-) il terreno assorbe non solo l'ammoniaca ma anche la soda, la potassa, la magnesia;
-) tale assorbimento avviene per scambio con una quantità di calce chimicamente equivalente che viene desorbita al posto della base assorbita;
-) questo scambio di basi è istantaneo o comunque molto rapido;
-) questa proprietà di scambiare le basi è presentata solo dall'argilla e viene perduta dopo che l'argilla è stata scaldata ad alta temperatura;
-) il potere di assorbire basi aumenta con l'aumentare della concentrazione della soluzione con la quale il terreno è trattato;
-) Le basi non hanno tutte lo stesso potere scambiante: la attività scambiante maggiore è presentata dall'ammoniaca, che è seguita nell'ordine dalla magnesia, dalla calce, dalla potassa e dalla soda;
-) solo gli allumino-silicati idrati possono scambiare basi, non presentando assolutamente questa caratteristica gli allumino-silicati ignei;
-) allumino-silicati idrati atti a scambiare basi, si possono preparare precipitandoli con solfato di alluminio da soluzioni di silicato sodico.

Il Way cadde inspiegabilmente in due errori; affermò che la sostanza organica non presentava attitudine allo scambio, e ritenne lo scambio un processo irreversibile: specialmente la seconda conclusione gli impedì di cogliere molti aspetti fondamentali del fenomeno che sarebbero sicuramente emersi dalle sue ricerche accurate e scrupolose. Infine il Way dichiarò esplicitamente di non saper giustificare quelle differenze che l'esperienza dimostrava nell'assorbimento di basi quando il terreno veniva trattato con sali neutri o con idrossidi; non gli fu possi-

bile infatti prevedere l'importanza degli ioni H^+ e Al^{3+} nello scambio completo con idrossidi perchè, come si è già detto, non era stata ancora enunciata la teoria della dissociazione elettrolitica.

Malgrado tutto ciò l'argomento dello scambio di basi, così come fu messo a punto dal Way, rimase immutato nelle sue linee fondamentali fino al 1912 quando comparvero sulla scena Wiegner e Gedroiz; trascorse circa un sessantennio durante il quale le conclusioni di Way furono solo affinate e meglio circostanziate. Tra queste precisazioni vanno però ricordati:

-) Rautemberg (1862) attribuisce per primo all'humus quel ruolo importante nell'assorbimento di basi che era stato negato da Way;
-) Eichhorn (1858) e Frank (1866) dimostrano la reversibilità del fenomeno di assorbimento e gli attribuiscono chiaramente la caratteristica di scambio di basi tra terreno e soluzioni in equilibrio;
-) Pillitz (1875), riprendendo le esperienze di Way nelle quali il terreno veniva scambiato con soluzioni a concentrazione crescente di cloruro ammonico, trova che le quantità di ammonio assorbito non possono superare un valore definito dal potere assorbente del terreno, precludendo così al concetto di capacità di scambio.

E' opportuno inoltre ricordare che l'orientamento delle ricerche in questo sessantennio fu in parte deviato dall'autorevole, ma non certo benefico, intervento di Liebig (1855, 1858) in polemica con Way, che accese una controversia sulla natura chimica o fisica del processo di assorbimento di basi; le ricerche che si inserirono in questa polemica deviarono le indagini dal tema principale; neppure Van Bemmelen (1888) riuscì a conciliare il contrasto attribuendo natura chimica all'assorbimento di basi da parte delle zeoliti e natura fisica allo scambio fra soluzioni saline e colloidali misti; la parola conclusiva si deve a Wiegner (1912) e ad Ulpiani e Bernardini (1912) indipendentemente l'uno dall'altro, l'uno applicando allo scambio l'isoterma di Freundlich, l'altro eseguendo prove di scambio a temperature diverse; e viene così chiarita senza possibilità di dubbio la natura fisica del processo. Ma di questo oggi non si discute più, e se ne comprendono le ragioni.

Si chiude così quel periodo, dal 1850 al 1912, che può essere intitolato al nome di Way, e che vanta al suo attivo la scoperta dello scambio di basi e la caratterizzazione degli aspetti qualitativi fondamentali del fenomeno.

1-3 LE RICERCHE DI WIEGNER GEDROIZ E MATTSON.

Nel 1912 Wiegner può iniziare i suoi studi sullo scambio, definito esplicitamente cationico, e già suscettivo dell'applicazione di ricerche eseguite con dettaglio più fine e con mezzi di indagine che si vanno man mano perfezionando; in una relazione conclusiva pubblicata nel 1931 (Wiegner 1931 a, 1931 b) Wiegner espone le sue idee definitive sulla natura fisica del processo, sull'importanza della carica e della idratazione dello ione nell'ordinare le serie delle tendenze relative allo scambio, sugli aspetti quantitativi dello scambio, ed enuncia la nota teoria dell'ultramicrone che, anche se sarà presto superata, rappresenta tuttavia il primo modello razionale di uno scambiatore.

Anche nel 1912 iniziano gli studi di Gedroiz che ruotano su un orizzonte più vasto e sono più completi e dettagliati; pubblicati in Russia sono stati conosciuti da noi piuttosto in ritardo attraverso le traduzioni fatte da S.A. Waksman e distribuite dal U.S. Department of Agriculture. Questi studi vertono sulla natura del complesso di scambio, sulla velocità delle reazioni di scambio, sulle serie che ordinano i cationi secondo le tendenze relative allo scambio, sulle energie dei legami di scambio, sulla influenza dei cationi di scambio sia nel determinare le proprietà fisiche dell'argilla sia nel caratterizzare il terreno come substrato che alimenta la nutrizione delle piante. Ma l'importanza di Gedroiz è un'altra: nella Scienza del Suolo che nel 1924 si costituisce a disciplina autonoma, Gedroiz si inserisce con una messa a punto esauriente e completa di metodi di analisi del terreno pubblicata in russo nel 1925 e tradotta subito in tedesco l'anno dopo (Gedroiz 1926); inoltre, riconosciuta la preminente importanza dei fattori genetici nel condizionare, e profondamente, tutta la dinamica dell'argillificazione, Gedroiz imposta una classificazione genetica dei suoli differenziandoli in base al grado e al tipo di saturazione del complesso di scambio (Gedroiz 1927).

Dopo aver ricordato Wiegner e Gedroiz non si può passare sotto silenzio un contributo particolare dato al nostro argomento da Mattson (1930, 1931 a, 1931 b) sulla base di una ipotesi, tutta differente dalle interpretazioni di Way, che vede la sede dello scambio nelle proprietà acidoidi-basoidi, anzi nei rapporti acidoide/basoide di coaguli tra silice idrata, elettronegativa, e sesquiossidi idrati, elettropositivi; coaguli visti non solo come precipitati isoelettrici ma anche come unità strutturali tenute assieme da deboli legami chimici (Mattson e Hester 1932). Non mancarono critiche a questa teoria, e fra i critici lo stesso Mattson; ma i coaguli isoelettrici di Mattson valgono quanto gli idrogeli di Way e di Van Bemmelen, quanto l'ultramicrone di Wiegner, quanto i materiali zeolitosimili di Gedroiz. Tuttavia la teoria colloidale ha il grande merito di aver orientato le ricerche sulla influenza del pH nella formazione dei complessi colloidali isoelettrici, e di avere così portato lo stesso Mattson a dimostrare che una frazione della capacità di scambio è funzione del pH (Mattson 1932); è molto probabile che un fondo di verità annidato nella teoria di Mattson possa spiegare in parte l'elevata capacità di scambio variabile dei materiali in via di ordinamento verso le forme cristalline delle allofane.

In questo periodo non mancano contributi di Autori italiani: vanno ricordate le ricerche di De Dominicis (1915, 1917) sulle relazioni tra assorbimento di basi e coagulazione che per prime collegano le proprietà dispersoidali del terreno alla natura delle basi di scambio che lo saturano; fondamentali infine le ricerche di De Dominicis (1918) sulla origine della soda nel terreno a seguito delle quali i rapporti genetici che collegano i terreni alcalini ai terreni salsi vengono impostati nella forma definitiva che ancora oggi è valida.

I lavori fondamentali di Wiegner e di Gedroiz esauriscono il secondo periodo storico delle ricerche sullo scambio; queste non possono progredire oltre perchè la sede dello scambio rimane misteriosamente nascosta nelle nebbie dell'ultramicrone, delle zeoliti e dei geli colloidali isoelettrici. Il secondo periodo storico apertosi nel 1912 si chiude nel 1930 perchè la scoperta della natura cristallina della frazione colloidale inorganica del terreno apre il capitolo moderno sullo scambio ionico.

ASPETTI PREVALENTEMENTE QUALITATIVI DELLO SCAMBIO CATIONICO

2-1 ORIGINE DELLE CARICHE E MINERALI ARGILLOSI

Tutti gli Studiosi prima ricordati avevano supposto che i cationi di scambio andavano a bilanciare cariche negative che affioravano sulla micella di argilla. Dimostrata la natura cristallina dell'argilla (Hendriks e Fry 1930; Kelley Dore e Brown 1931) viene chiarita anche l'origine di queste cariche che va ricercata indubbiamente nelle sostituzioni isomorfe, comuni a molti cristalli e già conosciute dai mineralogisti. Nei reticoli delle argille le sostituzioni avvengono sempre con ioni di carica inferiore (Si^{4+} sostituito da Al^{3+} ; Al^{3+} da Fe^{2+} ; Al^{3+} da Mg^{2+} etc.) e in tal modo la elettroneutralità della struttura viene turbata, i residui di carica negativa appartengono a tutto il cristallo, e i loro effetti sono risentiti alla superficie esterna della micella dove le strutture si interrompono; l'esattezza delle previsioni fu dimostrata nelle montmorilloniti, così ricche di sostituzioni isomorfe (Hoffman e al. 1933; Marshall 1935; Ross e Hendricks 1941, 1945).

Nei minerali 1:1 poveri o addirittura privi di sostituzioni isomorfe, come le argille caoliniche e metalloisitiche, viene dimostrata la presenza di cariche « di spigolo » dovute a residui di carica negativa che affiorano nei punti dove il cristallo si interrompe (Shaw e Humbert 1941).

Parrebbe possibile allora poter correlare composizione del reticolo e capacità di scambio; dai tentativi fatti sono scaturiti valori di 0,33 ioni di scambio su ogni 12 atomi di ossigeno per le montmorilloniti (Ross e Hendricks 1941); e 0,38 ioni di scambio su ogni 1,10% di MgO per le beidelliti (Russel e Haddock 1940). Ma la premessa di poter determinare la composizione del reticolo mediante l'analisi chimica è vanificata di fronte al fatto che le argille estratte dal terreno sono per la maggior parte prodotti a basso grado di purezza (Kelley 1945); e anche nei casi in cui il reticolo cristallino risulta ai raggi-X ben ordi-

nato, non è detto che la composizione delle celle elementari debba essere uniforme e che le eterogeneità create dalle sostituzioni isomorfe debbano ripetersi con regolare periodicità.

Come si chiarisce l'origine delle cariche così il materiale sede dello scambio si differenzia in più tipi mineralogici di argilla; accanto alla montmorillonite e alla caolinite già citate vengono caratterizzate fra le argille del terreno le illiti (Grim e al. 1937) le vermiculiti e le cloriti (Hendricks e Jefferson 1938) per citare solo le più rappresentate, e perfino, come sede dello scambio, materiale non colloidale come le glauconiti e il quarzo (Joffe 1944). Non è possibile accennare ai risultati conseguiti dagli studi in questo campo; per la loro vastità hanno creato una nuova disciplina, la Mineralogia del Suolo, alla quale la nostra Società ha dedicato una commissione.

2-2 VELOCITA' DELLE REAZIONI DI SCAMBIO E NATURA DEI LEGAMI.

Una reazione di scambio su argille si svolge rapidamente e la velocità di reazione non può essere sottoposta a misura; ciò fu riconosciuto già da Way (1850) e fu dimostrato con rigore da Gedroiz (1914).

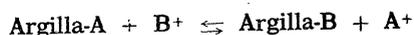
Molti Autori hanno supposto che una stessa argilla potesse formare con lo stesso catione legami di scambio di diversa natura, ma in una reazione così veloce è stato sempre difficile differenziare sperimentalmente l'esistenza di legami a caratteristiche diverse. Siccome all'aumentare della temperatura diminuisce la quantità di catione scambiato (Ulpiani e Bernardini 1912) dimostrando così il fenomeno la sua natura fisica, Bottini (1936) ha pensato di mettere in evidenza un differente indebolimento dei legami di scambio al calore sottoponendo alla volatilizzazione lo ammonio adsorbito sull'argilla, ed ha trovato che una piccola parte dell'ammonio volatilizza già alla temperatura di 50°C, e che alla temperatura di 200-225°C è volatilizzato solo la metà dell'ammonio adsorbito.

Ma l'argomento della diversa natura dei legami di scambio è stato messo da parte perchè è sembrato logico anteporre ad esso una esauriente trattazione termodinamica dello scambio. A questa si accennerà più avanti.

2-3 TENDENZA RELATIVA ALLO SCAMBIO.

Un interesse indubbiamente preminente è stato riservato agli studi sulla tendenza relativa dei vari ioni allo scambio sulle argille, in quanto si è sempre ritenuto che, chiarito ed approfondito questo aspetto, si sarebbero ottenuti elementi utili ad una elaborazione di modelli teorici del fenomeno e sarebbero emersi utilissimi riferimenti alla pratica.

Siamo soliti indicare una reazione di scambio fra due ioni A^+ e B^+ con la seguente identità (per semplicità si fa il caso di uno scambio uni-univalente)



nella quale ai simboli viene attribuito tacitamente un valore diverso da quello che in effetti hanno, e sotto due aspetti:

- i.) a scambio avvenuto non si ritrovano le argille monosostituite argilla A e argilla B ma una argilla bisostituita, la argilla $\frac{A}{B}$ in equilibrio con una soluzione contenente ioni A^+ e B^+ ;
- i.i.) ioni puntiformi e privi di interazione, su uno scambiatore « ideale » in equilibrio con una soluzione « ideale », dovrebbero avere lo stesso potere a scambiarsi l'un l'altro, anzi, a scambio avvenuto lo scambiatore e la soluzione in equilibrio con esso dovrebbero presentare gli ioni nello stesso rapporto

$$\frac{S_A}{S_B} \rightleftharpoons \frac{C_A}{C_B}$$

dove con S si indicano i cationi adsorbiti e con C i cationi in soluzione. In pratica ciò non avviene, e non solo risulta

$$\frac{S_A}{S_B} \neq \frac{C_A}{C_B}$$

ma si può facilmente osservare che la legge con la quale l'argilla A reagisce con una soluzione di ione B^+ nella reazione letta verso destra è diversa dalla legge con la quale l'argilla B reagisce con la soluzione di ione A^+ nella reazione letta verso sinistra; ne consegue che la reazione così come è stata impostata è reversibile ma non è « termodinamicamente reversibile »

e quindi non rappresenta uno stato di equilibrio ma piuttosto uno stato di saturazione della reazione verso destra.

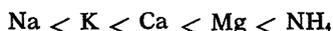
Perchè lo scambio reale si scosta dal modello ideale? A seguito delle ricerche compiute per oltre un ventennio si può rispondere che le ragioni principali sono le seguenti:

-) gli ioni non sono puntiformi ed inerti ma hanno carica e dimensioni diverse e pertanto densità di carica diverse; spetta a Gedroiz (1919, 1922) il merito di avere per primo avanzato questa interpretazione collegando l'attività scambiante dello ione al suo peso atomico (oggi diremmo al numero atomico);
-) tutti gli ioni in soluzione sono idratati, e gli ioni più idratati hanno minore tendenza relativa allo scambio, ostacolando l'acqua di idratazione le interazioni fra le cariche superficiali dell'argilla e lo ione. L'importanza dell'idratazione fu sottolineata da Gedroiz (1919) e dimostrata da Wiegner e Jenny (1927) attraverso esperienze di scambio condotte in soluzioni idroalcoliche nelle quali l'idratazione degli ioni poteva essere variata entro limiti abbastanza vasti;
-) un catione tende più allo scambio quanto più alta è la sua frazione molare nella soluzione scambiante (Vanselov 1932; Bottini 1933 a);
-) argille monosostituite e bisostituite, trattate con soluzioni contenenti due controioni, mostrano comportamento vario al punto che lo scambio poliionico viene ritenuto molto complesso (Bottini 1933 b; Wiegner 1936);
-) tutte le differenze nella tendenza relativa allo scambio degli ioni si esaltano quanto più la soluzione scambiante è diluita (Viklander) e quanto più alta è la capacità di scambio della argilla; al variare della concentrazione si possono avere talvolta inversioni di tendenze;
-) la natura mineralogica dell'argilla interviene con una sua selettività per ioni caratteristici (Schachtschabel 1940);
-) fenomeni di isteresi influenzano in maniera opposta la cinetica e l'energetica dell'adsorbimento (eintausch) e del desadsorbimento (austausch) (Vanselov 1932).

Ognuno di questi fattori agisce in modo diverso sui diversi

cationi e nei diversi casi, e le molte irregolarità che è dato rilevare rendono impossibile elaborare un quadro sinottico sullo argomento; non è stato infrequente che i risultati raggiunti da uno sperimentatore non si sono riprodotti nel laboratorio di un altro sperimentatore.

La tendenza relativa allo scambio è stata sempre espressa mediante le così dette « serie », introdotte da Way, che allineano i cationi secondo l'attività scambiante crescente. La prima serie è dovuta allo stesso Way (1852) ed è la seguente:

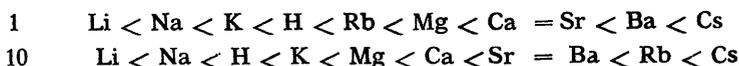


altre serie furono riportate da Gedroiz (1922) e servono come base per le ulteriori discussioni e ricerche.

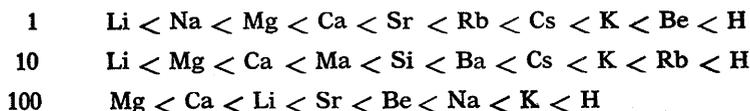
L'ultimo tentativo per ordinare una serie valida in ogni caso è stato fatto da Schachtschabel (1940) con una indagine che ha voluto tener conto dell'influenza di tutti i fattori conosciuti. In questa ricerca l'attività scambiante dei diversi cationi è stata confrontata con lo NH_4^+ adsorbito su 5 scambiatori (montmorillonite, caolinite, muscovite, biotite e feldspato) che sono stati trattati con soluzioni scambianti a concentrazione (in meq/litro) di 1, di 10 e di 100. Si riportano alcuni dati:

concentrazione
della soluz.
scambiante

NH_4 -montmorillonite



NH_4 -muscovite



dai quali si rileva che anche dopo questo copioso lavoro analitico, fatto in un solo laboratorio, la ricerca di una regolarità è stata vana. In effetti la tendenza relativa allo scambio dipende dalle caratteristiche termodinamiche del sistema, e queste possono essere studiate solo in relazione ad uno stato standard che non è stato mai fissato nelle esperienze empiriche fatte tra il 1850 e il 1940.

2-4 I CATIONI DI SCAMBIO E LA REAZIONE DEL TERRENO

2-4-1 I TERRENI NEUTRI

Si era soliti fare una distinzione fra i cationi di scambio: da una parte i cationi basici Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , e dall'altra i cationi non basici H^+ e Al^{3+} . Questa distinzione era interessante, almeno nella didattica, perchè permetteva di mettere bene a fuoco l'argomento della reazione del terreno.

Infatti in un terreno normalmente costituito la frazione maggiore della capacità di scambio, circa lo 0,7, è rappresentata dal calcio; seguono in vario ordine di abbondanza Mg, Na e K per circa lo 0,2, e infine lo 0,1 è insaturo per H e Al. Un tale terreno viene detto *neutro*, il suo pH varia generalmente da 6,5 a 7,5, presenta buone proprietà fisiche e chimiche, l'architettura strutturale è stabile tranne in quei casi in cui predomina l'azione di particolari anomalie. Ma soprattutto un terreno siffatto è dotato del *potere tampone*, che fu messo in evidenza da Bremner (1924) e che consiste nella possibilità di scambiare i propri cationi basici con gli ioni H^+ della fase liquida, neutralizzandone una eventuale acidificazione, e di scambiare i propri ioni H^+ o Al^{3+} con i cationi della fase liquida formando H_2O oppure $\text{Al}(\text{OH})_3$ con gli ioni OH^- che eventualmente alcalinizzano la fase liquida.

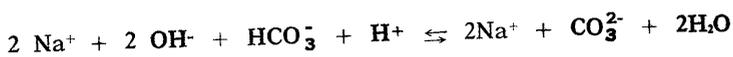
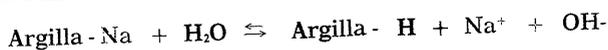
Si discostano dal modello del terreno neutro, senza peraltro rivelare anomalie particolari:

- i.) i terreni ad alcalinità fisiologica nei quali un grado di reazione che non supera le 8,5 unità di pH è dovuta alla idrolisi salina del sistema $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ presente in questi terreni che contengono calcare;
- i.i.) terreni ad acidità fisiologica nei quali la reazione non scende al di sotto di pH 5,8 ed è dovuta al basso grado di saturazione del complesso di scambio, che tuttavia non deve essere inferiore allo 0,5.

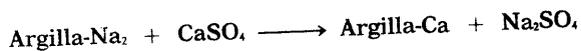
2-4-2 I TERRENI ALCALINI

La prima brillante applicazione alla pratica degli studi sullo scambio ionico fu fatta nel chiarire la genesi, le caratteristiche e le possibilità di correzione e di bonifica di quei suoli detti «ad alcali nero» ritenuti cioè ad alcalinità patologica anche se a quei tempi non si discuteva in termini di pH.

L'alcalinità di quei suoli fu collegata all'idrolisi salina del carbonato sodico presente in essi, la cui genesi andava ricercata secondo Gedroiz (1912) in una reazione fra le argille sodiche e il CaCO_3 . Spetta a De Dominicis (1918) l'aver chiarito l'origine del carbonato sodico nel terreno: le argille sodiche sono presenti già nel terreno salso dove sono coagulate dalla elevata concentrazione in sali neutri; ma a dissalazione avvenuta le argille sodiche peptizzano, si idrolizzano, il carbonato sodico si forma per carbonatazione dell'idrossido derivato dall'idrolisi, quindi anche in assenza di CaCO_3 .



Tutte queste cognizioni sono utilizzate da Gedroiz per la descrizione dei terreni ad alcalinità patologica e per lo inquadramento di questi terreni in un ordine geneticamente definito per il quale viene proposto il nome di « Solonetz »; a conclusione viene anche introdotto l'uso del gesso per la correzione dell'alcalinità dopo averne dimostrato il meccanismo di azione favorito dalla maggiore tendenza allo scambio del calcio rispetto al sodio (Gedroiz 1928)



Con la descrizione e con il rilevamento dei Solonetz magnesiaci effettuato in California da Ellis e Caldwell (1935) il capitolo dell'alcalinità non riceve altri contributi nè originali nè di una certa importanza.

2-4-3 I TERRENI ACIDI

Più interessanti invece e più ricche di scoperte impreviste le ricerche sullo scambio cationico che furono volte allo studio dell'acidità del terreno e il cui inizio si può fissare sette anni dopo quell'anno 1909 nel quale Sørensen definì il pH e ne fissò i termini della scala; si deve infatti a Sharp e Hoagland (1916) il primo tentativo di misurare col metodo degli indicatori il pH dei filtrati di terreno e la prima affermazione dell'importanza che il pH riveste nella caratterizzazione dei suoli in relazione sia alla loro pedogenesi che alla loro utilizzazione.

Ma la scoperta veramente interessante fu fatta da Christensen e Jensen (1923) i quali impiegando una catena idrogeno-calomelano direttamente sulla sospensione di terreno dimostravano che nella sospensione si determinava un pH più basso che nel filtrato, e ciò permetteva di dedurre che la presenza del terreno rendeva il mezzo più acido.

Una prima spiegazione di questo fatto fu data da Bradfield (1923, 1924) il quale provò che le argille estratte dai terreni acidi dovevano essere considerate come acidoidi colloidali aventi proprietà peculiari: infatti potevano essere sottoposte a titolazione potenziometrica e davano curve di titolazione caratteristiche di acidi molto deboli, e dalle quali si calcolavano pK allo 0,5 di neutralizzazione che oscillavano tra 4 e 5.

Indipendentemente Gedroiz (1924 a) attribuiva alle frazioni colloidali inorganiche estratte dai terreni acidi la natura di argille prive di cationi basici e fornite al loro posto di ioni H^+ atti ad essere scambiati come tutti gli altri cationi; tale affermazione era sostenuta da una dimostrazione sperimentale portata dallo stesso autore: un terreno acido e povero di basi, trattato con calce, si trasforma in terreno neutro e saturato di calcio con una reazione tutta spostata a destra, evidentemente per sostituzione del H^+ di scambio con Ca^{2+} e per formazione di acqua indissociata che sottrae lo ione H^+ all'equilibrio di scambio (scambio completo)



Collegata all'idrogeno di scambio, l'acidità del terreno risulta portata tutta dalla fase solida e da questa determinata, anche se poi in pratica viene rivelata sulla sospensione acquosa: ciò venne delineato con particolare chiarezza da De Dominicis (1922) e sintetizzato nel suo concetto di « acidità solida ».

Le argille acide, intese come H-argille, vennero ampiamente studiate sia mediante l'applicazione dell'elettrodialisi, come metodo per privare l'argilla dei suoi cationi (Bradfield 1927), sia attraverso la determinazione dell'attività dello ione H^+ dedotta da accurate misure di pH (Pallman 1930 Wiegner 1931), sia esaminando la rispondenza fra i segni dei potenziali elettrocinetici che risultano positivi su argille acide e insature e negativi su argille sature e su sesquiossidi idrati (La Rotonda 1933); da questi lavori fondamentali prendevano spunto numerose ricerche

che apportavano contributi sempre più numerosi e sostanziali a sostegno della teoria delle H-argille, ma nei quali non si parlava mai di alluminio di scambio.

De Dominicis (1914) e Burgess (1923) avevano dimostrato che lo Al^{3+} può essere adsorbito dal terreno e che nei suoli acidi è sempre presente alluminio di scambio; ma tanto Gedroiz (1924) quanto Kelly e Brown (1926) conclusero che quegli ossidi idrati di ferro di alluminio e di manganese, che quegli Autori avevano estratto dal terreno, non provenivano dal complesso di scambio ma dalla dissoluzione di ossidi idrati colloidali operata dalle soluzioni saline acidificate al trattamento con i terreni insaturi per scambio di ioni H^+ .

Dopo tutto quanto si è detto si ha un'idea del profondo capovolgimento che avviene dopo la seconda guerra mondiale quando a partire dal 1947 Cernov (1947, 1952, 1956) si batte per dimostrare che le argille insature hanno la natura di Al-argille e non di H-argille, e che la reazione acida consegue all'idrolisi della Al-argilla che avviene con liberazione di ioni H^+



Queste affermazioni erano suffragate da dimostrazioni sperimentali, tuttavia gli autori americani ed europei rimasero non poco perplessi a riconoscere che la H-argilla volatilizzava nelle nebbie di un errore accettato come verità per un ventennio. Ma il metodo conduttometrico messo a punto da Low (1955) per determinare l'idrogeno e l'alluminio di scambio convinse tutti: infatti la titolazione conduttometrica con NaOH dà nel caso dell'idrogeno di scambio una curva discendente che riproduce la diminuzione di conduttanza dovuta alla sostituzione dell'idrogeno, a mobilità molto più elevata ($394,82 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$) con sodio a mobilità più bassa ($50,11 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$) mentre nel caso dell'alluminio di scambio si ottiene una curva ascendente essendo la mobilità dell'alluminio poco più alta di quella del sodio. Con questo metodo si poté accertare che la frazione insatura dei terreni acidi non contiene mai più dello 0,1 della capacità di scambio saturato in H^+ il resto è tutto Al^{3+} .

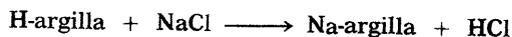
Le titolazioni manuali discontinue, che davano pochi punti ognuno dei quali era un punto di equilibrio, non avrebbero mai permesso un esame completo delle argille insature: le titolazioni

automatiche continue, specie quelle ad incremento di pH costante, differenziando l'andamento della deprotonazione in base alla prontezza con la quale il protone viene rilasciato, hanno dimostrato che una curva di titolazione potenziometrica di una argilla insatura presenta più di un tratto tamponato: un primo tratto rivela lo ione H_3O^+ , e un secondo tratto lo ione Al^{3+} ; un terzo tratto tamponato, scoperto contemporaneamente da Schwertman e Jackson (1963) e da Mitra e coll. (1963) è di misura molto ridotta ed è stato attribuito a quegli ioni alluminio polinucleari già postulati da Jahr e Brechlin (1952), ma studiati ampiamente nella loro struttura da Okura e coll. (1962) un anno prima paragonando l'alluminio determinato per via elettrometrica e l'alluminio determinato per estrazione con 8-ossichinolina. Che questi ioni alluminio polinucleari siano presenti nel complesso di scambio, o che si formino durante la titolazione per effetto dell'aumentato grado di idrolisi dovuto al salire del pH, è ugualmente possibile ritenere allo stato attuale delle ricerche: certo il terzo tratto tamponato non appare se la argilla-Al viene titolata potenziometricamente in assenza di quell'elettrolita (NaCl o KCl) che si aggiunge al liquido di titolazione per minimizzare le variazioni di attività del catione titolante, ma che in effetti sposta in gran parte il catione Al^{3+} dal doppio strato elettrico secondo equilibri di scambio e di riassorbimento (Eschena 1968).

Comunque è sicuro che un terreno insaturo è un sistema molto complesso (Jackson 1963): e tale era anche la composizione degli acidoidi colloidali studiati da Bradfield (1923, 1924 e 1925) con un acume che oggi ci meraviglia.

Esistono le H-argille? e che cosa sono? in natura le saturazioni in idrogeno di scambio sono « impurezze » delle Al-argille; in laboratorio le H-argille si possono preparare con vari metodi che vanno dai trattamenti acidi alle deionizzazioni con resine a scambio cationico; titolate potenziometricamente risultano acidi abbastanza forti (Mitra e Sing 1959) e osservate cineticamente si rivelano come sistemi instabili che si trasformano spontaneamente in Al-argille nello spazio di pochi giorni (Coleman e Craig 1961; Eechman e Laudelout 1961); trattate con sali neutri tendono al sistema stabile di argille sature con una reazione tutta spostata a destra sebbene in presenza dell'acido che

si libera dallo scambio:



A rendere di più difficile definizione questo sistema instabile concorre il fatto che la H-argilla, se accuratamente privata di cationi e di anioni, abbassa di molto la conduttività della sua sospensione acquosa al punto che una titolazione conduttometrica si svolge tra i 5 e i 3 μ mho cm^{-1} ; acquista una mobilità più elevata solo se addizionata di piccolissime quantità di acido forte che per altro non vengono rilevate alla titolazione (Eschena 1967).

Come è stato possibile credere alle H-argille di Gedroiz (1924) per un ventennio durante il quale la chimica fisica ha fatto tanti progressi? In una conferenza tenuta il 27 Novembre 1961 al 25° anniversario della Soil Science Society of America, Hans Jenny (1961) si pone la domanda nei termini seguenti:

« L'autore ha visto con preoccupazione il favore riscosso
« dal sistema Al-argilla: negli ultimi 30 anni le H-argille erano
« state individuate mediante le curve di titolazione, ed ora veni-
« vano rifiutate mediante le non dissimili curve di titolazione...
« gli esperimenti fondamentali di Coleman e Low sarebbero po-
« tuti venire a conclusione nel 1920. Eravamo noi della gene-
« razione più vecchia sotto l'influsso di un incantesimo, effetto
« di una interpretazione suggestiva e semplice, ma sbagliata, e
« da noi stessi perpetuata nelle aule? La risposta richiederebbe
« una capacità di introspezione psicologica che l'autore non
« possiede ».

III

ASPETTI PREVALENTEMENTE QUANTITATIVI DELLO SCAMBIO CATIONICO

3-1 LE EQUAZIONI EMPIRICHE.

Tra tutti gli studi sullo scambio non mancano i tentativi di trattazioni matematiche tendenti ad esprimere mediante una equazione i dati quantitativi delle esperienze di scambio.

Generalmente vanno fissate la quantità di argilla e il volume della soluzione scambiante di cui si fa variare la concentrazione, e si tiene conto delle quantità di catione scambiato in funzione delle concentrazioni delle soluzioni di equilibrio.

Le prime applicazioni sono state fatte sull'equazione di Freundlich

$$\frac{x}{m} = K c^{1/p}$$

usata da Wiegner nel suo classico studio (1912) oppure sull'equazione di Langmuir, più rispondente

$$\frac{x}{m} = K_s \frac{c}{1 + Kc}$$

c = concentrazione della soluzione scambiante all'equilibrio.

x = meq di cationi adsorbiti

m = quantità di scambiatore

s = capacità di scambio

K e p = costanti

Sull'isoterma di Freundlich è ancora modellata l'equazione proposta da Wiegner e Jenny (1927)

$$a - c = K \left(\frac{c}{a-c} \right)^{1/p}$$

a = concentrazione iniziale della soluzione scambiante

L'equazione proposta da Vageler (1930) è modellata sulla isoterma di Langmuir ed è più aderente alla natura del fenomeno perchè la quantità di catione adsorbita tende, al limite, alla capacità di scambio (s)

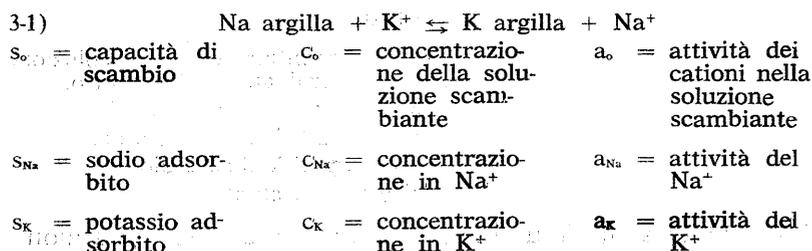
$$a - c = \frac{s}{1 + \frac{K}{a}}$$

Queste equazioni scaturiscono da un modo empirico di considerare il fenomeno, sono applicabili allo scambio fra ioni della stessa carica e mostrano scarsa rispondenza nello scambio eterovalente; le costanti variano con le condizioni sperimentali scelte e non hanno alcun significato fisico.

3-2 EQUAZIONI DERIVATE DA MODELLI FISICI.

3-2-1 SIMBOLI

Innanzitutto si vuole avanzare la proposta di una simbologia per indicare le grandezze che compaiono in una equazione di scambio. I cationi adsorbiti sono stati indicati con simboli diversi es. \bar{Na} , \bar{NaX} (dove X è lo scambiatore) q_{Na} etc. tutti di non facile intendimento. Sembra opportuno invece indicare le concentrazioni dei cationi adsorbiti con la lettera s, che richiama alla memoria l'adsorbimento, e che si accosta bene alle lettere c ed a con le quali per tradizione si indicano le concentrazioni e le attività in soluzione. Pertanto nella seguente reazione di scambio avremo:



3-2-2 EQUAZIONE CINETICA DI GAPON

Gapon (1933), dopo aver sviluppato una equazione che mette su basi quantitative la sostituzione di uno strato monomolecolare di un liquido adsorbito su un solido da parte di un altro liquido, applica questa equazione allo scambio fra ioni. L'equazione di Gapon è

$$3-2 \quad \frac{c_1 F_2}{c_2 F_1} = K$$

dove le c sono le concentrazioni dei due liquidi che all'equilibrio occupano rispettivamente la quota parte F_1 ed F_2 della superficie totale $F_0 = F_1 + F_2$

Nella reazione di scambio 3-1 se si postula una analogia tra la superficie disponibile F_0 e la capacità di scambio s_0 avremo le altre analogie:

$$c_1 = c_{Na}; \quad c_2 = c_K; \quad F_1 = s_{Na}; \quad F_2 = s_K$$

Operando la sostituzione la 3-2 diventa

$$\frac{c_{Na} s_K}{c_K s_{Na}} = K$$

che rappresenta l'applicazione della legge di azione di massa (LAM) all'equilibrio di scambio: la costante di equilibrio assume il significato fisico della ripartizione di due cationi su due superfici.

3-2-3 EQUAZIONE PROBABILISTICA DI JENNY

Jenny (1936) spiega lo scambio postulando un meccanismo tutto particolare basato sulla ipotesi che il catione adsorbito oscilla intorno al centro di carica negativa dal quale è trattenuto sulla superficie della micella. Alcuni controioni, che si trovano nella soluzione in uno stato di agitazione termica, hanno una certa probabilità di venirsì a trovare tra il catione adsorbito e il centro di carica: quando ciò avviene si verifica lo scambio. Applicato il calcolo delle probabilità a questa ipotesi, Jenny esegue uno sviluppo che porta alla seguente equazione

$$W^2 \left(1 - \frac{V_a}{V_b}\right) - W(s-N) + sN = 0$$

dove W = numero di cationi che si scambiano all'equilibrio
 s = cationi disponibili per lo scambio (capacità di scambio)

N = numero dei cationi nell'elettrolita

V_a e V_b = volumi di oscillazione dei due cationi nello scambiatore

Siccome $\frac{V_a}{V_b}$ è costante conviene scrivere l'equazione nella

forma seguente
$$\frac{W^2 - Ws - WN + sN}{W^2} = \frac{V_a}{V_b}$$

dalla quale si ricava

$$3-3 \quad \frac{(s-W)(N-W)}{W^2} = \frac{V_a}{V_b}$$

Applicando la 3-3 alla reazione di scambio 3-1 avremo:

$$W = c_K = s_{Na}; \quad N-W = c_{Na}; \quad s-W = s_K$$

che sostituiti nella 3-2 ci danno

$$\frac{c_{Na} \quad s_K}{c_K \quad s_{Na}} = \frac{V_a}{V_b} = K$$

cioè l'applicazione della LAM nella quale la costante assume il significato fisico di un rapporto tra i volumi di oscillazione degli ioni nello scambiatore.

Davis (1945) sviluppa l'equazione 3-3 e la rende applicabile allo scambio eterovalente nel modo seguente

$$\frac{z_A N_B^{1/2}}{z_B N_A} = K$$

dove z ed N sono il numero dei cationi A^+ e B^{2+} all'equilibrio rispettivamente nello scambiatore e nella soluzione: anche questa equazione ricade nella LAM.

3-2-4 L'EQUAZIONE DI ESCHENA E GESSA (1970).

Parte dal presupposto che i rapporti stechiometrici fra gli ioni determinati all'equilibrio fra un'argilla ed eguali volumi di soluzioni a concentrazioni diverse, sono proporzionali alla forza ionica della soluzione di equilibrio f . Viene dedotta la seguente equazione

$$\ln K_c = \ln K_{c_0} + p\Gamma$$

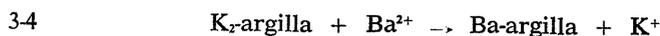
dove K_c nella reazione



è definito da

$$K_c = \frac{S_B C_A^n}{S_A^n C_B}$$

Se si impostano più serie di prove a rapporti argilla/soluzione diversi e se i risultati si riportano in un grafico di $\ln K_c$ in funzione di Γ , ogni serie di prove si dispone su una retta, ma tutte le rette, sebbene con pendenza diversa, si estrapolano per $\Gamma = 0$ allo stesso valore K_{c_0} che quindi diventa caratteristico della coppia di ioni considerata e della direzione nella quale lo scambio è stato effettuato, e rappresenta il comportamento relativo dello ione scambiato allo svanire della forza ionica della soluzione scambiante. Ad es. lo scambio K-Ba con soluzioni a concentrazioni crescenti ed a diversi rapporti argilla/soluzione, considerato nella direzione:



ha dato le rette della figura 3-1; ogni retta rappresenta un gruppo

di esperienze di scambio con soluzioni a concentrazione in Ba^{2+} crescenti, ma tutte le rette si estrapolano ad un valore $\ln Kc_0 = 0,9$ che caratterizza la attitudine del K^+ a farsi scambiare dal Ba^{2+} . Si osserva ancora dalla figura 3-1 che la grandezza p dalla quale dipende la pendenza delle curve varia anche essa in ogni serie di esperienze, e può portare

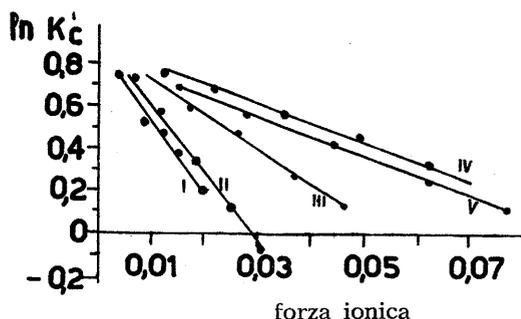


Figura 3-1

Scambio nella direzione $Ba^{2+} + K$ -bentonite. Trattamento di 50 ml di soluzione di $BaCl_2$ con 0,5 g (curva I); 1,0 g (II); 1,5 g (III); 2,0 g (IV) di argilla. I punti di ogni retta sono stati ottenuti con soluzioni (dall'alto in basso) 0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 1,2 simmetriche.

anche ad una inversione di tendenza allo scambio nel gioco dei rapporti e delle concentrazioni. Infatti il passaggio da $\ln Kc$ negativo ad un $\ln Kc$ positivo indica una inversione di tendenza e quando la somma $\ln Kc_0 + p\Gamma = 0$ si ottiene nel caso considerato: ($\Gamma = 0,029$ nella curva II)

$$\frac{C_K^2 S_{Ba}}{C_{Ba} S_K^2} = 1 \quad \text{da cui} \quad \frac{C_K^2}{C_{Ba}} = \frac{S_K^2}{S_{Ba}}$$

cioè due ioni mostrano la stessa attitudine allo scambio perchè il loro rapporto nel complesso di scambio è lo stesso che in soluzione: lo scambio cioè procede in modo « ideale ».

L'equazione proposta è valida quando le soluzioni scambianti sono contenute entro un intervallo di concentrazioni che non superino le 2,5 simmetrie (intese nel senso di Jenny 1932) per i cationi a media ed alta attività scambiante, e le 5 simmetrie per i cationi a bassa attività scambiante.

3-3 APPLICAZIONE DELLA LEGGE DI AZIONE DI MASSA (LAM) ALL'EQUILIBRIO DI SCAMBIO.

Il primo tentativo di applicare la LAM all'equilibrio di scambio fu fatto nel lontano 1913 da Ganssen (1913) il quale dimostrò che i dati interpretati dal Wiegner (1912) mediante l'iso-

terma di Freundlich potevano essere usati per la formulazione della LAM; in seguito Rotmund e Kornfeld (1918) dimostrarono applicabile la LAM agli equilibri di scambio su permutiti.

Si deve dare a Kerr (1928 a, 1928 b) il merito di aver proposto con insistenza l'uso della LAM negli equilibri di scambio sui colloidi del suolo, dimostrandone la applicabilità con abbondanza di dati e con acute considerazioni, non tacendo che una soddisfacente validità è limitata alle basse concentrazioni ed agli scambi omovalenti.

L'estensione del campo di validità alle concentrazioni più alte ed agli scambi eterovalenti si deve al Vanselov (1932 a) il quale fa osservare che per scambi uni-univalenti in soluzioni diluite le attività e le concentrazioni degli ioni si differenziano di poco, e quindi in uno scambio del tipo della reazione 3-1 le due espressioni della LAM

$$3-5 \quad \frac{a_{Na} s_K}{a_K s_{Na}} = K_a \quad \frac{C_{Na} s_K}{C_K s_{Na}} = K_c$$

danno due costanti i cui valori numerici si possono ritenere in prima approssimazione concordi. Se la LAM viene applicata ad uno scambio eterovalente del tipo della reazione 3-4 le due espressioni della LAM portano a risultati molto diversi perchè i coefficienti di attività del Ba^{2+} sono molto diversi da quelli del K^+

$$3-6 \quad \frac{a_K^2 s_{Ba}}{a_{Ba} s_K^2} = K_a \quad \frac{C_K^2 s_{Ba}}{a_{Ba} s_K^2} = K_c$$

inoltre Vanselov fa osservare che anche le concentrazioni degli ioni nell'adsorbato s_K ed s_{Ba} non corrispondono alle concentrazioni attive, che del resto non è possibile conoscere; propone quindi per minimizzare l'errore dovuto a questa incertezza di sostituire alle concentrazioni degli ioni le loro *frazioni equivalenti* esprimendole come frazioni della capacità di scambio e postulando che le frazioni equivalenti calcolate sulle concentrazioni possano non spostarsi troppo da quelle calcolate sulle attività. Operando la sostituzione la 3-5 e la 3-6 diventano

$$3-7 \quad \frac{a_{Na} \frac{s_K}{s_o}}{a_K \frac{s_{Na}}{s_o}} = K_a$$

$$3-8 \quad \frac{a_K^2 \frac{s_{Ba}}{s_o}}{a_{Ba} \left(\frac{s_K}{s_o} \right)^2} = K_a$$

dove le $\frac{s}{s_o}$ sono le frazioni equivalenti degli ioni adsorbiti.

Come si vede la 3-7 relativa allo scambio omovalente è uguale alla 3-5 ma la 3-8 relativa allo scambio eterovalente differisce dalla 3-6 del fattore S_o .

Tutte queste applicazioni della LAM, che sono risultate valide in casi particolari, si sono sempre dimostrate difficilmente generalizzabili. La ragione principale di questo insuccesso è che una reazione di scambio non costituisce una vera e propria reazione chimica portante alla formazione di nuovi composti, ma rappresenta soprattutto un processo fisico cioè il diverso modo di ridistribuirsi delle specie ioniche fra soluzione « esterna » e soluzione « interna » della micella; ancora è da tener presente che la LAM è applicabile a reazioni reversibili, e spesso lo scambio cationico è stato analizzato dal punto di vista della LAM senza che le reazioni sperimentali fossero state eseguite in condizioni di rigorosa reversibilità termodinamica; inoltre toglie consistenza ai risultati l'errore sperimentale dovuto al fatto che il catione adsorbito ed il catione in soluzione non sono due entità esattamente definite e determinabili sperimentalmente, specialmente in soluzione diluita dove il doppio strato di Guy e Chapman è diffuso; infine sia l'anione che accompagna il catione sia il grado e il tipo di saturazione del complesso di scambio esercitano un'azione sulla scambiabilità che varia di molto al variare dei fattori interni del sistema (Jenny e Ayers 1939).

APPLICAZIONE DELLA TERMODINAMICA ALLO EQUILIBRIO DI SCAMBIO

4.1 SCOPO DELLA RICERCA.

La prima trattazione dello scambio su basi termodinamiche si deve ad Argersirger e Coll. (1950); a questa sono seguite le applicazioni, fatte indipendentemente l'uno dall'altro da Coleman (1952) e Gaines e Thomas (1953, 1955). Tra gli autori che hanno contribuito a dare all'argomento uno sviluppo più completo e più ampie conferme si ricordano Faucher e Thomas (1954) Amphlet e Mc Donald (1958) Loven e Thomas (1965) Hutcheon (1966) Deist e Talibunden (1967) Laudelout e coll. (1968) Gast (1969) Van Bladel e Menzel (1969) El Sayed e al. (1970) Jensen (1973) e in Italia Gessa (1970).

L'applicazione della termodinamica allo equilibrio di scambio mira alla determinazione delle funzioni di stato ed alla ricerca delle possibilità di determinare i coefficienti di attività dei cationi adsorbiti. Si farà cenno alla formulazione data da Gaines e Thomas (1953) perchè la meno approssimata e la più completa. Essa procede nel modo seguente:

-) scelta dello stato standard;
-) realizzazione sperimentale di un equilibrio di scambio termodinamicamente reversibile;
-) utilizzazione dei dati sperimentali per la costruzione di una isoterma di scambio dalla quale ricavare i valori per il calcolo della costante di equilibrio;
-) calcolo delle variazioni di entalpia, di energia libera e di entropia di scambio: calcolo dei coefficienti di attività dei cationi adsorbiti.

4.2 LO STATO STANDARD.

Lo stato standard della fase solida è costituito dall'argilla monosostituita in equilibrio con la soluzione del catione a diluizione infinita; talvolta per semplificare è opportuno assumere

come concentrazione di equilibrio quella della soluzione alla quale viene effettuato lo scambio; in tal caso a questa vanno riferiti tutti i valori numerici utilizzati o emersi dalla formulazione.

4-3 L'ISOTERMA DI SCAMBIO.

La realizzazione dell'equilibrio di scambio termodinamicamente reversibile viene effettuata equilibrando eguali aliquote di argilla con soluzioni a concentrazione totale c_0 nella quale le frazioni equivalenti (Vanselov 1932) dei due cationi A^+ e B^+ variano rispettivamente da 0 a 1 e da 1 a 0 in modo che sia sempre $\frac{c_A}{c_0} + \frac{c_B}{c_0} = 1$. Le prove debbono essere in nu-

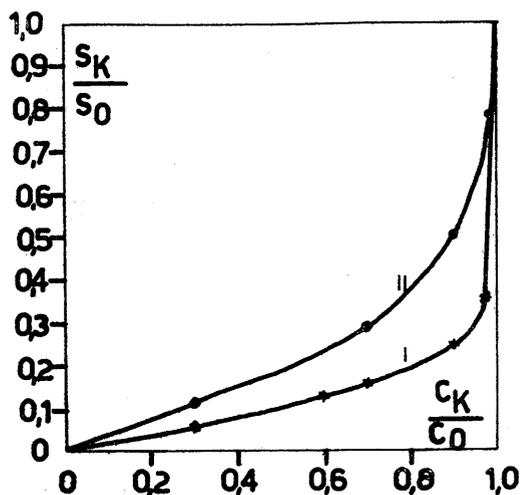


Figura 4-1

Isoterme di scambio Ca-K ottenute su materiale allofanico (curva I) e bentonite (curva II) (Gessa 1970)

mero tale da fornire i dati che permettano di disegnare una isoterma di scambio mettendo in forma grafica le frazioni equivalenti dei cationi nello scambiatore in funzione delle frazioni equivalenti dei cationi in soluzione. Ad es. consideriamo lo scambio eterovalente termodinamicamente reversibile



le frazioni equivalenti dei cationi nella soluzione e nello scambiatore saranno

$$\frac{c_A}{c_0} + \frac{c_K}{c_0} = 1 \quad \frac{s_A}{s_0} + \frac{s_K}{s_0} = 1$$

Si osserva che questo modo di procedere consente anche di fare deduzioni operando su un solo catione e ciò permette di risolvere il problema in prima approssimazione nei casi in cui l'altro ione non è facilmente determinabile (es. per gli ioni organici). Infatti la frazione equivalente del potassio nella soluzione e nello scambiatore può essere espressa in funzione del calcio da

$1 - \frac{C_{Ca}}{c_o}$ e $1 - \frac{S_{Ca}}{s_o}$. Una isoterma tipica di uno scambio secondo la reazione 4-1 viene riportata nella fig. 4-1.

4-4 I RAPPORTI STECHIOMETRICI DI EQUILIBRIO E LA COSTANTE TERMODINAMICA DI EQUILIBRIO.

Dall'isoterma vengono rilevati graficamente quanti valori si vuole sui quali si può applicare la LAM. Riferendoci alla reazione 4-1 avremo:

$$4-1 \quad \frac{\left(\frac{c_K}{c_o}\right)^2 \frac{S_{Ca}}{s_o}}{\frac{C_{Ca}}{c_o} \left(\frac{s_K}{s_o}\right)^2} C_o = K'_c$$

oppure se si vuole applicare in funzione di un solo catione ad es. del potassio:

$$4-1 \text{ bis} \quad \frac{\left(\frac{c_K}{c_o}\right)^2 \left(1 - \frac{s_K}{s_o}\right)}{\left(1 - \frac{c_K}{c_o}\right) \left(\frac{s_K}{s_o}\right)^2} C_o = K'_c$$

K'_c è stata chiamata con diversi nomi: costante di selettività, coefficiente di affinità relativa, costante apparente di equilibrio, quoziente delle concentrazioni di equilibrio, numero di selettività. In questa formulazione si propone di chiamarla *rapporto stechiometrico di equilibrio*, denominazione che sembra la più felice e che è opportuno adottare e diffondere.

La grandezza K'_c differisce lungo tutta l'isoterma di scambio; e non è affatto una costante di equilibrio; secondo Gaines e Thomas (1953) una costante termodinamica di equilibrio è data

dalla seguente espressione:

$$4-2 \quad \ln K = z_K - z_{Ca} + \ln \frac{f_{Ca}}{f_K^2} + \int_0^1 \ln K'_c d \frac{S_K}{S_0} + \\ + \int_0^1 \ln \frac{a_K^2}{a_{Ca}} d \frac{S_K}{S_0} + 2 \int_{Ca}^K n_{H_2O} d \ln a_{H_2O}$$

dove z è la carica dello ione, f il coefficiente di attività dello ione nell'adsorbato, a il coefficiente di attività dello ione in soluzione, n è il numero di molecole di acqua espresso in mole/equivalente di scambio dell'argilla, a_{H_2O} è l'attività dell'acqua.

L'equazione 4-2 non è di facile applicazione, ma Gaines e Thomas (1955) in una successiva ricerca dimostrano che se si sceglie come stato standard l'argilla monosostituita in equilibrio con una soluzione dello ione a concentrazione c_0 il secondo termine della somma diventa 0; inoltre il quinto termine della somma, in soluzioni diluite, ha un valore così basso che può essere trascurato. L'equazione 4-2 allora si semplifica nell'altra

$$4-2bis) \quad \ln K = z_K - z_{Ca} + \int_0^1 \ln K'_c d \frac{S_K}{S_0} + \int_0^1 \ln \frac{a_K^2}{a_{Ca}} d \frac{S_K}{S_0}$$

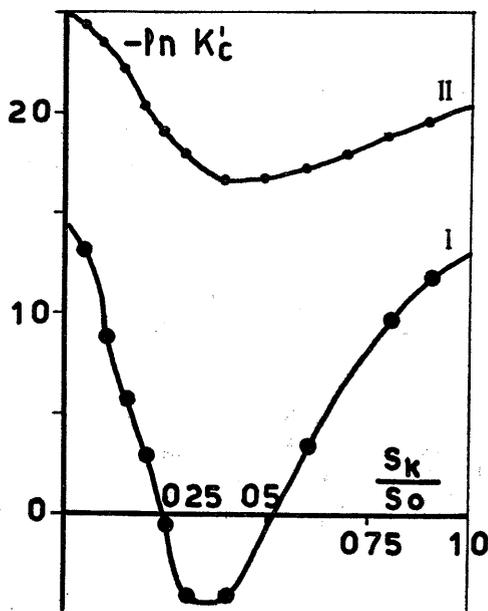


Figura 4-2

Scambio Ca-K su materiale allofanico (curva I) e su bentonite (curva II). Variazione dei rapporti stechiometrici di equilibrio in funzione delle frazioni equivalenti di potassio. (Gessa 1970).

I due integrali possono essere calcolati graficamente; con i valori di K' ricavati dall'isoterma di scambio della fig. 4-1: applicando la formula 4-1 o 4-1 bis, si costruisce la curva della fig. 4-2 il cui integrale è il valore richiesto. Il secondo integrale si calcola anche graficamente dai valori delle attività dei cationi in soluzione ottenuti con metodo opportuno.

4.5 LE FUNZIONI DI STATO E I COEFFICIENTI DI ATTIVITÀ DEGLI IONI NELLA FASE SOLIDA.

La variazione di energia libera standard si può calcolare dalla costante termodinamica di equilibrio utilizzando la nota relazione:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K$$

La variazione di entalpia standard si calcola applicando l'equazione di van t'Hoff

$$\frac{d \ln K}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

disponendo di tre costanti di equilibrio a tre temperature e riportandole in forma grafica in funzione di $\frac{1}{T}$; il ΔH° è uguale a R volte il coefficiente angolare della retta.

La variazione di entropia standard si calcola attraverso la equazione di Gibbs-Helmoltz.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ$$

I coefficienti di attività degli ioni adsorbiti, relativi ad ogni frazione equivalente dello ione, possono essere calcolati con le formule seguenti sempre utilizzando l'isoterma di scambio.

$$\ln f_K^2 = (1 + \ln K'_c) \frac{S_{Ca}}{S_o} - \int_{\frac{S_K}{S_o}}^1 \ln K'_c d \frac{S_K}{S_o}$$

4-3

$$\ln f_{Ca} = - (1 + \ln K'_c) \frac{S_K}{S_o} + \int_1^{\frac{S_K}{S_o}} \ln K'_c d \frac{S_K}{S_o}$$

4-6 INTERPRETAZIONE DEL ΔS_0

Spesso l'energia di legame è definita in termini di entalpia: ad es. l'entalpia di formazione dello HCl viene considerata impegnata nella sintesi del legame che unisce l'idrogeno al cloro. Questa analogia non è applicabile all'adsorbimento di uno ione sulla superficie argillosa in quanto il termine entropico impegna una gran parte del calore di formazione del legame argilla-M in processi secondari ma necessari al sistema per funzionare.

Hutcheon (1966) ha determinato su montmorillonite per la reazione 4-1 eseguita ad una concentrazione $c_0 = 0,0133$ N e ad una temperatura $t = 30^\circ\text{C}$ i seguenti valori:

$$\Delta H^\circ = 3,87 \text{ Kcal}; \Delta G^\circ = 1,83 \text{ Kcal}; \Delta S^\circ = 6,6 \text{ u.e.}$$

Come si vede il termine entropico $T\Delta S$ vale 2,04 Kcal cioè circa il 52% dell'entalpia di reazione non va impegnato in energia di legame.

In realtà la variazione di entropia standard nella sola trasformazione della K-argilla in Ca-argilla, escludendo i processi che avvengono nella soluzione, è ancora più elevata e può essere calcolata nel modo seguente: infatti la variazione di entropia ΔS_0 , che accompagna la reazione è data da (M = montmorillonite)

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{CaM}} + 2 S^\circ_{\text{Kaq}} - S^\circ_{\text{Caaq}} - 2 S^\circ_{\text{KM}}$$

trasformando e sostituendo i valori numerici per gli ioni in soluzione dedotti dalle tabelle e corretti per la soluzione 0,0133 N si ottiene:

$$\Delta S^\circ + S^\circ_{\text{Caaq}} - 2 S^\circ_{\text{Kaq}} = S^\circ_{\text{CaM}} - 2 S^\circ_{\text{KM}}$$

$$6,7 \quad 2,9 \quad -(2 \times 33,4) = \quad 63,0 \text{ u.e.}$$

Quindi la trasformazione di una K-argilla in una Ca-argilla è accompagnata da una diminuzione di entropia pari a 63 u.e. A che cosa è da correlare una diminuzione di entropia così elevata? Molti sono i processi secondari che accompagnano il passaggio da una K-argilla ad Ca-argilla; si può oggi discutere con sufficiente chiarezza sui seguenti:

—) espansione del reticolo. - Per la montmorillonite umida sono riportati i seguenti valori delle distanze lungo l'asse c:

Montmorillonite	KM	CaM	Autore
Camp. 24 RCM	13,2 Å	17,9 Å	Barshad 1950
Wyoming	15 Å	19 Å	Norrish 1954

dai quali è evidente che, pur con valori diversi, il passaggio KM \rightarrow CaM avviene con espansione del reticolo e quindi con aumento di entropia.

—) acqua di idratazione del catione adsorbito. - Innanzi tutto va tenuto conto del numero di molecole d'acqua che risultano 4 in coordinazione tetraedrica per lo ione K^+ (Posner e Quirk 1964) e 6 in coordinazione ottaedrica per gli ioni bivalenti e quindi per lo ione Ca^{2+} (Hendricks e al 1940; Mathieson e Walker 1954 raggi-X); inoltre bisogna aggiungere che nell'adsorbato le coordinazioni non sono geometricamente regolari ma distorte in relazione ai volumi disponibili; infine la vibrazione del dipolo di acqua intorno all'asse dipolo-ione è più libera per il sistema acqua-potassio perchè per il sistema acqua-calcio si ha una immobilizzazione maggiore dovuta al campo elettrico più intenso creato dall'ione divalente; infine il volume a disposizione dello ione Ca^{2+} nell'adsorbato risulta maggiore del volume a disposizione dello ione K^+ e quindi può essere occupato da acqua « addizionale » che è stata calcolata in 27 moli di acqua/mole di Ca (Gaines e Thomas 1955; Hutcheon 1966) con una ulteriore diminuzione di entropia;

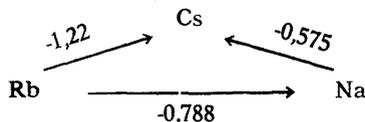
—) distanza dello ione dalla superficie. — Il catione bivalente, per la sua carica più alta, dovrebbe essere legato più fortemente all'argilla dando un sistema più ordinato; ma ciò avviene solo se l'effetto della carica non è affievolito dall'idratazione dello ione, di cui abbiamo detto, e non è controbilanciato dalla distanza che si stabilisce tra il baricentro di carica dello ione e la superficie; e questa distanza, che in definitiva viene ad essere la risultante di tutto ciò, è stata determinata in 2 Å per lo ione K^+ e di 4,3 Å per lo ione Ca^{2+} ; il calcio quindi verrebbe messo in condizioni di più facile scambiabilità.

4.7 INTERPRETAZIONE DEL ΔG°

I valori che si trovano nella letteratura, ricavati tutti col metodo di Gaines e Thomas (1953), sono molto discordi come

risulta osservando i dati raccolti nella tabella seguente. Ciò non deve meravigliare perchè la costante termodinamica di equilibrio dalla quale si calcola il ΔG° è una costante integrale, ricavata da valori dei rapporti stechiometrici di equilibrio che in alcuni casi variano di molto al variare della concentrazione della soluzione scambiante; con molta probabilità il sistema argilla-soluzione si allontana da un modello termodinamico così semplice.

Che le cose non vadano alla perfezione lo dimostrano anche i controlli di addittività: con i dati di Gast (1969) sugli scambi Na-Cs, Na-Rb e Rb-Cs il controllo di addittività per i ΔG°



porta una differenza di 0,143 Kcal e getta un velo di incertezza su questi dati soprattutto quando devono essere interpretati in senso assoluto.

Una interpretazione relativa dei dati è tuttavia possibile ritenendo che il sistema, nel suo complesso, tende a spostarsi nel senso in cui si ha una diminuzione di energia libera, cioè un ΔG° negativo; ma anche questa interpretazione è limitata dal fatto che il ΔG° deriva da un valore integrale della costante di equilibrio e pertanto non esprime la « tendenza relativa allo scambio » ma il « predominio » di una determinata tendenza

VALORI DI ΔG° NELLA REAZIONE



Scambiatore	M	N	ΔG°	Autore
Bentonite Wyo.	Li	Na ⁺	-0,048	Gast 1969
Idem	Li	K ⁺	-0,490	Idem
Attapulgite	Na	K ⁺	-1,34	Gaines e Thomas 1953
Bentonite Wyo.	Na	K ⁺	-0,306	Gast 1969
Resina SO ₃ H	Na	K ⁺	-0,4	Coleman 1952
Bentonite Wyo.	Na	Rb ⁺	-0,636	Gast 1969
Idem	Na	Cs ⁺	-1,08	Idem
Attapulgite	Na	Cs ⁺	-0,710	Gaines e Thomas 1953
Terreno	K	Rb ⁺	-0,377	Deist e Talib 1967
Idem	K	Rb ⁺	-0,474	Idem
Idem	K	Rb ⁺	-0,667	Idem

Attapulgite	K	Cs ⁺	-0,710	Gaines e Thomas 1953
Bentonite Wyo.	Rb	Cs ⁺	-0,573	Gast 1969
Bentonite Arizona	Ca	K ⁺	-1,83	Hutcheon 1966
Terreno	Ca	K ⁺	-1,37	Deist e Talib 1967
Idem	Ca	K ⁺	-2,28	Idem
Idem	Ca	K ⁺	-3,42	Idem
Resina SO ₃ H	Ca	K ⁺	-2,02	Coleman 1952
Bentonite Clarsol	Ca	K ⁺	-1,5	Jensen 1973
Caolinite	Ca	K ⁺	-2,0	Idem
Bentonite Arizona	Sr	Cs ⁺	-3,5	Gaines e Thomas 1955

che può addirittura capovolgersi lungo l'isoterma al variare del grado di saturazione dei cationi; il problema sarebbe chiarito ove si potessero determinare i ΔG° di reazione in funzione di uno o più fattori interni del sistema, ma questo non è ancora possibile perchè allo stato attuale delle ricerche, come si è visto, la tendenza relativa allo scambio si giustifica con troppe cause ed è impossibile per ora dare un valore numerico ad una grandezza che ne esprima l'effetto risultante.

Un'altra soluzione al problema si potrebbe trovare nella possibilità di determinare i ΔG° per altra via; ma finora esiste solo un altro modello teorico, dovuto a Pauley (1953) dedotto da una applicazione della legge di Coulomb in funzione della costante dielettrica del mezzo D, dei raggi dei punti di scambio r_e e dei raggi dei cationi r_A e r_B (e = carica dell'elettrone).

$$\Delta G^\circ = \frac{e^2}{D} \left(\frac{1}{r_e + r_A} - \frac{1}{r_e + r_B} \right)$$

Questa equazione ha dato qualche risultato quando è stata applicata alle resine a scambio ionico, ma i tentativi di ricavare il ΔG° degli scambi su argille per questa via sono solo speculativi.

Gast (1969) ha proposto di sostituire ad

$$\frac{1}{r_e + r_A} - \frac{1}{r_e + r_B} \text{ le differenze } \frac{1}{a^{\circ A}} - \frac{1}{a^{\circ B}} \text{ dove gli } a^\circ \text{ sono}$$

i valori di Debye e Huckel per le distanze minime fra il catione

e l'anione in soluzione. I ΔG° determinati sperimentalmente secondo Gaines e Thomas per i metalli alcalini, messi in forma grafica in funzione delle differenze $\frac{1}{a^{\circ}_A} - \frac{1}{a^{\circ}_B}$ permettono di calcolare una retta, ma i valori si allontanano dalla retta con scarti talvolta molto elevati, come nel caso del Li, e la retta si estrapola a valori a_j quali è difficile attribuire un significato fisico. Questo fatto sembra piuttosto confermare che la determinazione dei ΔG° non è ancora soddisfacente.

Un'altra osservazione si può fare sui dati della tabella precedente: per la coppia Ca-K tutti gli autori sono concordi nell'aver trovato una diminuzione di energia libera standard nel senso Ca-argilla + K^+ che porterebbe ad attribuire al potassio un'attitudine allo scambio superiore a quella del calcio.

Eppure tutti gli autori, da quando lo scambio è stato studiato ad oggi, hanno attribuito al calcio una maggiore attitudine allo scambio su montmorillonite, e noi stessi saremmo perplessi a dover credere il contrario. Bisogna qui tener presente che i ΔG° sono valori riferiti allo stato standard ed al comportamento integrale del sistema; è probabile che lungo l'isoterma, nel gioco delle concentrazioni e di tutte le variazioni del termine entropico, si possa avere spesso, ma non sempre, una inversione di tendenze.

4-8 INTERPRETAZIONE DEI COEFFICIENTI DI ATTIVITA' DEI CATIONI NELL'ADSORBATO.

I valori assoluti dei coefficienti di attività non hanno alcun interesse pratico perchè riferiti allo stato standard. Le formule 4-3 consentono invece di calcolare le variazioni relative dei coefficienti di attività dei due ioni nella fase solida; anche questi coefficienti di attività relativa, calcolati dal comportamento sperimentale degli ioni lungo tutta l'isoterma, risultano essere valori integrali dei coefficienti di attività assoluti di ogni ione nelle differenti posizioni dello scambiatore e quindi dipendono dal grado di saturazione dello scambiatore nello ione considerato, e da tutto il complesso di fattori che regolano le interazioni tra lo ione e le cariche superficiali quali spessore dello spazio interlamellare, densità di carica dello ione, idratazione

dello ione, volume dello ione idratato etc.

Il coefficiente di attività relativo esprime dunque la libertà di movimento nella fase solida di uno ione rispetto all'altro nel senso che lo ione a maggiore attività relativa risulta più

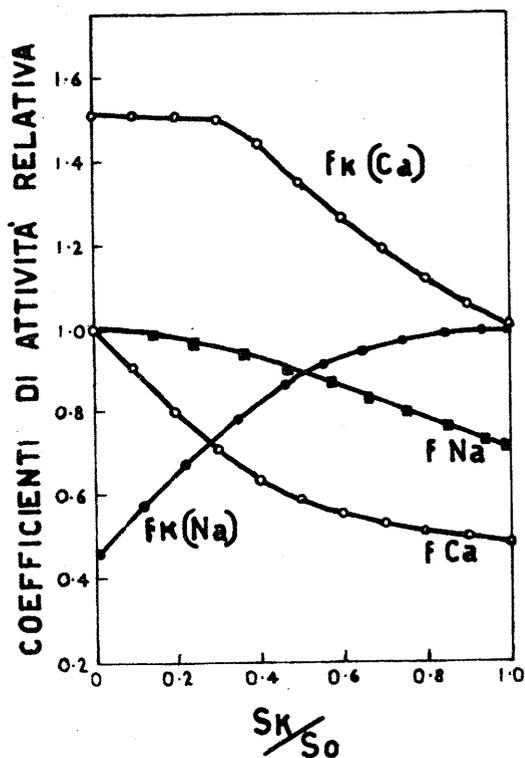


Fig. 4-3

Coefficienti di attività degli ioni adsorbiti in funzione delle frazioni equivalenti di potassio per lo scambio K-Ca (Hutcheon 1966) e K-Na (Deist e Talibunden 1967)

mobile e quindi più facilmente staccabile. Nella fig. 4-3 si riportano i dati dei coefficienti di attività relativi in uno scambio reversibile Ca-K (Hutcheon 1966) e in uno scambio Na-K (Deist e Talib. 1967).

4.9 CONCLUSIONI.

L'applicazione della termodinamica allo scambio cationico non ha ancora dato risultati pienamente soddisfacenti nella valutazione delle funzioni di stato perchè questa valutazione resta limitata alla determinazione, non molto precisa, delle grandezze che caratterizzano lo stato standard; tuttavia per la prima volta nella storia dello scambio sono state

impostate discussioni profondamente speculative e si è trovato l'incentivo per effettuare valutazioni quantitative su grandezze come le distanze tra i piani basali, i volumi occupati dagli ioni, le distanze tra ioni e superfici, il numero di molecole di acqua per ione etc. Per la prima volta si è sentito il bisogno di procedere non solo con rigore ma anche con ordine, cioè affrontando un argomento solo quando si possedevano tutti gli elementi che contribuivano a chiarirne gli aspetti fondamentali. Non vi è dubbio che le ricerche e gli studi secondo questa nuova direttiva si faranno sempre più vivaci ed acuti e che un giorno sarà possibile una sintesi dei concetti acquisiti; e noi tutti confidiamo che allora il capitolo dello scambio cationico potrà raggiungere quella chiarezza e quel rigore che caratterizzano altri argomenti di chimica fisica.

V

CONTRIBUTO DEGLI STUDI SULLO SCAMBIO ALLA CONOSCENZA DEL SUOLO

Gli studi sullo scambio hanno fornito schemi e metodi per chiarire molti aspetti del processo pedogenetico e per rendere più razionale l'utilizzazione del suolo ai fini della produzione vegetale. Sarà opportuno effettuare una breve rassegna, si spera quanto più possibile completa, allo scopo di proporre gli argomenti per la successiva discussione.

Il primo problema studiato è stato quello dell'alcalinità patologica dei suoli della quale gli studi sullo scambio precisano l'origine (De Dominicis 1918) portano ad una classificazione del tipo solonetz, chiariscono i rapporti genetici tra terreni salini terreni alcalini e terreni solodizzati. Da queste conoscenze scaturisce il metodo per correggere l'alcalinità con gesso (Gedroiz 1928) mentre le proprietà dispersoidali delle sodio-argille vengono chiarite in dettaglio (Bottini 1933) e si precisa che le proprietà negative delle sodio-argille insorgono già quando lo scambiatore è saturato per lo 0,15 in sodio (Eschena 1951). Ai solonetz sodici si affiancano solonetz magnesiaci (Ellis e Caldwell

1935) contenenti oltre lo 0,3 di magnesio di scambio, con proprietà e problemi di correzione analoghe.

Si accerta che l'acidità del suolo è dovuta ad una insaturazione del complesso di scambio, correlata geneticamente alla azione dello ione H^+ proveniente dalla dissoluzione della CO_2 ; questo ione, giocando il ruolo principale nella pedogenesi in climi umidi dove la lisciviazione è attiva, scambia i cationi basici e ne favorisce l'allontanamento dall'orizzonte eluviale. Le proprietà delle argille e degli acidi umici insaturi infine consentono di spiegare la genesi dei sesquiossidi idrati e i meccanismi che presiedono alla loro lisciviazione ed al loro accumulo negli orizzonti illuviati.

La natura del complesso di scambio viene collegata al processo pedogenetico (Gedroiz 1924) dopo che è stato ampiamente dimostrato che le proprietà dispersoidali dell'argilla dipendono dal grado e dal tipo di saturazione del complesso di scambio (Gedroiz 1914; De Dominicis 1915 e 1917; Wiegner 1931 a e 1931 b); si può concludere che le proprietà chimiche e fisiche del suolo dipendono non dal catione più rappresentato ma dal catione la cui azione predomina nel processo pedogenetico soprattutto attraverso il gioco delle tendenze relative allo scambio; così il predominio dello ione H^+ darà suoli lisciviati e instabili, una pedogenesi svolta in presenza di Ca^{2+} proveniente dalla idrolisi dei silicati o dalla dissoluzione di $CaCO_3$, darà suoli molto stabili, strutturati, a reazione neutra; la presenza anche limitata di ioni Na^+ darà i terreni ad alcalinità patologica.

Una tendenza relativa allo scambio a vantaggio del calcio e del potassio rispetto al sodio ed al magnesio spiega il dilavamento del sodio e del magnesio dai terreni di origine marina e spiega la presenza del potassio nei complessi di scambio dei terreni e la ricchezza in sodio delle acque marine.

Nè meno importanti i contributi degli studi sullo scambio nel chiarire la dinamica di molti fattori che concorrono a determinare la fertilità del suolo.

L'uso della calce nella correzione dei terreni acidi, conosciuto già dai romani e anche da popoli più antichi, riceve per la prima volta una spiegazione razionale sia per quanto riguarda il meccanismo della correzione dell'acidità sia nei suoi effetti sulla mobilizzazione dei nutritivi, fosfato in specie, e quindi sul

potenziamento della fertilità. Viene data una spiegazione razionale anche alle incompatibilità di alcune colture ai terreni a reazione anomala e vengono interpretati i fenomeni di sofferenza mostrati da specie vegetali su terreni ricchi di sodio, di magnesio, o di alluminio di scambio.

Si dimostra che i cationi adsorbiti possono essere utilizzati dalla pianta (Hissink 1913) anzi si precisa che la nutrizione potassica si alimenta solo al potassio di scambio (Bottini 1934) e che i cationi di scambio e in particolare l'ammonio possono essere utilizzati dai microrganismi nitrificanti (Ulpiani e Bernardini 1912); molti autori riportano che in casi particolari il terreno è stato impoverito di potassio e di magnesio, o addirittura acidificato, per sottrazione di cationi di scambio effettuata da intensa coltura senza concimazione. In conclusione, sebbene sia difficile collegare la fertilità al potere assorbente, tuttavia si accerta che la composizione del complesso di scambio contribuisce alla fertilità in quanto proprio nell'adsorbato debbono essere realizzati i rapporti ottimali fra gli elementi nutritivi e le presenze di elementi oligodinamici.

Dagli studi sullo scambio deriva la nozione di « elemento assimilabile », prendono le mosse i numerosi metodi di determinazione, partono tutte le considerazioni che chiariscono gli aspetti energetici e cinetici delle disponibilità dei nutritivi, (Woodruff 1955a e 1955b).

Ricordiamo infine gli studi sulla fissazione in forme non scambiabili del potassio e dell'ammonio nei minerali argillosi 2:1 e il contributo dato da queste conoscenze ad un impiego più razionale della fertilizzazione potassica.

B I B L I O G R A F I A

- 1) AMPHLETT C.B., Mc DONALD L.A., 1958 — Equilibrium studies on natural ion exchange minerals. II Caesium sodium and ammonia ions. *J. Inorg. Nuclear Chem.* 6-145.
- 2) ARGERSINGER W.J., DAVIDSON A.W., BONNER O.D., 1950 — Thermodynamics and ion exchange phenomena. *Trans. Kansas Acad. Sci.* 53-404.
- 3) BARSHAD I., 1950 — The effect of interlayer cations on the expansion of the mica-type crystal lattice. *Amer. Miner.* 35-225.
- 4) VAN BEMMELEN J.M., 1888 — Die Absorptionverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde. *Landw. Vers. Stat.* 35-69.
- 5) VAN BLADEL R., MENSEL R., 1969 — A thermodynamic study of Na-Sr exchange on Wyoming bentonite. *Proc. Int. Clay Conference Tokyo* 1-619.

- 6) BOTTINI O., 1932a — Sul fenomeno dell'ascesa capillare dell'acqua nel terreno. *Atti IV Congr. Naz. Chim. Pura ed Appl. Roma* pag. 670.
- 7) BOTTINI O., 1932b — Influenza dei cationi di scambio sulla ascesa capillare dell'acqua nel terreno. *Rend. R. Acc. Naz. dei Lincei Serie VI* 15-883.
- 8) BOTTINI O., 1933a — Sull'assorbimento polare o di scambio nel terreno. Assorbimento in funzione della natura dei cationi che si scambiano. *Ann. Chim. Appl.* 23-228.
- 9) BOTTINI O., 1933b — Sull'assorbimento polare o di scambio nel terreno. *Ann. Chim. Appl.* 23-474.
- 10) BOTTINI O., 1933c — Sull'ascesa capillare di soluzioni di elettroliti in Na-terreno. *Ann. Tecnica Agr.* 6-473.
- 11) BOTTINI O., 1934 — Il potassio del terreno e le piante. *Trab. IX Congr. Int. Quim. Pura y Appl. Madrid VII* 98.
- 12) BOTTINI O., 1936 — Sulla decomposizione termica delle NH₄-argille. *Atti R. Acc. Naz. dei Lincei. Roma Serie VI* 23-142.
- 13) BOTTINI O., 1937a — Ueber die Thermische Zersetzung von Ammoniumpermutit, Ammoniumbentonit und Ammoniumton. *Koll. Zeitschr.* 78-68.
- 14) BOTTINI O., 1937b — Ueber die Termische Zersetzung gemischter Ammonium - Kalzium - Permutite, Bentonite und Tone. *Koll. Zeitschr.* 80-56.
- 15) BRADFIELD R., 1923 — The nature of acidity of the colloidal clay of acid soils. *J. Am. Chem. Soc.* 45-2669.
- 16) BRADFIELD R., 1924 — The effect of concentration of colloidal clay upon its hydrogen ion concentration. *J. Phys. Chem.* 28-170.
- 17) BRADFIELD R., 1925 — The chemical nature of colloidal clay. *J. Am. Soc. Agron.* 17-253.
- 18) BRADFIELD R., 1927 — The use of electro dialysis in physicochemical investigations of soils. *Proc. 1st Int. Congr. Soil Sci.* II 264.
- 19) BREMNER W., 1924 — Ueber die Reaktion finnländischer Böden. *La Nomenclature et Classification des Sols. Helsingfors.*
- 20) CHERNOV V.A., BELYAEVA N.L., 1946 — The nature of soil acidity. *Pedology (USSR)* 593.
- 21) CHERNOV V.A., 1952 — (La natura dell'acidità del suolo). *Pochvovedenije.* 899.
- 22) CHERNOV V.A., 1956 — De la nature de l'acidité du sol. *Trans. 6th Int. Congr. Soil Sci.* VB 547.
- 23) CHRISTENSEN H.R., JENSEN S.T., 1923 — Untersuchungen bezüglich electrometrischen Methoden. *Intern. Mitteilungen für Bodenk.* 13-12.
- 24) COLEMAN N.T., 1952 — Thermochemical approach to the study of ion exchange. *Soil Sci.* 74-115.
- 25) COLEMAN N.T., CRAIG D., 1961 — The spontaneous alteration of hydrogen clay. *Soil Sci.* 91-14.
- 26) DAVIS L.E., 1945 — Simple kinetic theory of ionic exchange for ions of unequal charge. *J. Phys. Chem.* 49-473.
- 27) DE DOMINICIS A., 1914 — Assorbimento di cationi e anioni da parte del terreno. *Staz. Sperim. Agr. Ital.* 47-449.
- 28) DE DOMINICIS A., 1915 — Sulla relazione tra assorbimento e coagulazione e sulla sua importanza nel terreno. *Staz. Sperim. Agr. Ital.* 48-525.
- 29) DE DOMINICIS A., 1917 — Sulla relazione tra assorbimento e coagulazione in rapporto ai colloidi inorganici del terreno. *Staz. Sperim. Agr. Ital.* 50-451.
- 30) DE DOMINICIS A., 1918 — Terreni salsi e terreni alcalini: contributo sperimentale sull'origine della soda nel terreno. *Staz. Sperim. Agr. Ital.* 51-103.

- 31) DE DOMINICIS A., 1922 — Sul potere disperdente degli alcali nel terreno. *Ann. R. Scuola Sup. Agr. Portici serie II* 17-3.
- 32) DE DOMINICIS A., DOJMI S., 1925 — L'acidità solida nel suolo. *Ann. Chim. Appl.* 15-183.
- 33) DEIST J., TALIBUNDEN O., 1967a — Ion exchange in soils from the ion pairs K-Ca., K-Rb, K-Na. *The Jour. of Soil Sci.* 18-124.
- 34) DEIST J., TALIBUNDEN O., 1967b — Thermodynamics of Ca-K ion exchange in Soils. *The Jour. of Soil Sci.* 18-138.
- 35) ECKMAN J.P., LAUDELOUT H., 1961 — Chemical stability of hydrogen montmorillonite suspensions. *Koll. Zeitrft.* 178-99.
- 36) EICHHORN H., 1858 — Ueber die Einwirkung verdünnter Salzlosungen auf Silicate. *Poggendorf Ann. Physik Chemie.* 105-126.
- 37) ELLIS J.H., CALDWELL O.G., 1935 — Magnesium clay solonetz. *Trans. 3rd Intern. Congr. Soil Sci.* 1-348.
- 38) EL SAYED M.H., BURAU R.G., BABCOCK K.L., 1970 — Thermodynamic of copper-calcium exchange on bentonite clay. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34-397.
- 39) ESCHENA T., 1951 — Introduzione di proporzioni crescenti di Na di scambio nelle argille calciche ed effetti sulle loro proprietà fisiche. *Ric. Scient.* 21-1602.
- 40) ESCHENA T., 1967 — Sulla conduttività delle H-argille in presenza e in assenza di elettroliti. *Studi Sassaressi Sez. III* 15-13.
- 41) ESCHENA T., GESSA C., 1970 — Sullo scambio cationico non reversibile: formulazione di una relazione analitica. *Agrochimica* 14-223.
- 42) ESCHENA T., SOLINAS V., 1968 — La titolazione potenziometrica delle argille insature in assenza di elettroliti. *Studi Sassaressi Serie III* 16-181.
- 43) FAUCHER J.A., THOMAS H.C., 1954 — Adsorption studies on clay minerals IV The system montmorillonite caesium-potassium. *J. Chem. Phys.* 22-258.
- 44) FRANK A., 1866 — Ueber die Bedeutung des Kochsalzes für Zuführung mineralischer Nahrungsmittel zu den Wurzeln der Pflanzen und für die Düngung der Untergrundes. *Landv. Vers. Stat.* 8-45.
- 45) GAINES G.L., THOMAS H.C., 1953 — Adsorption studies on clay minerals. II A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21-714.
- 46) GAINES G.L., THOMAS H.C., 1955 — Adsorption studies on clay minerals. V Montmorillonite caesium-strontium at several temperatures. *J. Chem. Phys.* 23-2322.
- 47) GANSSEN R., 1913 — Ueber die chemische oder physikalische Natur der Kolloiden Wasserhaltigen Tonerdesilikate. *Centr. Mineral. Geol. Paläont* 728-741.
- 48) GAPON E.N., 1933 — Theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Che. (USSR)* 3-144; *ibid.* 153. Tradotto da Mazurak.
- 49) GAST R.G., 1969 — Standard free energies of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33-37.
- 50) GAZZERI G., 1819 — Degli ingrassi e del più utile e ragionevole impiego di essi nell'agricoltura. *Atti Acc. dei Georgofili Firenze.*
- 51) GEDROIZ K.K., 1912 — Colloidal chemistry as related to soil science: I Colloidal substances in the soil solution, formation of sodium carbonate in the soil, alkali soils and saline soils. *Tradotto dal russo e distribuito da U.S. Dept. of Agric. (Pubblicato in Zhur. Opyt. Agron.* 13-363).
- 52) GEDROIZ K.K., 1914 — Colloidal chemistry as related to soil science: II Rapidity of reaction exchange in soil, colloidal condition of the soil saturated with various bases and the indicator method of determining the colloidal content of soil. *Tradotto e distribuito da U.S. Dept. of Agric. (Pubblicato in Zur. Opyt Agron.* 15-181).

- 53) GEDROIZ K.K., 1919 — Contribution to our knowledge of the absorptive capacity of the soil. *Tradotto e distribuito da U.S. Dept. of Agr. (Pubblicato in Zhur. Opyt. Agron. 19-269; 20-31).*
- 54) GEDROIZ K.K., 1922 — On the absorptive power of the soil. *Tradotto e distribuito da U.S. Dept. of Agric.*
- 55) GEDROIZ K.K., 1924 — Soil insaturated with bases: Method of determining hydrogen present in an adsorbed condition in soils: soil requirement of lime as a neutralized agent. *Tradotto dal russo e distribuito da U.S. Dept. of Agric. (Pubblicato in Zhur. Opyt. Agron. 22-3).*
- 56) GEDROIZ K.K., 1926 — Chemische Bodenanalyse. Methoden und Anleitung zur Untersuchung von Böden im Laboratorium. *Bontraeger Berlin.*
- 57) GEDROIZ K.K., 1927 — Genetic soil classification based on the absorptive soil complex and absorbed soil cations. *Tradotto da Israel Program for Scientific Translations Jerusalem 1966.*
- 58) GEDROIZ K.K., 1928 — Solonetz, their origin properties and amelioration. *Nossov Agr. Exp. Sta. Bull. 26.* (Tradotto in inglese da Sokoloff).
- 59) GESSA C., 1970 — Lo scambio Ca-K sui materiali allofanici. *Agrochimica 14-188.*
- 60) GRIM R.E., BRAY R.H., BRADLEY W., 1937 — The mica in argillaceous sediments. *Am. Mineral. 22-813.*
- 61) HENDRICKS S.B., FRY W.H., 1930 — The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids. *Soil Sci. 29-457.*
- 62) HENDRICKS S.B., JEFFERSON M.E., 1938 — Crystal structure of vermiculite and mixed vermiculite chlorites. *Am. Mineral. 23-851.*
- 63) HENDRICKS S.B., NELSON R.A., ALEXANDER L.T., 1940 — Hydration mechanism of clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc. 62-1457.*
- 64) HISSINK D.J., 1913 — Die Festlegung des Ammoniak-Stickstoffes durch Permutit und Tonböden und die Zugänglichkeit des Permutit - Stickstoffes für die Pflanze. *Landw. Versuchsstat. 81-377.*
- 65) HOFFMAN U., ENDELL K., WILM D., 1933 — Kristal Struktur und Quellung von Montmorillonite. *Z. Krist. 86-340.*
- 66) HUTCHEON A.T., 1966 — Thermodynamics of cation exchange on clay. Ca-K montmorillonite. *J. Soil Sci. 17-339.*
- 67) JACKSON M.L., 1963 — Aluminum Bonding in soils: a unifying principle in soil science. *Soil Sci. Soc. Am. Proc. 27-1.*
- 68) JAHR K.F., BRECHLIN A., 1952 — Ueber Kryoskopische Ionengewichtsbestimmungen mit Hilfe des Eutektikums Eis-Kaliumnitrat in Lösungen basischer Aluminium nitrate. *Z. Anorg. u. allgem. Chem. 270-257.*
- 69) JENNY H., 1932 — Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminum silicates. *J. Phys. Chem. 36-2217.*
- 70) JENNY H., 1936 — Simple kinetic theory of ionic exchange. Ions of equal valency. *J. Phys. Chem. 40-501.*
- 71) JENNY H., 1961 — Reflections on the soil acidity: Merry-Go-Round. *Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25-428.*
- 72) JENNY H., AYERS A.D., 1939 — The influence of the degree of saturation of soil colloids on the nutrient intake by roots. *Soil Sci. 48-443.*
- 73) JENSEN H.E., 1973 — Potassium calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. *Agrochimica 17-181; 17-191.*
- 74) JOFFE J.S., KUNIN R., 1944 — Mechanical separates and their fractions in the soil profile. II The cation exchange properties and pedogenic implications. *Soil Sci. Soc. Am. Proc. 8-384.*
- 75) KELLEY W.P., 1945 — Calculating formulae for fine grained minerals on the basis of chemical analysis. *Am. Mineral. 30-1.*

- 76) KELLEY W.P., BROWN S.M., 1926 — Ion exchange in relation to soil acidity. *Soil Sci.* 21-289.
- 77) KELLEY W.P., DORE W.H., BROWN S.M., 1931 — The nature of the base exchange material of bentonite, soils and zeolites as revealed by chemical investigations and X-ray analysis. *Soil Sci.* 31-25.
- 78) KERR H.W., 1928a — The nature of base exchange and soil acidity. *J. Am. Soc. Agron.* 20-309.
- 79) KERR H.W., 1928b — The identification and composition of the soil aluminosilicate active in base exchange and soil acidity. *Soil Sci.* 26-385.
- 80) LA ROTONDA C., 1933 — Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften von Kolloidton. *Kolloid Beihe.* 35-413; *Zftr. für Pflanz. Ernähr. Düng. u. Bodenk.* 30-1.
- 81) LAUDELOUT H., VAN BLADEL R., GILBERT M., CREMERS A., 1968 — Physical chemistry of cation exchange in clays. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci. Adelaide* I-565.
- 82) LIEBIG J. VON, 1855 — Ueber Kieselsäurehydrat und Kieselsaures Ammoniak. *Ann. Chem. Pharm.* 94-373.
- 83) LIEBIG J. VON, 1858 — Ueber einige Eigenschaften der Acherbaume. *Ann. Chem. Pharm.* 105-109.
- 84) LOVEN A.W., THOMAS H.C., 1965 — Adsorption studies on clay minerals. IX Ion exchange properties of natural and thermally altered montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29-250.
- 85) LOW P.F., 1955 — The role of aluminum in the titration of bentonite.
- 86) MARSHALL C.E., 1935 — Layer lattices and the base exchange clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 19-135. *Z. Krist.* 91-433.
- 87) MATHIESON A.M., WALKER G.F., 1954 — The crystal structure of magnesium vermiculite. *Amer. Mineral.* 39-231.
- 88) MATTSON S., 1930 — The laws of soil colloidal behavior. III Isoelectric precipitates. *Soil Sci.* 30-459.
- 89) MATTSON S., 1931a — The laws of soil colloidal behavior. V Ion adsorption and exchange. *Soil Sci.* 31-311.
- 90) MATTSON S., 1931b — The laws of soil colloidal behavior. VI Amphoteric behavior. *Soil Sci.* 32-343.
- 91) MATTSON S., 1932 — The laws of soil colloidal behavior. IX Amphoteric reactions and isoelectric weathering. *Soil Sci.* 34-209.
- 92) MATTSON S., HESTER J. B., 1932 — The laws of soil colloidal behavior. X Exchange neutrality and combining capacity. *Soil Sci.* 34-459.
- 93) MITRA R.P., SHARMA B.K., KAPOOR B.S., 1963 — Three stages in the titration of montmorillonite in water and in acetonitrile - benzene mixture. *Ind. J. Chem.* 1-225.
- 94) MITRA R.P., SING H., 1959 — On the strong acid character of montmorillonite clays and its disappearance on aging. *Naturwissenschaften* 46-319.
- 95) NORRISH K., 1954 — The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.* 18-120.
- 96) OKURA T., GOTO K., YOTUYANAGI T., 1962 — Forms of aluminum determined by a 8-quinolate extraction method. *Anal. Chem.* 34-581.
- 97) PALLMAN H., 1930 — Die Wasserstoffaktivität in Dispersionen und Kolloiddispersen Systemen. *Koll. Chem. Beihefte* 30-334.
- 98) PAULEY J.L., 1953 — Prediction of cation exchange equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* 76-1422.
- 99) PILLITZ W., 1875 — Studien über die Bodenabsorption. *Z. Anal. Chem.* 11-55; 14-283.
- 100) POSNER A.M., QUIRK J.P., 1964 — Changes in basal spacing of montmorillonite in electrolyte solutions. *J. Coll. Sci.* 19-798.

- 101) RAUTENBERG F., 1862 — Ueber die Absorptionsfähigkeit verschiedener Bodenarten und das geognotische Vorkommen derselben. *J. Landw.* 749.
- 102) ROSS C.S., HENDRICKS S.B., 1941 — Clay minerals of the montmorillonite group. Their mineral and chemical relationship and the factors controlling base exchange. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 6-58.
- 103) ROSS C.S., HENDRICKS S.B., 1945 — Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays. *U.S. Geol. Survey Tech. Paper* 205B-23.
- 104) ROTMUND V., KORNFELD G., 1918 — Der Basenaustausch im Permutit. *Z. Anorg. Chem.* 103-129.
- 105) RUSSELL M.B., HADDOCK J.L., 1940 — The identification of the clay minerals in five Iowa soils by the thermal method. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 5-90.
- 106) SCHACHTSCHABEL P. VON, 1940 — Untersuchungen über die Sorption der Tonminerale und organischen Bodenkolloide und die Bestimmung des Anteils dieser Kolloide an der Sorption in Boden. *Koll. Beihefte* 51-199.
- 107) SHARPA L.T., HOAGLAND D.R., 1916 — Acidity and adsorption in soils as measured by the hydrogen electrode. *J. Agric. Res.* 7-123.
- 108) SHAW B.T., HUMBERT R.P., 1941 — Electron micrograph of clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 6-146.
- 109) SCHWERTMAN U., JACKSON M.L., 1963 — Hydrogen-aluminum clays; a third buffer range appearing in potentiometric titration. *Science* 139-1052.
- 110) THOMPSON H.S., 1850 — On the adsorbent power of soil. *J. R. Agric. Soc.* 11-68.
- 111) ULPANI C., BERNARDINI L., 1912 — Sulla concorrenza tra terreno e piante di fronte all'ammoniaca. *Rend. Soc. Chim. It.* 2-65.
- 112) VAGELER P., WOLTERS DORF J., 1930 — Beiträge zur Frage des Basenaustausches und der Aziditäten. *Z. Pflanzenernähr. Düng. A* 15-329.
- 113) VANSELOV A.P., 1932 — Equilibria of the Base exchange reaction of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.* 33-95.
- 114) WAY J.T., 1850 — On the power of soils to absorb manure. *J.R. Agric. Soc.* 11-313.
- 115) WAY J.T., 1852 — On the power of soils to absorb manure. *J.R. Agric. Soc.* 13-123.
- 116) WIEGNER G., 1912 — Zum Basenaustausch in der Ackererde. *J. Landw.* 60-11.
- 117) WIEGNER G., 1931a — Some physico-chemical properties of clays: I base exchange or ionic exchange. *J. Soc. Chem. Ind.* 50-65.
- 118) WIEGNER G., 1931b — Some physico-chemical properties of clays; II Hydrogen clay. *J. Soc. Chem. Ind.* 50-105.
- 119) WIEGNER G., 1936 — Ionenumtausch und Struktur. *Trans 3th Int. Congr. Soil Sci.* 3-5.
- 120) WIEGNER G., JENNY H., 1927 — Ueber Basenaustausch an Permutiten. *Kolloid Z.* 43-268.
- 121) WIKLANDER L., 1955 — Cation and anion Exchange Phenomena. *Cap. 4 in Chemistry of the soils.* Bear F.E. Reinhold. New York.
- 122) WOODRUFF C.M., 1955a — Cation activities in the soil solution and energies of exchange. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 19-98.
- 123) WOODRUFF C.M., 1955b — The energies of replacement of calcium by potassium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 19-167.

DISCUSSIONE

Prof. ANGELO RAMUNNI

Innanzitutto va riconosciuto al relatore il lavoro veramente notevole svolto nell'operare una sintesi in una materia di cui è nota la vastità e la complessità.

Il relatore ha seguito il metodo storico che è sempre il migliore, siamo tutti d'accordo. Mi chiedo, però, perchè non ha trovato spazio nella relazione, che mi sembra abbastanza completa sotto altri aspetti, la trattazione dello scambio dal punto di vista del «principio dell'equilibrio di membrana» di Donnan, il quale principio, a parte i risultati di ordine teorico, ha portato a dei risultati di ordine pratico molto interessanti, quali l'effetto della valenza sullo scambio, che si manifesta con la diluizione della soluzione di equilibrio, l'effetto della capacità di scambio sull'entità dello scambio, l'influenza del pH, ecc.

Vorrei, concludendo questo mio intervento, formulare un augurio: che la discussione si allarghi agli aspetti pratici che i chimici agrari hanno cercato di cogliere nella trattazione dello scambio dal punto di vista della termodinamica. Mi auguro, ripeto, che nella discussione il lavoro compiuto dai chimici agrari, mirante a chiarire il significato fisiologico ed agronomico dei fenomeni energetici che si svolgono nello scambio, sia adeguatamente illustrato.

Prof. TOMASO ESCHENA

La trattazione di tutte le teorie prese a prestito per spiegare il fenomeno dello scambio avrebbe appesantito troppo l'esposizione: un esame critico di tutte le teorie avrebbe superato i limiti entro i quali doveva essere contenuta questa Tavola Rotonda.

Un impedimento qualsiasi alla libera diffusione di due soluzioni elettrolitiche determina lo stabilirsi di un equilibrio di tipo Donnan, e pertanto non c'è nessuna ragione per negare che anche l'interfacies soluzione micellare — soluzione esterna riproduca la membrana di Donnan. Ma da questo a sostenere che lo studio degli equilibri di scambio applicando il principio dell'e-

quilibrio di Donnan abbia portato a risultati di ordine pratico, ci corre molto. Piuttosto si può dire l'inverso: cioè i tentativi fatti per dimostrare la applicabilità dell'equilibrio di Donnan allo scambio cationico si sono serviti di tutto ciò che era stato dedotto per altra via come mezzo per provare l'applicabilità della teoria. Perciò non ho ricordato la teoria di Donnan, ma c'è di più: secondo questa teoria si dovrebbe concludere che la concentrazione totale della soluzione esterna non influenza la distribuzione dei due cationi nella soluzione interna; e questo non è vero perchè, anche se lo scambio è eseguito in condizioni di reversibilità termodinamica, al variare della concentrazione totale della soluzione scambiante si possono avere, lungo l'isoterma, non solo modificazioni, ma anche capovolgimenti delle tendenze relative dei due cationi allo scambio. Cito uno dei casi più dimostrativi: Nye (1960) ha trovato che con soluzione scambiante 0,01N su bentonite lo Al^{3+} è preferito a K^+ mentre con soluzione scambiante 1 N il K^+ è preferito ad Al^{3+} . Questo il modello di Donnan non lo può prevedere. Inoltre sia il modello di Donnan sia altri modelli non possono essere applicati sulla base di uno stato standard comunque scelto, e quindi rimangono interpretazioni a posteriori di un dato sperimentale.

Ringrazio il Prof. Ramunni di aver formulato l'augurio che la discussione si allarghi agli aspetti pratici che possono scaturire dalle ricerche sullo scambio; non a caso l'ultimo capitolo della mia relazione è stato dedicato ai contributi che gli studi sullo scambio hanno dato alla conoscenza del suolo; spero che anche su questa parte della mia rassegna si tenga una proficua discussione.

Prof. CIRO TESTINI

Io penso che gli studi su questo tipo di trattazione potrebbero avvantaggiarsi del ricorso ai sistemi di calcolo elettronico; questi non solo rendono possibile elaborare un numero notevole di dati, ma aiutano anche a fare estrapolazioni che risultano più rigorose di quelle che noi facciamo graficamente: e mi riferisco a quanto diceva il Prof. Eschena sulle incertezze che si incontrano nel disegnare i rami estremi delle isoterme.

Prof. TOMASO ESCHENA

Indubbiamente gli elaboratori elettronici permettono di ridurre al minimo il tempo da dedicare alle operazioni di calcolo. Tuttavia non è stata la laboriosità dei calcoli che ha limitato gli studi sullo scambio; l'esecuzione di esperienze di scambio in numero rilevante è stata possibile quando si è venuto a disporre di metodi spediti sensibili e precisi per determinare i metalli alcalini ed alcalino-terrosi; infatti solo i metodi spettrofotometrici in assorbimento atomico hanno reso possibile di eseguire numerose prove lavorando, come noi abbiamo fatto, su 0,1 g di argilla. Anche lo scambio isotopico ha dato un contributo fondamentale a rendere più spedita la tecnica sperimentale. Si è fatto quindi un importante passo avanti rispetto ai tempi in cui si lisciviavano 25 g di terreno, contenuti in un filtro su un imbuto, con la soluzione scambiante fino a portare al volume di un litro il lisciviato sul quale si facevano le determinazioni con i metodi gravimetrici. Tuttavia ancora oggi la tecnica sperimentale non è facile e le principali difficoltà risiedono proprio nella saturazione dell'argilla con la soluzione di equilibrio, e per questa ragione noi non abbiamo adoperato lo scambio isotopico. Infatti lavorando con la coppia Ca-K abbiamo osservato che una quota parte della capacità di scambio cationico (CSC) si satura subito con calcio, meglio se si alza un poco il pH con la trietanolanmina; il potassio invece è più lento a saturare la quota parte della CSC, soprattutto della CSC variabile col pH, perchè influenzato dallo ione trietanolanmonio, e quindi bisogna insistere nel trattamento finchè il pH sale proprio per saturazione potassica. Bisogna considerare inoltre che non c'è una netta separazione tra la soluzione interna (micellare) che contiene i cationi adsorbiti, e la soluzione esterna (scambiante) che contiene i cationi scambiati; cioè è difficile separare sperimentalmente il catione di scambio dallo stesso catione in soluzione in modo da poter sicuramente prelevare per l'analisi la soluzione dell'uno o la soluzione dell'altro, e questo è ancora più difficile in soluzione diluita dove lo strato di Guy e Chapman è diffuso: eppure proprio in soluzioni diluite sarebbe utile studiare il fenomeno ai fini pratici. Per queste difficoltà si hanno esperienze riproducibili solo dopo che si è raggiunta una manualità molto fine.

Un vantaggio sicuramente si potrà ottenere dai calcolatori che porteranno a minimizzare gli errori che noi inevitabilmente commettiamo nell'estrapolare graficamente i rami estremi delle isoterme di scambio.

Prof. CARLO GESSA

Prima di discutere ed approfondire i vari aspetti del tema penso sia bene accennare ad alcune caratteristiche delle reazioni di scambio.

Come è noto il complesso di scambio è caratterizzato da una carica permanente e da una carica variabile col pH. La carica permanente deriva principalmente dalle sostituzioni isomorfe che avvengono nell'edificio cristallino dell'argilla, mentre la carica variabile col pH è dovuta a fattori diversi quali per esempio la presenza di alluminio polinucleare, la presenza di gruppi debolmente acidi che molti autori identificano nei gruppi SiOH. I cationi adsorbiti sulle superfici dello scambiatore possono comportarsi in modo diverso a seconda dei trattamenti effettuati. Nelle esperienze condotte con soluzioni miste di elettroliti portate a pH 8,2 con trietanolammina i cationi saturano sia i punti di carica permanente che quelli di carica variabile; però se i lavaggi vengono effettuati con acqua i cationi legati ai gruppi silanolo vengono idrolizzati immediatamente mentre ciò non avviene quando i lavaggi vengono fatti con alcool. Inoltre se le soluzioni miste di elettroliti non sono tamponate tutte allo stesso pH 8,2 si può avere non solo un diverso grado di saturazione del complesso di scambio ma può interagire anche lo ione trietanolammonio e ciò a scapito soprattutto dello ione rispetto al quale lo scambiatore è più selettivo. Ancora, se le esperienze vengono condotte con soluzioni neutre di cationi alcalini ed alcalino-terrosi il processo di scambio interessa i punti di carica permanente i quali sono molto più facilmente idrolizzabili quando lo ione adsorbito è il sodio, mentre sono idrolizzabili con estrema difficoltà quando il catione adsorbito è il calcio. Pertanto i lavaggi con acqua, vanno effettuati anche in questo caso con estrema attenzione. Se si tiene presente che l'equazione di Gaines e Thomas parte dal presupposto che lungo tutta l'isoterma la somma dei cationi adsorbiti sia sempre costante (ciò non si verifica mai

anche a causa di fenomeni di fissazione) è evidente che gli errori relativi ad una scarsa accuratezza del lavoro sperimentale portano ad una errata valutazione delle funzioni termodinamiche.

Prof. TOMASO ESCHENA

Vorrei riportare alcuni dati sulle variazioni della CSC che si ottengono quando si calcola l'isoterma di scambio reversibile dai dati sperimentali. Prendiamo il caso Ca-K: Hutcheon con lo scambio isotopico ha trovato che la CSC variava da 113 con solo K a 135 con solo Ca, variava cioè del 16,5%; in uno scambio Ca-K eseguito con soluzione tamponata a pH 8,2 con trietanolamina Gessa ha trovato una variazione della CSC da 99 a 115 cioè del 14% e quindi leggermente minore; ma in questo caso i dati intermedi ottenuti a diverse frazioni equivalenti di potassio, dalla somma K+Ca adsorbiti, non variavano di molto lungo l'isoterma, ed una brusca variazione, da 110 a 99 si otteneva solo a saturazioni potassiche superiori a 0,8. Queste variazioni, che non sono di grande entità, vengono ulteriormente minimizzate disegnando l'isoterma in funzione della frazione equivalente di un solo catione calcolata rispetto alla somma dei due, ed applicando la legge di azione di massa (LAM) come è stato accennato nella relazione al paragrafo 4.4. In ogni modo abbiamo calcolato che questi errori influenzano l'isoterma non più del 4% e quindi non sono i soli responsabili di quelle variazioni del 12-13% che si riscontrano nei ΔG° determinati per questa via.

Alla difficoltà di lavare l'argilla per privarla dell'eccesso di soluzione scambiante si suole ovviare determinando per pesata la soluzione scambiante trattenuta dall'argilla umida e sottraendo dalla determinazione dei cationi di scambio la quota parte spettante alla soluzione scambiante trattenuta: questo metodo, apparentemente grossolano, dà i risultati più soddisfacenti e tutti gli sperimentatori che lavorano in questo campo lo adottano.

Prof. PACIFICO RUGGIERO

Vorrei porre al Prof. Eschena due quesiti. Il primo riguarda l'applicazione della LAM agli equilibri di scambio cationico. Quando lo scambio avviene fra coppie di ioni univalenti ed in solu-

zioni diluite è noto che i coefficienti di attività sono prossimi all'unità; pertanto la costante dell'equilibrio studiato assumerà lo stesso valore sia esprimendo la LAM in funzione delle attività che in funzione delle concentrazioni. Applicando invece la LAM all'equilibrio di scambio fra cationi a carica diversa, il valore della costante di equilibrio sarà diverso a seconda che si faccia riferimento alle attività o alle concentrazioni; infatti i coefficienti di attività di soluzioni diluite di ioni bivalenti, per esempio, sono diversi dall'unità e variano molto più fortemente al variare della concentrazione di quanto non facciano i coefficienti di attività di soluzioni di ioni monovalenti. Tutto ciò è noto e trova conferma nella relazione del Prof. Eschena laddove si afferma che i coefficienti di attività del Ba^{2+} sono molto diversi da quelli del K^+ . Orbene vorrei chiedere se vi sono coppie di ioni a carica diversa, che, pur avendo coefficienti di attività diversi, si discostino dall'unità, per effetto dell'assorbimento, in misura tale che il loro rapporto sia ancora 1. In tal caso l'applicazione della LAM in funzione delle attività e delle concentrazioni porterebbe allo stesso valore di costante di equilibrio. Così, per esempio, mi pare di aver letto, ora non ricordo la citazione bibliografica, che l'applicazione della LAM in funzione delle attività all'equilibrio di scambio cationico che coinvolge due ioni a carica diversa, come lo ione potassio e lo ione calcio, porta ad un valore di costante di equilibrio uguale a quello che si sarebbe ottenuto, sostituendo alle attività le concentrazioni.

La seconda domanda è la seguente. Lei ha messo in evidenza in maniera estremamente chiara l'influenza della concentrazione della soluzione scambiante sugli equilibri di scambio, facendo osservare che talora le tendenze relative allo scambio si possono addirittura invertire. Ora vorrei sapere se lei ha esperienze da riferire circa la cinetica delle reazioni di scambio, circa cioè l'influenza di ioni a carica diversa sulla velocità delle reazioni di scambio. Grazie.

Prof. TOMASO ESCHENA

Il Prof. Ruggiero non ricorda male perchè quando l'applicazione della LAM era fine a se stessa si accettava concordemente che le frazioni equivalenti calcolate sulle concentrazioni (cioè la

concentrazione di uno ione diviso la concentrazione totale: vedi relazione paragrafo 3-3) non si dovessero scostare troppo dalle frazioni equivalenti calcolate sulle attività. Quando invece le costanti di equilibrio, chiamate più propriamente rapporti stechiometrici di equilibrio, furono usate per calcolare graficamente una costante integrale di equilibrio, (vedi paragrafo 4-4 della relazione) allora ci si rese conto che la differenza tra i due modi di operare non era affatto trascurabile. E la ragione è semplice: occorre parecchi valori dei rapporti stechiometrici di equilibrio calcolati da dati sperimentali ottenuti da misure eseguite facendo variare le frazioni equivalenti degli ioni da 0 a 1.

Una cinetica delle reazioni di scambio non è possibile perché lo scambio è immediato: l'ha dimostrato Gedroiz nel 1914 e l'hanno confermato altri Autori. Talvolta nella pratica quando si fa uno scambio si lascia in contatto per un certo tempo terreno e soluzione: ma questa precauzione viene adottata quando si ha motivo di ritenere che l'argilla non sia completamente dispersa e quindi si preferisce essere sicuri di aver dato modo alla soluzione scambiante di investire tutte le superfici argillose. Per questa ragione nelle nostre prove adoperiamo sempre sospensioni argillose uniformi che preleviamo volumetricamente.

Prof. LUIGI CIMMINO

Nel ringraziare il Prof. Eschena dell'invito che mi ha rivolto a partecipare a questa interessante manifestazione vorrei pregarlo di puntualizzare quale è la rispondenza pratica dei risultati analitici ad una diagnosi della fertilità biologica dovuta a tutte le attività vitali che nel suolo si svolgono.

Prof. TOMASO ESCHENA

Bene! Ho accennato diffusamente nella introduzione che il pH del suolo è condizionato dalla composizione del complesso di scambio; quindi un primo collegamento del fenomeno dello scambio alla biologia del suolo potrebbe ricercarsi proprio nell'influenza che il pH esercita sull'attività della microflora: qualcuno dei microbiologi presenti ci potrà dire di più. Si può inoltre ricordare la tossicità di alcuni ioni: ad esempio lo ione Al^{3+} in

soluzione ad una concentrazione di 10 mg/l è già tossico per le piante e la sterilità di alcuni terreni acidi viene addebitata alla loro ricchezza in Al^{3+} . Bower già dal 1947 ha dimostrato che le piante non prosperano su resine sintetiche saturate in sodio, sebbene la resina sodica presenti un pH che non supera la neutralità, concludendo che l'effetto depressivo dei suoli alcalini sulle colture deve essere imputato al sodio e non alla reazione; e ancora Bower e De Turc (1946) hanno dimostrato basse rese di erba medica su suoli portati artificialmente a rapporti Na/Ca ed Na/Mg di scambio anomali. Possiamo affermare con sicurezza che proprio nel complesso di scambio si debbono realizzare gli equilibri fra i nutritivi e possiamo concludere che la nozione di elemento assimilabile trova la sua definizione proprio nella energetica e nella cinetica degli equilibri di scambio.

Prof. FIORENZO MANCINI

Vorrei aggiungere che il suolo è sempre un'entità, un ecosistema da guardare con estrema attenzione. I suoli vulcanici, in modo particolare, costituiscono nel contempo una grande risorsa del nostro Paese ma anche entità molto complesse e quasi capricciose. Le stesse analisi granulometriche in molti casi scricchiolano nella loro riproducibilità. Quando dianzi accennavo alla necessità di metodologie pensavo che un grosso capitolo dell'auspicabile volume sui metodi dovrebbe essere dedicato ai suoli vulcanici perchè è ovvio che costituiscono veramente nel nostro Paese una palestra scientifica di primissimo piano. Però, ancora, non abbiamo dato sufficiente risposta ai quesiti del prof. Cimmino, quesiti a cui il prof. Picci è tenuto per la parte microbiologica. Per quanto riguarda la fauna gli zoologi che si occupano di fauna del suolo sono pochissime unità al livello continentale e dalla loro collaborazione con i pedologi si hanno acquisizioni abbastanza sconcertanti. Per esempio abbiamo sempre detto che i lombrichi stavano volentieri in terreni con argille calciche, in suoli a sostanza organica di tipo mull e via discorrendo. Notizie recenti pubblicate nel Canadian Journal of Soil Science danno diffusione di forti popolazioni di lombrichi, con incrementi anche cospicui in breve lasso di tempo, in suoli di tipo podzolico, quindi costituiti da argille caolinitiche e talora non privi di scheletro. Nelle

regioni tropicali; del resto sono note le differenze di distribuzione dei minerali argillosi connesse con i termitai, in cui sono localizzate le argille montmorillonitiche per la forte presenza di ione calcio, mentre si hanno adiacenti diffusioni di argille di tipo caolinico. Anche per quanto riguarda la flora e la fauna bisogna andare con estrema cautela e c'è probabilmente una distribuzione a macchie e a zone, con meccanismi per ora tutt'altro che chiari.

Prof. MARIO FORMISANO

Non v'è dubbio che i costituenti chimici del mezzo edafico siano capaci di condizionare lo sviluppo microbico, stanti le diverse esigenze nutritive dei microrganismi i quali assumono un determinato comportamento a seconda della natura degli stessi costituenti chimici e della loro concentrazione. E pertanto, nelle condizioni ambientali naturali l'effetto dello scambio cationico si manifesterà sul panorama microbico, specie se detto effetto viene guardato in funzione della reazione del mezzo cui esso dà origine, ma non può dirsi che debba esplicare necessariamente azione marcata, diretta e specifica sull'evoluzione quanti-qualitativa della microflora terricola. Il Prof. Eschena, attraverso la sua dotta relazione, ci indica che l'effetto dello scambio cationico caratterizza e condiziona la composizione chimica del suolo, come dimostrano i saggi di laboratorio effettuati su argille pure o purificate. Queste però, a nostro avviso, non rappresentano il suolo in quanto tale, inteso come ambiente con tutte le sue implicazioni, capace di consentire la crescita delle piante, perchè nel suolo il dinamismo dei fattori in gioco è ben diverso, come ben diversi sono i parametri della fertilità. Ed è indiscutibile che alla fertilità del suolo concorrano i microrganismi con le loro complesse attività metaboliche. Io vedrei piuttosto nei microelementi i fattori limitanti lo sviluppo di una certa parte della microflora terricola, dal momento che essi possono diventare addirittura tossici e finire col bloccare le attività cellulari, allorché superano certi limiti di concentrazione.

Prof. CARLO GESSA

Circa l'influenza del complesso di scambio sull'attività della microflora è bene sottolineare un aspetto che a me sembra piut-

tosto interessante: il complesso di scambio adsorbe non soltanto ioni ma trattiene anche molecole organiche, per esempio proteine. Questi composti sono fissati in quantità diverse in funzione dell'estensione superficiale dello scambiatore e del pH del sistema. Le indagini ai raggi X mostrano che le proteine vengono bloccate negli spazi interlamellari, in una «zona» cioè inaccessibile ai microorganismi. E' evidente pertanto che la frazione proteica impegnata nel complesso di scambio viene degradata dai microorganismi con estrema difficoltà.

Prof. SALVATORE COPPOLA

Vorrei considerare i rapporti tra la capacità di scambio cationico e la microflora del suolo. Che lo scambio cationico, nel suolo, non abbia effetti sulla microflora, non so come possa dirsi. Innanzitutto, una prima importante distinzione, deve essere fatta secondo che si parli di ioni inorganici o di ioni organici (ed a questo proposito risulterà interessante la comunicazione del Prof. Gessa, che riguarderà, appunto, gli ioni organici). Deve poi considerarsi la questione della disponibilità degli elementi nutritivi per la microflora del suolo su cui lo scambio cationico può avere influenza. Il Prof. Eschena ha citato il caso dell'equivalente utilizzazione dell'ammonio di scambio e dell'ammonio libero da parte dei nitrosanti. I microrganismi sono provvisti di efficaci meccanismi biochimici e metabolici per l'assunzione degli elementi nutritivi dal mezzo ambiente: per citare un esempio che indichi l'efficienza di questi dispositivi possiamo ricordare gli alofili, i quali, in soluzione quasi satura di cloruro di sodio, realizzano all'interno della loro cellula concentrazioni bassissime di ione-sodio, altissime, invece, di ione-potassio.

C'è poi la selettività della membrana citoplasmatica che governa, mediante le permeasi, la penetrazione dei soluti nella cellula. C'è infine il vario corredo enzimatico, peculiare ad ogni specie microbica, responsabile delle trasformazioni che precedono e rendono possibile l'utilizzazione di un elemento, secondo le necessità della cellula. Il Prof. Gessa ha poi ricordato in un suo intervento una fondamentale proprietà dei complessi di scambio: quella di adsorbire le proteine, rendendole più resistenti all'attacco microbico, quindi alla decomposizione, alla mi-

neralizzazione. Ciò è vero, e non soltanto per le proteine, ma anche per altre molecole organiche polimeriche. Con l'adsorbimento da parte dei complessi di scambio viene molto spesso ad essere modificata la struttura terziaria di questi polimeri, risultando essi in tal modo «mascherati» di fronte agli enzimi microbici che dovrebbero decomporli. Ma, in relazione ai fenomeni di adsorbimento da parte dei complessi di scambio delle proteine in particolare, può essere utile ricordare che tali fenomeni vanno destando interesse anche per quella che viene chiamata immobilizzazione degli enzimi, cioè degli esoenzimi che, prodotti dai microrganismi presenti nella fase liquida del suolo, vengono adsorbiti dai complessi di scambio, sfuggono all'attacco delle proteasi microbiche, ma conservano le loro proprietà assicurando quindi potere catalitico al suolo.

Prof. TOMASO ESCHENA

Vorrei trattare più diffusamente un'affermazione del collega Formisano polemizzando amichevolmente con lui. Formisano ha detto che noi sperimentiamo su argille che non rappresentano il suolo in quanto tale: ciò in parte è vero ed in parte non è vero. Innanzitutto adoperiamo queste argille provenienti da processi geologici di argillificazione perchè sono più «ordinate» e più «pulite», e ci permettono di veder chiaro al riparo da interferenze; ma sappiamo che le argille del suolo, provenienti d'altronde da un processo di argillificazione simile al precedente, sono meno ordinate, sono verniciate da ossidi idrati che possono essere sciolti e riassorbiti nel corso dei trattamenti, sono complessate con acidi umici, interagiscono con soluzioni in cui l'attività dell'acqua risulta ulteriormente abbassata dai processi che la legano alle superficie. Quindi il modello termodinamico rimane uno strumento logico, un arnese operativo che usiamo solo per chiarire un aspetto della complessa fenomenologia; ma questi risultati, anche se riferiti ad un sistema ordinato, possono essere inseriti nel contesto più vasto della realtà di un mondo che, grazie a Dio, tende al disordine e nel quale l'entropia è in continuo aumento.

Prof. MARIO FORMISANO

Lungi da me il pensiero di voler muovere un appunto all'illustre collega Eschena quando ho detto nel mio precedente intervento che i chimici del suolo studiano lo scambio ionico su argille pure e non sul terreno tal quale. Se così fosse, tale appunto dovremmo muoverlo anche a noi microbiologi perchè noi pure estrapoliamo i singoli gruppi microbici ai fini del loro studio in vitro. E' chiaro che nell'interpretare i risultati dovrà essere tenuto presente il concetto di base in forza del quale in un unico granello di terreno è tutto un assommarsi, un interferire, un ostacolarsi, uno stimolarsi di attività biodinamiche. Ed in tal dinamismo il parametro biologico ha un'importanza estrema in quanto esso partecipa alla fertilità cosiddetta integrale del suolo. Basti pensare, ad esempio, alla mobilizzazione dello ione ammonio. Si sa infatti che taluni terreni di alta montagna, acidi e freddi, non consentono la vegetazione ovvero questa è assai stentata in quanto assenti sono in essi i germi autotrofi del gruppo dei nitrificanti per cui l'ammoniaca non subisce il processo di ossidazione fino al termine di nitrato: sono i ben noti terreni cosiddetti ammoniacali. Così pure, per quanto riguarda l'induzione biologica dell'azoto atmosferico, il processo di attivazione dell'azoto gassoso, che taluni hanno supposto di natura ossidativa, è da ritenersi assai poco probabile che si verifichi nel suolo, perchè si verrebbe a formare ossido di azoto che risulterebbe per lo meno competitivo, se non addirittura ostacolante, dell'azotofissazione. L'isolamento perciò dei singoli gruppi microbici dal contesto dell'ambiente edafico non è arbitrario, come non è arbitrario lo studio dello scambio ionico sulle argille pure. Noi, attraverso l'isolamento dei singoli germi non solo intendiamo effettuare lo studio sistematico dei medesimi, ma ancor più intendiamo caratterizzarne il relativo metabolismo. Ed è attraverso questa indagine che ci spieghiamo come nel suolo i metaboliti autotossici, specifici di determinati microrganismi, diventano fattori energetici per altre specie microbiche.

Prof. SERGIO CECCONI

Vorrei riferirmi alla domanda fatta dal Prof. Cimmino. Penso che volesse sapere se i valori della C.S.C. ottenuti in labora-

torio corrispondono a quelli reali del suolo «in situ». Se il terreno è stato conservato prima dell'analisi in maniera accurata non credo che vi possano essere differenze macroscopiche. D'altra parte poichè anche nel suolo in situ si possono verificare piccole variazioni, ad es., di pH, non si possono escludere del tutto variazioni anche nella C.S.C., però queste ultime saranno sempre contenute in limiti molto modesti.

Per quanto riguarda gli scambi ionici nel suolo e anche i rapporti fra questi e quelli nelle argille pure voglio ricordare che almeno nel caso di terreni di origine vulcanica, bisogna operare con molta accortezza. Ho avuto infatti l'occasione di imbattermi in terreni prelevati nell'isola d'Ischia, la cui C.S.C. risulta di 22-25 meq./100 g quando la determinazione veniva effettuata, come si fa normalmente, mediante Ba^{++} , mentre saliva a valori di 45-50 meq./100 g quando si adoperava come scambiante un'ione monovalente. Ci accorgemmo di questa anomalia in quanto dovendo determinare per quella ricerca anche i vari cationi scambiabili si ottenne una somma totale di questi ultimi molto più elevata della C.S.C. Ciò era dovuto al fatto che la determinazione della C.S.C. veniva effettuata con un'ione bivalente mentre quella dei cationi scambiabili con un'ione monovalente. Una più accurata indagine ci permise di identificare nelle particelle più grossolane notevoli quantità di materiale zeolitico, tipo analcine.

Ho voluto ricordare tutto ciò perchè ho purtroppo notato in diverse pubblicazioni che alcuni colleghi più giovani calcolano il valore della C.S.C. attraverso la somma dei cationi scambiabili riportando valori di C.S.C. di 70-80 meq./100 g e anche maggiori, per suoli di origine vulcanica poveri di sostanza organica e con tenori di argilla del 5-10%. Tali valori risulterebbero del tutto incomprensibili se non si tien conto della diversa reazione alla coppia monovalente-bivalente che alcuni materiali zeolitici presentano nello scambio cationico.

Riguardo alla possibilità di estendere al suolo le ricerche effettuate con argille pure, direi che questo è generalmente lecito, ovviamente tenendo conto delle diversità dei materiali, ma che tale possibilità viene a cadere nel caso di suoli vulcanici del tipo sopra ricordato. Infatti spesso il materiale zeolitico si accumula nelle frazioni più grossolane del suolo le quali ultime avranno così il maggiore potere scambiante verso il catione monovalente.

Prof. TOMASO ESCHENA

Su suoli allofanici, con elevata CSC variabile, di origine vulcanica ma diversi da quelli di Ischia, abbiamo trovato a Sassari (risultati non pubblicati) l'inverso di ciò che ha trovato Cecconi. Con soluzioni scambianti tamponate a pH 8,2 con trietanolamina il bario andava subito a saturare la CSC mentre il potassio saturava subito solo la CSC permanente; con soluzione non tamponata di KCl si riusciva a saturare tutta la CSC con potassio, ma dopo ripetute lisciviazioni. In una successiva ricerca Gessa ed io abbiamo precisato che lo ione trietanolammonio poteva competere con gli ioni alcalini per i punti di scambio ma non con gli ioni alcano-terrosi, almeno in quei rapporti di concentrazione. Io penso che la capacità di scambio di un'argilla, cioè la carica bilanciabile da cationi, abbia un valore definito e, come tale saturabile con ogni catione: si tratta di mettersi al riparo, caso per caso, da eventuali interferenze perchè nè lo scambiatore nè lo ione adsorbito nè il controione sono componenti di sistemi ideali. Al paragrafo 2-3 della introduzione a questa Tavola Rotonda ho trattato ampiamente questo aspetto.

Prof. ANGELO RAMUNNI

Sono lieto che la discussione si sia portata sulla questione dell'assimilabilità degli elementi. Una prima conquista al riguardo si ebbe quando si identificò la frazione assimilabile con quella scambiabile del terreno. La questione fu presto incentrata sul potassio di cui si cominciarono a dare anche delle misure ottimali di disponibilità: si cominciò a ritenere, per esempio, che un contenuto di 300 Kg/Ha di potassa di scambio in un terreno potevano assicurare il buon andamento di una coltura; per alcune colture, come la barbabietola, questo limite fu spostato a 400-500 Kg/Ha. Permanevano tuttavia delle perplessità: questi limiti non venivano confermati dalle esperienze di pieno campo; ricordo quelle di cui ha riferito più volte il prof. La Ronda e che furono eseguite su pomodoro; anche il prof. Barbieri mi pare si sia interessato sotto questo aspetto del potassio; sono da menzionare, inoltre, quelle del Prof. Fabris eseguite su una foraggera, l'erba medica: in un terreno, dotato di

800 Kg/Ha di potassa scambiabile, la coltura si dimostrava molto sensibile alle concimazioni potassiche.

Riacciandomi alla proposta ed all'augurio che formulavo all'inizio della discussione, vorrei illustrare come lo scambio cationico abbia suscitato interesse anche ai fini pratici, come a tali fini sia servito, direi egregiamente, la trattazione del problema dal punto di vista termodinamico.

Come si è proceduti posso solo qui riassumere, altri potranno approfondire.

Si cominciò con questa constatazione; il potassio assimilabile è da ricercare sì in quello scambiabile, ma non può essere identificato con questo: ciò a prescindere da problemi strutturali del terreno e da altri condizionamenti che interferiscono nel processo di assimilazione. La questione fu affrontata dal punto di vista termodinamico; si cercò di definire il potenziale chimico delle basi, si cercava cioè, di fare qualcosa di simile a quello che era stato fatto per l'acqua. Da pochi anni Schofield e collaboratori avevano definito il pF o potenziale dell'acqua, e avevano determinato il valore di 4,2 al di sopra del quale, è noto, un terreno diventa in genere carente di acqua assimilabile. Anche dei potenziali degli elementi si cercarono in un primo tempo dei valori limite al di sopra dei quali i terreni fossero da ritenere carenti.

La questione ebbe ulteriori sviluppi; si osservò che il potenziale non è sufficiente a definire da solo la disponibilità di un elemento in quanto, si ammetteva, esso esprime soltanto il livello al quale si trova l'elemento considerato nel terreno, come il livello dell'acqua in un pozzo. L'assimilazione di un elemento non dipende soltanto dal livello iniziale, ma anche dalla capacità del terreno a mantenere il livello quanto più è possibile vicino a quello iniziale nel corso dell'assimilazione, così come il lavoro di estrazione dell'acqua dipende oltre che dal livello iniziale anche dalla capacità del pozzo di ristabilire quel livello via via che si estrae l'acqua.

Per realizzare in laboratorio l'estrazione progressiva dello elemento vengono adottati dei rapporti via via sempre più piccoli tra terreno e l'acqua o la soluzione estraente. Con il diminuire del rapporto terreno-acqua, diminuisce anche la concentrazione dell'elemento nella soluzione di equilibrio; alla dimi-

nuzione della concentrazione dell'elemento viene correlata anche la diminuzione dell'energia libera.

Questa è data, com'è noto, dal prodotto di RT per il logaritmo naturale del rapporto tra la concentrazione (c_0) di uno stato iniziale scelto arbitrariamente, per esempio il rapporto terreno-acqua 1/1, e la concentrazione relativa a uno stato diverso (c_1), per esempio il rapporto $\frac{1}{2}$: $\Delta G = RT \ln \frac{c_0}{c_1}$. Si considerano le concentrazioni e non le attività in quanto si ritiene che i coefficienti di attività restino pressochè invariati con il variare del rapporto terreno-soluzione estraente.

La diminuzione dell'energia libera viene denominata anche «lavoro di estrazione» (Blanchet) o «energia di legame degli ioni» (Woodruff).

Rappresentando i lavori di estrazione in funzione delle quantità di elemento estratto si ottengono delle curve simili alle isoterme di assorbimento. Mediante tali curve un terreno viene caratterizzato non solo dal livello in cui si trova un elemento inizialmente, rappresentato dall'origine della curva, ma anche dalla facilità con cui lo cede, rivelabile dai lavori di estrazione e in definitiva dalla curvatura dei diagrammi.

Intanto si veniva a conoscenza dei risultati conseguenti in campo fisiologico circa l'antagonismo tra calcio e potassio nel processo di assorbimento da parte della pianta. Si pensò di conseguenza di considerare insieme il potassio ed il calcio nella definizione del potenziale; fu proposto, con un certo successo perchè molte situazioni vennero chiarite con i nuovi potenziali, il potassio-calcio potenziale (Ulrich e Lisanti) definito da $pK - \frac{1}{2} pCa$. Al riguardo c'è tutta una serie di lavori sperimentali intesi a determinare un giudizio sull'attitudine di un terreno a rifornire la coltura di potassa.

Dai potenziali K-Ca si è passati a calcolare le differenze di energia libera. E ci sono lavori in questo senso in cui si dimostra, ciò pare l'aspetto più interessante, che non c'è nessuna relazione tra la quantità di potassa scambiabile ed il potenziale K-Ca, tra la prima e le differenze di energia libera relative. Risulta chiaro, cioè, che accanto al concetto di quantità di potassa scambiabile occorre introdurre un concetto di qualità, a definire il quale concorrono sia il lavoro di estrazione sia la pre-

senza competitiva del calcio.

Questa breve rassegna spero sia valsa a dimostrare che la trattazione dello scambio cationico dal punto di vista termodynamico è stata volta anche a scopi pratici.

Prof. GIOVANNI FIEROTTI

A conclusione della interessante ed esauriente relazione il prof. Eschena sottolinea l'importanza del complesso di scambio nello studio della genesi e classificazione dei suoli alcalini, oltre che nella metodica da applicare quando si opera per il loro risanamento.

A questo proposito vorrei fare alcune considerazioni che scaturiscono da una sperimentazione eseguita in pieno campo su vertisuoli molto argillosi, il cui complesso di scambio di tipo calcico risultava interamente saturato. Il piano di sperimentazione, fra le altre osservazioni, prevedeva anche lo studio dell'evoluzione del complesso di scambio del suolo sotto l'effetto dell'irrigazione con acque salmastre. Man mano che la sperimentazione andava avanti si è notato una graduale evoluzione del suolo verso il solontchak prima ed il solonetz poi, con contemporaneo peggioramento di alcune caratteristiche fisiche ed idrologiche quali lo stato strutturale e la permeabilità. Ciò stava a testimoniare che il complesso di scambio originariamente calcico era passato gradualmente al tipo sodico, cosa del resto confermata dalle analisi di laboratorio. A questo punto si è voluta proseguire la sperimentazione impostandola sull'impiego di sostanze ammendanti e correttive (gesso, zolfo, letame, etc.) le quali, correggendo gli eventuali squilibri del mezzo ionico, avrebbero dovuto manifestare la loro benefica azione sulle su citate caratteristiche fisico-idrologiche oltre che sul complesso di scambio del suolo. I risultati sono stati parzialmente positivi nel senso che fra tutte le sostanze adoperate solo lo zolfo come tale o in miscuglio con letame ha fatto registrare una certa favorevole azione, anche se limitata, sul complesso di scambio, mentre nessun effetto è stato possibile osservare sulla coltura test rappresentata dal fagiolino nano, forse per la sua estrema sensibilità alla salinità. In definitiva l'apporto calcolato di ammendanti e l'azione liscivante delle piogge invernali non sono bastati, con-

trariamente a quanto ci si aspettava, a ristabilire la normalità nel suolo.

Tutto ciò mi spinge quindi da un lato a sottolineare ancora una volta l'importanza che assume lo studio del complesso di scambio principalmente quando si opera su suoli anomali quali sono quelli salini ed alcalini e, dall'alto lato, a mettere in evidenza la necessità di affiancare le ricerche in laboratorio con quelle di pieno campo ove i problemi sono più difficili da risolvere proprio per le difficoltà cui si va incontro allorchè ci si trova davanti ad un mezzo eterogeneo qual'è il suolo.

Prof. FIORENZO MANCINI

Ha tentato una interpretazione di questi dati?

Prof. GIOVANNI FIEROTTI

Allorchè si opera in pieno campo ritengo che sia molto più difficile intervenire su certi equilibri o squilibri di quanto invece non si riesca a fare in laboratorio, e comunque bisogna tenere conto di tante variabili che in un mezzo ionico controllato non esistono. A ciò si aggiungano le difficoltà, già di per se stesse enormi, di operare su suoli ad elevato contenuto di argilla, suoli che, bisogna tenere presente, costituiscono la gran parte dei terreni siciliani.

Prof. FIORENZO MANCINI

Come erano drenate le parcelle?

Prof. GIOVANNI FIEROTTI

Le parcelle sperimentali erano delimitate da scoline sufficienti ad assicurare un franco di coltivazione di circa 60 cm; ciò malgrado non si potè evitare l'evoluzione del complesso di scambio verso forme sodiche nemmeno con l'impiego di volumi di adacquamento adeguatamente maggiorati rispetto alla capacità di ritenuta, per determinare una certa lisciviazione.

Prof. SERGIO CECCONI

Io non direi che in questo caso si tratti di differenza tra teoria e pratica ma piuttosto di differenza tra modalità di operazione. Versando una soluzione su di un campione di terreno situato in un vaso, questa nel suo deflusso attraversa il terreno interessandone tutta la massa mentre la soluzione somministrata ad un terreno, in situ, non può interessarne tutta la massa ma defluisce attraverso pori e canalicoli preferenziali.

Per ovviare a questo inconveniente, se il terreno è molto argilloso, bisognerà probabilmente aggiungere non quantità stechiometriche di sali di calcio ma valori anche decuplicati e probabilmente saremo ancora al di sotto della quantità reale di calcio necessaria ad asportare tutto il sodio presente.

Prof. GIOVANNI FIEROTTI

Vede io non ho moltiplicato per 10 perchè non volevo arrivare a tanto ma ho senz'altro moltiplicato per 2 e per 3; e anche con queste quantità di gesso maggiorate non ho avuto risultati positivi.

Prof. TOMASO ESCHENA

Un vertisuolo alcalinizzato anche per parziale saturazione sodica non è più un vertisuolo; le caratteristiche strutturali sono state distrutte, buona parte dell'argilla non è più aggregata, al posto dei complessi argillo umici c'è l'umato sodico disperdibile. Penso che sia difficile dilavare un banco di argilla montmorillonitica alcalina, dispersa, rigonfiata, astrutturata con soluzioni di gesso che, anche se sature, non possono superare la concentrazione di 0,03 N e quindi hanno un potere coagulante molto debole.

Prof. CARLO SAPETTI

Se è vero che nelle normali condizioni il calcio può spostare il sodio dal complesso di scambio è altrettanto vero che in condizioni diverse il sodio può essere trattenuto più tenacemente

del calcio. In ambiente basico inoltre vi è la possibilità di idrolisi degli ioni Ca^{2+} o Ba^{2+} che possono comportarsi in parte come ioni monovalenti impegnando un solo punto di scambio e simulando perciò una C.S.C. maggiore di quella reale. Questo fenomeno a pH non troppo elevati è di lieve entità ma dovrebbe essere preso in considerazione per verificare se spiega, almeno in parte, alcuni dati discordanti come quelli trovati a Sassari e a Firenze. Per questi ultimi occorrono altre ipotesi e potrebbe essere opportuno uno studio insieme al Prof. Cecconi sulla cinetica e sulla termodinamica delle reazioni di scambio su tali terreni e sui minerali argillosi in essi contenuti.

Prof. SERGIO CECCONI

Quanto diceva il Prof. Sapetti può anche avvenire, però ricordo che i materiali zeolitici sono di varia natura e alcuni di essi sono più sensibili allo scambio con cationi monovalenti, altri a quello con cationi bivalenti. Vorrei accennare brevemente anche al problema dei suoli di montagna ove difficilmente le piante crescono rigogliose. Io non penso che l'ostacolo maggiore alla crescita delle piante sia una insufficiente nitrificazione poiché i terreni di montagna sono generalmente ricchi di azoto totale e ammoniacale e la pianta può nutrirsi indifferentemente, sempre che si rimanga al di sotto dei limiti di tossicità, sia di N-ammoniacale che di N-nitrico, come è dimostrato ad es. anche nelle colture idroponiche, nella coltivazione del riso etc.

Prof. ENZA ARDUINO

Volevo chiedere al Prof. Eschena qualcosa sull'influenza degli anioni sullo scambio cationico per chiarire un altro aspetto del fenomeno, importante soprattutto ai fini di uniformare i metodi di determinazione concordando i sali da usare per spostare i cationi scambiabili.

Prof. TOMASO ESCHENA

L'anione che accompagna il catione nella soluzione scambiante ne influenza innanzitutto la reazione se il sale subisce

l'idrolisi salina: così ad esempio una soluzione di BaCl_2 scambierà in ambiente leggermente acido mentre una soluzione di acetato di bario scambierà in ambiente leggermente alcalino. Sull'argomento, che io sappia, c'è solo la regola di Paneth e Fajans la quale precisa che la tendenza relativa allo scambio di un catione scambiante viene esaltata quanto più adsorbito è l'anione che lo accompagna: quindi una soluzione di KH_2PO_4 avrebbe maggior potere scambiante di una soluzione di KCl della stessa normalità. Ho evitato in questa Tavola Rotonda l'argomento dello scambio anionico perchè questo porta con sè problemi teorici e di tecnica sperimentale differenti da quelli che abbiamo incontrato. Per citare qualche esempio: talvolta non è possibile calcolare le attività degli anioni, come nel caso dei diversi ioni fosfato; nelle esperienze di scambio con anioni manca il controione per determinare lo stabilirsi di una condizione di equilibrio. Spero che qualcuno di noi si decida al più presto ad organizzare una Tavola Rotonda sullo scambio anionico che, penso, sarà gradita a tutti ed avrà un indiscusso successo.

Prof. ANGELO ARU

Da diversi anni la SISS ha portato sul piano della discussione vari argomenti riguardanti la Scienza del Suolo (genesi e classificazione, chimica e fisica, biologia e idrologia) attraverso numerose Tavole Rotonde. Dopo i primi incontri mi pare che fosse maturato il concetto che il suolo deve essere esaminato sotto tutti gli aspetti e definito secondo gli schemi delle moderne classificazioni. Purtroppo non è così! Infatti ancora oggi si sente parlare di suoli argillosi, sapendo che questi comprendono suoli alluvionali argillosi, vertisuoli, regosuoli ecc., entità genetiche, dinamiche e produttive completamente differenti! Sarebbe pertanto opportuno che il suolo venisse definito nei termini reali di uno schema di classificazione. La conoscenza del fenomeno dello scambio cationico assume particolare importanza per lo studio della pedogenesi e per la classificazione dei suoli. Infatti si hanno diversi risultati a seconda del variare dei fattori pedogenetici e, secondo le ultime classificazioni, la capacità di scambio ed il tasso di saturazione costituiscono elementi fondamentali per l'inserimento di un suolo nello schema.

Prof. PIETRO VIOLANTE

Vorrei fare un intervento molto breve sulla titolazione potenziometrica di un'argilla insaturata. Come il prof. Eschena ha riferito nella relazione, sui titrogrammi di bentoniti insature si accerta la presenza di tre tratti tamponati: i primi due con certezza attribuiti a ioni H_3O^+ e a ioni $Al(H_2O)_6^{3+}$, il terzo, che compare tra pH 5,5 e 7,5 riferibile ad un componente a debole carattere acido. La caratterizzazione di questo componente ha trovato discordi, in un certo senso, gli Autori che hanno affrontato l'argomento. Il prof. Eschena ha ricordato le ricerche di Schwertmann e Jackson e di Mitra e Coll. Schwertmann e Jackson hanno attribuito il terzo tratto tamponato alla titolazione di ioni polinucleari di alluminio. Mitra e Coll. evidenziano quattro tratti, hanno affermato che gli ultimi due potevano risultare dalla titolazione di ioni basici di alluminio e di siti acidi di Lewis.

Vorrei, però, ricordare anche il risultato delle ricerche di Sawhney e Frink. Questi Autori hanno attribuito il terzo tratto tamponato alla formazione di un complesso alluminio-silicico che si verrebbe a formare per trattamento acido dell'argilla. Più forte l'attacco acido più elevato sarebbe, quantitativamente, il terzo tratto.

Noi abbiamo affrontato questo argomento qui a Portici e abbiamo suggerito un'ipotesi che riesce a spiegare alcuni dei risultati contrastanti riportati in letteratura. In pratica abbiamo accertato che trattando una bentonite con 200 simmetrie di acido cloridrico normale si stacca dal reticolo cristallino un complesso alluminio-silicico alla titolazione del quale, durante il primo periodo di invecchiamento dell'argilla, sarebbe da attribuire il terzo tratto tamponato. Successivamente, al proseguire dell'invecchiamento dell'argilla, tendendo il pH verso valori più alti, si creerebbero le condizioni più favorevoli alla formazione di polimeri basici di alluminio accertandosi, di conseguenza, incrementi percentuali per il valore del terzo tratto la cui entità dipende dal tipo di bentonite.

Prof. RAFFAELE BARBIERI

Devo innanzi tutto compiacermi con il collega Eschena per

l'interessante relazione che ha svolto. Sono stato assistente agronomo in Chimica Agraria per 8 anni ed ho seguito sempre con piacere i lavori di Petrosini e di Eschena svolti sotto la guida del nostro Maestro De Dominicis. Penso, però, caro Eschena, che parlare solo di scambio cationico dal punto di vista teorico non basta. Non sarò certamente io a sottovalutare le acquisizioni scientifiche. Nella realtà, i problemi cambiano, e talvolta cambiano profondamente. Quali sono, ad es., le interazioni tra scambio cationico e attività radicale delle piante? Pongo solo l'interrogativo. Oggi, quando ci riferiamo soprattutto ai fini della nutrizione delle piante, noi parliamo di scambio tra radici delle piante e complessi colloidali del terreno; ci riferiamo ai rapporti tra il complesso di scambio e la sostanza organica del terreno; ci riferiamo ai rapporti che corrono tra scambio cationico in particolare e scambio ionico in senso generale.

Dal punto di vista applicativo, e mi riferisco al settore agronomico, ci troviamo sovente di fronte a terreni poveri di potassio nei quali, quando somministriamo elevate dosi di azoto, si verifica un metabolismo imperfetto di quest'ultimo: si ha nella pianta accumulo di azoto nocivo e quindi diminuzione di resa. Potrei anche ricordare i terreni ricchi di calcio, ove si verificano fenomeni di blocco nei riguardi del fosforo. Nel futuro sviluppo delle ricerche ben vengano tutte le nuove acquisizioni scientifiche: il progresso è incessante, ma non bisogna staccarsi dalla realtà. Il collega Mancini ed altri hanno sostenuto la necessità di una maggiore collaborazione tra i cultori della Scienza del Suolo e noi Agronomi. Sono completamente d'accordo: con una collaborazione interdisciplinare si possono meglio affrontare i problemi.

E vengo al problema posto dal Prof. Fierotti. Quando parliamo di correzione dei terreni alcalini per sodio assorbito, noi agiamo o con gesso o con solfo. Su tale argomento ho lavorato a Sansevero (Foggia) ed in Sardegna. Quando mettiamo nel terreno i correttivi, entrano in giuoco anche i solfobatteri. Si ha la formazione di acido solforico, che stacca il sodio dai complessi colloidali del terreno: si forma così solfato di sodio. Il solfato di sodio è solubile e per eliminarlo dal terreno è sufficiente il drenaggio o l'affossatura. Naturalmente se mancano piogge o se non sono possibili irrigazioni dilavanti e se difetta la rete sco-

lante, soprattutto nei terreni molto ricchi di minerali di argilla, la correzione può anche portare a scarsi risultati. Nelle esperienze citate dal Prof. Fierotti è stata adottata la coltura del pisello. Il pisello si adatta poco ai terreni argillosi. Potrei ancora continuare ricordando anche qui il punto interrogativo che noi agronomi mettemmo allorchè il Prof. Homès di Bruxelles enunciò le «varianti sistematiche», secondo le quali per la concimazione basta la somma totale di determinati elementi e non l'azione dei singoli elementi. La realtà è diversa, e lo dimostrano le numerose prove di concimazione che noi conduciamo.

Ringrazio di nuovo il Prof. Eschena per la sua chiara relazione ed il Presidente della nostra Società: rendiamo operante una maggiore collaborazione tra scienziati ed operatori del processo produttivo in agricoltura.

Prof. FIORENZO MANCINI

Ritengo che l'ora sia tale da poter proporre ai Soci una interruzione per affidarci alla logistica approntata dal Comitato Organizzatore di questa Tavola Rotonda. Riprenderemo i lavori nel pomeriggio.

(Interruzione per una colazione sociale)

Prof. FIORENZO MANCINI

Riprendiamo i lavori ascoltando le comunicazioni che alcuni colleghi vogliono presentare a questa Tavola Rotonda. Sono contributi originali e sperimentali dati all'argomento in discussione ed è quindi con il più vivo interesse che dò ad essi la parola. Invito il Prof. Pietro Violante a leggere la sua comunicazione dal titolo «La deprotonazione dell'H-bentonite in presenza di idrossido di alluminio».

PROF. PIETRO VIOLANTE

LA DEPROTONAZIONE DELL'H-BENTONITE IN PRESENZA DI IDROSSIDO DI ALLUMINIO

Si può affermare che l'H-argilla è un sistema chimicamente instabile che evolve spontaneamente ad argilla alluminio saturata.

Dalla numerosa letteratura sull'argomento risulta che, qualsiasi il metodo impiegato per ottenere una H-argilla, è impossibile innalzare il contenuto in ioni idrogeno scambiabili al di sopra di un certo livello massimo di h_0 meq/g, le restanti posizioni di scambio cationico essendo occupate da una quantità minima a_0 di ioni alluminio migrati dall'interno del reticolo.

E' noto che, quando una sospensione di argilla insatura viene tenuta ad invecchiare per un certo tempo, la quantità h di ioni idrogeno diminuisce mentre la quantità a di ioni alluminio scambiabili aumenta. Se si determina, in momenti successivi, in una sospensione di argilla tenuta a temperatura costante, il contenuto in ioni idrogeno e in ioni alluminio e si compara con la radice quadrata del tempo, si ottengono rette più o meno inclinate in funzione del valore della temperatura.

Numerose indagini condotte a temperature differenti o variando la forza ionica o l'acidità delle sospensioni, hanno sempre portato alla stessa empirica relazione tra tempo e ioni idrogeno e alluminio scambiabili:

$$\begin{aligned} (h - h_0) &= - K_h \sqrt{t} & 1a) \\ (a - a_0) &= K_a \sqrt{t} & 1b) \end{aligned}$$

dove K_h e K_a sono costanti (Eeckmann e Laudelout 1961).

Come hanno dimostrato Pa Ho Hsu e Bates (1964) varie forme cristalline e amorfe ai raggi X di idrossidi di alluminio o soluzioni di idrossidi di alluminio possono essere preparate aggiungendo lentamente e con forte agitazione NaOH 0,1 N a soluzioni di diversa concentrazione di sali di alluminio.

Questi Autori hanno suggerito che gli ioni OH^- riescono a legare insieme ioni Al^{3+} formando unità stabili ad anello esagonale. Quando il rapporto molare OH/Al varia da 0 a 2,1 la reazione porta alla formazione di unità singole con 6 cariche positive o a unità doppie con 8 cariche positive. Per rapporto OH/Al variabile da 2,25 a 2,7 gli ioni OH^- aggiunti reagiscono con queste unità singole e formano una serie continua di polimeri che gradualmente aumentano di dimensione mentre diminuisce la carica netta dello ione alluminio. Questi polimeri ad anello per bilanciare la carica positiva residua e mantenere l'elettroneutralità attraggono anioni con conseguente formazione di sali basici.

I sali basici di alluminio, amorfi ai raggi X, possono essere completamente disciolti in HCl N in circa 20 minuti.

Per rapporto OH/Al uguale a 3 o 3,3 si ottiene precipitato costituito da $\text{Al}(\text{OH})_3$ in forma di bayerite, nordstrandite o gibbsite. La forma cristallina del precipitato è funzione oltre che del rapporto OH/Al anche della concentrazione degli elettroliti forti presenti (Pa Ho Hsu 1967). I precipitati risultano fortemente resistenti agli acidi già poco dopo la loro formazione e, entro alcune ore, presentano diffrazioni ai raggi X definite ed intense.

Delle relazioni che si stabiliscono tra H-bentonite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ sono stati studiati in particolare gli aspetti mineralogici.

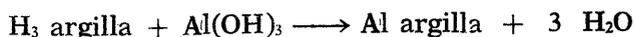
E' nota da tempo la possibilità di ottenere facilmente in laboratorio complessi clorite-simili facendo precipitare idrossidi in sospensioni argillose o preparando separatamente il precipitato di idrossido e mescolandolo successivamente all'argilla. La descrizione originale di questo processo fu data da Caillière ed Henin (1949). In lavori successivi Caillière ed Henin (1950), Longuet-Escard (1950), Youell (1951) e Slaughter e Milne (1960), hanno indicato che gli idrossidi o gli ossidi idrati di magnesio, alluminio, nickel, cobalto, zinco e ferro-ferroso possono formare complessi con le bentoniti e hanno definito i metodi di preparazione e le caratteristiche mineralogiche di tali composti considerando molto probabile il verificarsi in natura di tale processo.

Di recente è stato dimostrato che, quando quantità inferiori a 800 meq per 100 g di argilla di idrossido di alluminio (rapporto OH/Al = 2,7) sono precipitate in presenza di bentonite del Wyoming, il precipitato viene adsorbito dall'argilla e trattenuto fra i pacchetti strutturali senza che si verifichi cristallizzazione, la capacità di scambio cationico dell'argilla diminuisce e il prodotto ionico $[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$ in soluzione è $= 10^{33}$ (Turner e Brydon 1965). Solo quando quantità più elevate di idrossido sono precipitate sull'argilla si nota dopo qualche mese scomparsa graduale dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$ legato allo scambiatore, presenza di gibbsite come fase separata e ritorno della capacità di scambio cationico a valori normali (Turner e Brydon 1967).

Per valori del rapporto OH/Al = 3, invece, non si accerta presenza di polimeri OH-Al fra i pacchetti strutturali ma, dopo

circa due settimane, si ha formazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristallino sulle superfici esterne del reticolo dell'argilla (Pa Ho Hsu e Bates 1964).

Sono in corso presso l'Istituto di Chimica Agraria di Portici indagini sperimentali per caratterizzare e definire il meccanismo e la cinetica della reazione di scambio:



che inizia all'instaurarsi di rapporti di superficie fra bentonite insatura e $\text{Al}(\text{OH})_3$, fra un composto, cioè, altamente instabile al quale gli ioni idrogeno adsorbiti conferiscono elevatissima attività superficiale e un composto resistente anche a forte attacco acido.

Nella Nota già pubblicata (Violante e Violante 1973) e nelle ricerche che si stanno attualmente conducendo, delle quali si riferiscono solamente alcuni risultati, sono state impiegate bentonite di Uri e bayerite pura, esente da elettroliti, precipitata, secondo la metodica descritta da Pa Ho Hsu (1967), in presenza di opportuna concentrazione di NaCl e per rapporto OH/Al pari a 3.

E' stato dimostrato che la bentonite insatura utilizza l'alluminio dell'idrossido fissandolo in posizione di scambio come ione Al^{3+} per raggiungere uno stato di maggiore stabilità senza dover intaccare la propria struttura reticolare.

E' stato accertato che la percentuale di alluminio fissata dipende da fattori diversi come:

- a) invecchiamento iniziale della sospensione di idrossido di alluminio;
- b) tempo di contatto fra idrossido e H-bentonite.

Di particolare interesse risulta l'andamento delle curve ottenute correlando la percentuale di Al^{3+} adsorbito, determinata con titolazione potenziometrica, con la radice quadrata del tempo di contatto fra argilla e idrossido.

L'andamento della deprotonazione della bentonite insatura in presenza di $\text{Al}(\text{OH})_3$ invecchiato per tempi diversi viene rappresentato da rette parallele fra loro la cui estrapolazione sull'asse delle ordinate dà la quantità di alluminio fissatasi in posizione di scambio allo stabilirsi del contatto di superficie fra argilla e idrossido (a_0).

Dai valori di K_a , calcolati dalla 1b) avanti riportata, risulta che il decadimento dell'argilla insatura procede con velocità costante indipendentemente dall'invecchiamento dell'idrossido e dal valore della saturazione in idrogeno delle superfici argillose.

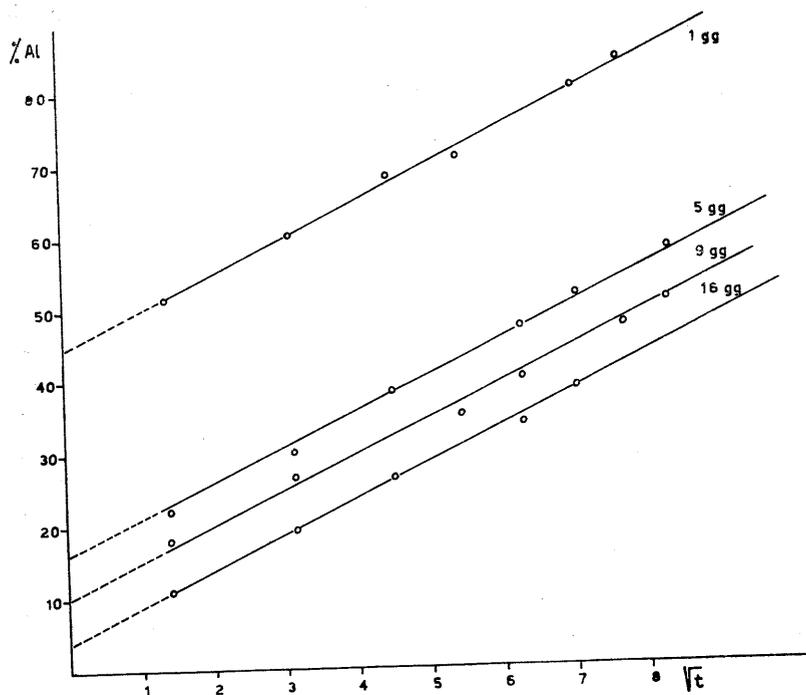


Fig. 1

Variatione del contenuto percentuale di alluminio scambiabile in funzione della radice quadrata del tempo e dell'invecchiamento dell'idrossido di alluminio per valore del rapporto $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{H-bentonite} = 1$.

(Violante e Violante 1973)

Attualmente si stanno conducendo prove per dimostrare che sul decadimento della bentonite influiscono:

- il rapporto quantitativo $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{H-bentonite}$;
- la temperatura alla quale viene tenuto il coagulo formatosi per contatto superficiale fra argilla e idrossido.

Alcune prove sono state condotte aggiungendo a quantità costanti di bentonite insatura quantità 1,2 e 3 simmetriche di idrossido di alluminio invecchiato per tempi diversi. I coaguli ottenuti sono stati lasciati a 4°C .

Tabella 1

Variazione del contenuto percentuale di alluminio scambiabile in funzione del rapporto $\text{Al(OH)}_3/\text{H-bentonite}$ e dell'invecchiamento dell'idrossido di alluminio.

Giorni di invecchiamento della sospensione di Al(OH)_3	Simmetrie di Al(OH)_3	Giorni di contatto a 4°C fra H-bentonite e simmetrie diverse di Al(OH)_3			Valore percentuale di Al a t_0 (a_0)	$\frac{K_a \text{ Al } \%}{\sqrt{\text{giorni}}}$
		2	7	15		
2	1	37,5	45,5	52,5	29,0	6,1
	2	66,8	81,0	97,0	50,0	11,9
	3	—				
11	1	29,0	36,5	43,0	20,0	6,2
	2	47,3	62,0	77,2	30,0	12,2
	3	71,7	90,0	—	50,0	15,3
20	1	21,7	27,2	36,9	12,5	6,1
	2	32,1	48,0	66,2	16,5	11,9
	3	45,6	63,0	79,3	22,5	15,4

Dall'esame di alcuni dei risultati ottenuti, riportati in tabella, si può dedurre che, elevandosi il valore del rapporto $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{H-bentonite}$, aumentano i milleivalenti di alluminio fissati inizialmente dall'argilla ma che tale incremento e la velocità del successivo decadimento sono, solamente entro certi limiti, direttamente proporzionali al numero delle simmetrie di idrossido aggiunte. I valori di K_a calcolati risultano, infatti, sempre più vicini all'aumentare del numero delle simmetrie.

Per confermare tale osservazione e per verificare la capacità di reazione di idrossido molto invecchiato, si stanno conducendo contemporaneamente prove aggiungendo a quantità uguali di H-bentonite simmetrie crescenti di idrossido precipitato da oltre 5 mesi. I risultati fino a questo momento ottenuti, che sarà necessario però confermare, dimostrano che le

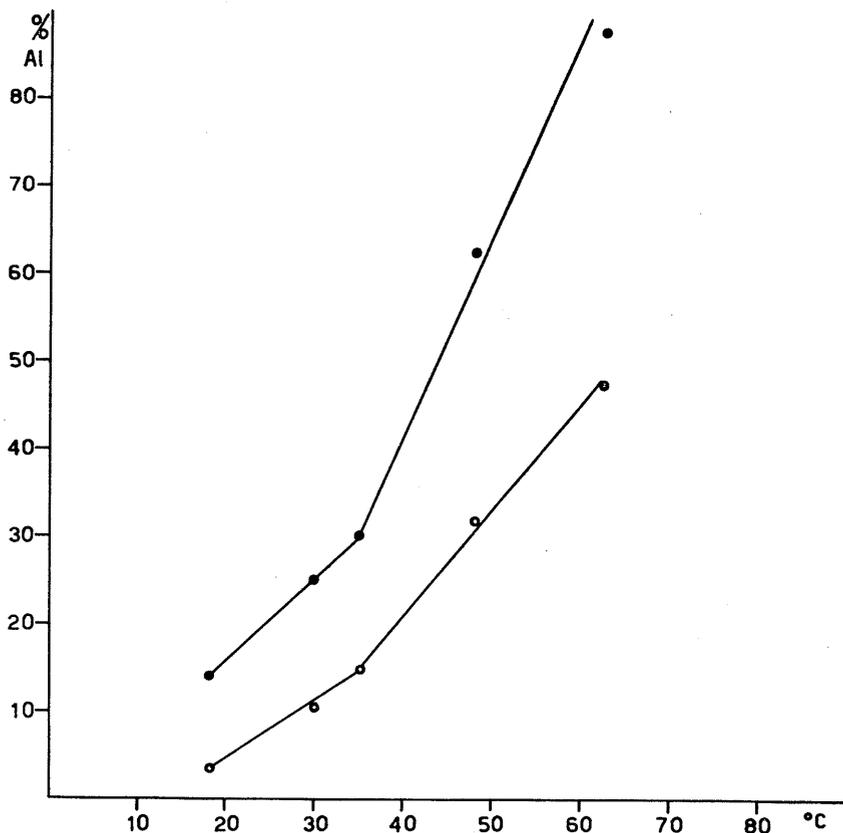


Fig. 2
Variazione del contenuto percentuale di alluminio scambiabile per valori crescenti della temperatura in assenza (-o-) o in presenza (-•-) di $\text{Al}(\text{OH})_3$.

quantità di alluminio fissatesi in posizione di scambio al contatto fra argilla e idrossido sono molto basse in conseguenza dell'elevato grado di cristallinità da quest'ultimo raggiunto, ma che l'andamento della deprotonazione è analogo a quello osservato con idrossido precipitato di recente.

I risultati finora acquisiti per accertare l'azione esercitata dal fattore temperatura sul decadimento di bentonite insatura in presenza di idrossido di alluminio sono riportati in figura.

E' evidente che, al crescere della temperatura, l'argilla decade più velocemente in particolare quando l'alluminio è più facilmente disponibile. E' notevole l'aumento dell'alluminio che si porta in posizione di scambio oltre 35° C. Ulteriori indagini saranno necessarie per dimostrare se in questo intervallo di temperatura si verifica il maggiore incremento della attività superficiale dell'argilla idrogeno saturata.

Non è possibile allo stato della ricerca avanzare ipotesi sulla cinetica della reazione di deprotonazione dell'H-bentonite in presenza di idrossido di alluminio. I risultati fino a questo momento ottenuti starebbero a dimostrare, però, che potrebbe trattarsi di un processo di diffusione degli ioni idrogeno fissati sulle superfici dell'argilla contro un flusso di ioni alluminio provenienti dalla dissoluzione dell'idrossido. L'andamento del fenomeno sarebbe simile, cioè, a quello del decadimento spontaneo dell'H-argilla che, come è noto, consiste nella diffusione di ioni idrogeno contro ioni alluminio originatisi all'interno del reticolo dalla distruzione dello strato ottaedrico. Per la maggiore disponibilità di alluminio la velocità della deprotonazione è abbastanza elevata anche a temperature basse e lo stato di maggiore stabilità, rappresentato dalla completa saturazione delle superfici della bentonite, viene raggiunto più rapidamente.

B I B L I O G R A F I A

- 1) CAILLÈRE S. e HENIN S. 1949 — Experimental formation of chlorites from montmorillonite. *Min. Mag.* 28, 612-620.
- 2) CAILLÈRE S. e HENIN S., 1950 — Mecanisme d'évolution des minéraux phylliteux *Trans. Fourth Intern. Congr. Soil Sci.* I, 96.
- 3) ECKMAN J.P. e LAUDELOUT H., 1961 — Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspension. *Kolloid Z.* 178, 99-107.

- 4) LONGUET-ESCAUT J., 1950 — Fixation des hydroxides par la montmorillonite. *Trans. Fourth Intern. Congr. Soil Sci.* 3, 40.
- 5) PA HO HSU e BATES T. F., 1964 — Formation of X ray amorphous and crystalline aluminum «hydroxides». *Min. Mag.* 33, 749-768.
- 6) PA HO HSU e BATES T.F., 1964 — Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28, 763-769.
- 7) PA HO HSU, 1967 — Effect of salts on the formation of bayerite versus pseudo-boehmite. *Soil Sci.* 103, 101-110.
- 8) SLAUGHTER M. e MILNE I.H., 1960 — The formation of chlorite-like structures from montmorillonite. *Clays and Clay Min.* 5, 114-124.
- 9) TURNER R.C. e BRYDON J.E., 1965 — Factors affecting the solubility of Al (OH)₃ precipitated in presence of montmorillonite. *Soil Sci.* 100, 176-181.
- 10) TURNER R.C. e BRYDON J.E., 1967 — Effect of length of time of reaction on some properties of suspension of Arizona bentonite, illite and kaolinite in which aluminum hydroxide is precipitated. *Soil Sci.* 103, 111-117.
- 11) VIOLANTE P. e VIOLANTE A., 1973 — La stabilità dell'H-bentonite in presenza di idrossido di alluminio. *Ann. Fac. Sci Agr. Univ. Napoli - Portici* 7.
- 12) YOUELL R.F., 1951 — Transformations between micas, montmorillonite and chlorite — a survey — *Clay Minerals Bull.* 1, 174-176.

Prof. FIORENZO MANCINI

Ringrazio il Prof. Violante della sua comunicazione ed invito il Prof. Carlo Gessa a riferirci della sua ricerca «Sul comportamento di alcuni ioni organici nei processi di scambio».

PROF. CARLO GESSA

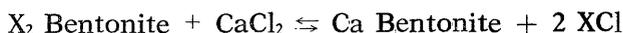
SUL COMPORTAMENTO DI ALCUNI IONI ORGANICI NEI PROCESSI DI SCAMBIO

I risultati di una precedente indagine (Testini e coll. 1973) hanno permesso di ritenere che l'attitudine di diversi ioni organici a prendere parte ai processi di scambio sia condizionata presumibilmente dal numero di legami idrogeno che essi possono formare con le molecole dell'acqua di idratazione.

Partendo da tali risultati è apparso opportuno elaborare i dati sperimentali ottenuti secondo il metodo termodinamico proposto da Gaines e Thomas (1953) allo scopo di stabilire se la conoscenza dei valori dell'energia libera standard possa fornire una indicazione più valida per definire la selettività dello scambiatore rispetto agli ioni organici presi in considerazione.

L'indagine ha interessato i cationi organici provenienti dai cloruri di monometil, dimetil, dietil, trietilammonio oltre che dai cloruri di monoetanol, dietanol, trietanolammonio; come controione è stato scelto il calcio. Le esperienze sono state effettuate portando all'equilibrio una H-bentonite, preparata a partire dalla frazione inferiore a 2μ di una bentonite di URI (Sassari), con soluzioni scambianti a concentrazione totale costante pari a 0,05 N in cui la frazione equivalente di calcio variava tra 0,1 e 0,95. Ad equilibrio raggiunto l'argilla è stata lavata con alcool metilico e acetone e sottoposta a scambio con $BaCl_2$ ed è stato determinato il calcio adsorbito per spettrofotometria in assorbimento atomico.

La reazione presa in esame è stata



in cui X rappresenta il catione organico.

La variazione di energia libera standard è stata calcolata mediante la

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

dove K è la costante termodinamica di equilibrio che è stata calcolata secondo l'equazione:

$$\ln K = -1 + \int_0^1 \ln K_c d \frac{S_{Ca}}{S_0}$$

K_c è il coefficiente di selettività ed è stato ricavato volta a volta dai dati sperimentali applicando la legge di Azione di Massa alla reazione di scambio e calcolando il rapporto stechiometrico di equilibrio K'_c :

$$K_c = K'_c \frac{\gamma_{XCl}^2}{\gamma_{CaCl_2}}$$

dove i γ sono i coefficienti di attività dei sali nelle soluzioni. I risultati sono esposti in forma grafica nella figura 1.

Dal grafico è possibile rilevare che, sia nel caso di cationi provenienti dai cloruri delle ammine quanto nel caso di cationi

provenienti dai cloruri di amminoalcoli, i valori di ΔG° tendono ad aumentare con l'aumentare del peso formula delle specie ioniche considerate; gli ioni di maggiori dimensioni hanno un'attitudine maggiore ad insediarsi nel complesso di scambio.

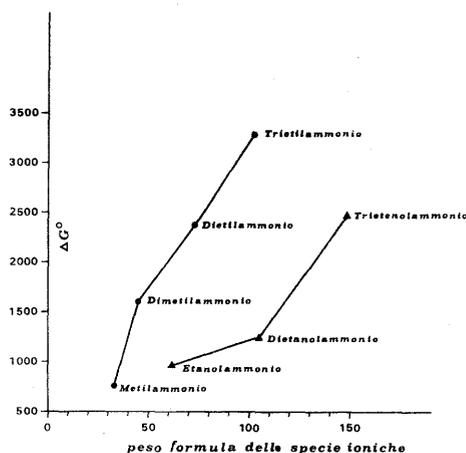


Fig. 1

Relazione fra la variazione di energia libera delle diverse reazioni e il peso formula degli ioni organici esaminati.

Nella figura si può notare però che se si confrontano ioni organici delle due serie aventi un peso-formula non molto differente il valore di ΔG° dei cationi provenienti dai cloruri delle ammine è notevolmente più elevato. Per esempio il valore di ΔG° per lo ione trietilammonio è circa tre volte più grande di quello dello ione diethanolammonio rispetto al quale risulta anche un po' più « leggero »; ancora, lo ione trietilammonio pur avendo un peso formula notevolmente più basso dello ione triethanolammonio presenta una variazione di energia libera standard notevolmente più elevata.

In base ai valori di ΔG° che costituiscono l'indice più valido per definire la selettività dello scambiatore (Gast 1969), si può affermare quindi che la selettività della bentonite aumenta con il diminuire delle dimensioni ioniche solo nell'ambito di ciascuna serie di composti e che essa risulta molto più forte nei confronti degli ioni relativi ai cloruri degli amminoalcoli.

Questo comportamento può essere spiegato se si tiene presente che le interazioni che si stabiliscono tra gli ioni e le superfici argillose sono principalmente di natura elettrostatica e sono strettamente dipendenti dal grado di idratazione degli ioni.

Poichè l'energia di idratazione agisce in senso opposto alle forze di attrazione che tendono a bloccare gli ioni sulle superfici argillose (Norris 1954) è evidente che gli ioni caratterizzati da una maggiore energia di idratazione avranno una minore attitudine ad insediarsi nel complesso di scambio, in altri termini la selettività dello scambiatore nei loro confronti aumenta.

E' noto che a parità di carica gli ioni più piccoli sono i più idratati (Bell 1958); ciò viene attribuito alla loro maggiore densità di carica.

Questa spiegazione, valida soprattutto per gli ioni inorganici, non soddisfa pienamente quando si prendono in esame ioni organici di questo tipo. Infatti le strutture relative agli ioni provenienti dai cloruri delle ammine e degli amminoalcooli permettono di ritenere che questi ioni possono formare legami idrogeno con le molecole di acqua in misura diversa a seconda dei gruppi amminici ed alcolici presenti. Più precisamente il monometilammonio può formare tre ponti di idrogeno, il dimetil ed il dietilammonio due ponti di idrogeno, il trietilammonio un solo ponte di idrogeno, mentre il monoetanolo, dietanolo e trietanoloammonio possono formare ognuno quattro legami idrogeno. Poichè un legame idrogeno è caratterizzato da una energia di legame superiore a quella relativa ad una interazione ione-dipolo è evidente che l'energia di idratazione di uno ione aumenta con l'aumentare dei ponti di idrogeno che esso può formare. Sulla base di queste considerazioni è possibile spiegare meglio l'attitudine che i vari ioni organici mostrano a partecipare a processi di scambio. La diversa selettività che lo scambiatore dimostra per gli ioni amminici deve essere attribuita principalmente alla loro diversa energia di idratazione. Tra questi ioni quelli più piccoli sono i più idratati sia perchè hanno una densità di carica più elevata e sia perchè sono caratterizzati da un numero maggiore di legami idrogeno. Anche per gli ioni provenienti dai cloruri degli amminoalcooli lo scambiatore presenta una selettività diversa; in questo caso però la diversa energia di idratazione degli ioni deve essere attribuita principalmente a differenze nella densità di carica degli stessi. Infine la maggiore selettività dello scambiatore nei confronti degli ioni provenienti dagli amminoalcooli deve essere attribuita alla presenza degli ossidrili alcolici che consente loro

di formare un numero maggiore di ponti idrogeno con conseguente aumento dell'energia di idratazione.

I valori di ΔG° non possono essere interpretati in termini di energia di legame poichè, come mostra l'equazione di Gibbs Helmholtz la variazione di energia libera è determinata da una componente entalpica e da una componente entropica. La stessa equazione dimostra che un aumento del potenziale termodinamico può essere l'espressione di un legame più forte, di uno stato più ordinato del sistema o di entrambi questi fattori.

Nel caso degli ioni organici in questione le differenze riscontrate nei valori di ΔG° sono molto ragionevolmente attribuibili principalmente al fattore entalpico. Questa affermazione scaturisce da considerazioni di ordine diverso che tengono conto sia dei legami idrogeno che i diversi ioni organici possono formare con le molecole di acqua di idratazione e sia delle loro dimensioni.

Le ricerche relative alla struttura dell'acqua adsorbita consentono di ritenere che la sua organizzazione tende ad uno stato più o meno ordinato a seconda dello ione presente nel complesso di scambio. Martin (1959-1960) dall'analisi di isoterme di adsorbimento di vapor d'acqua su Li-Na-kaolinite dimostra che l'entropia differenziale di adsorbimento è positiva quando la percentuale di superficie « coperta » è piuttosto bassa. L'entropia integrale di adsorbimento presenta sempre valori positivi nel campo delle pressioni relative studiate e conclude che le molecole di acqua adsorbite su Li o Na-kaolinite sono caratterizzate da uno stato di disordine più elevato di quello che caratterizza la normale acqua liquida.

Determinazioni di densità dell'acqua adsorbita (Anderson e Low 1958), la grande quantità di acqua non gelata a -5°C (Hemwall e Low 1956), i dati di risonanza magnetica (Pickett e Lemcoe 1957) e di suscettività magnetica dell'acqua adsorbita (Milligan e Witehurst 1952) concordano con tale conclusione. Sulla base di questi risultati Martin propone una teoria che può essere così sintetizzata.

Le molecole di acqua sono organizzate in strutture tetraedriche. Ogni tetraedro è costituito da cinque molecole delle quali una occupa il centro del tetraedro e le rimanenti i vertici. Due atomi di ossigeno delle molecole periferiche usano i loro

atomi di idrogeno per legarsi all'ossigeno centrale, mentre gli altri due atomi di ossigeno periferici sono legati all'ossigeno centrale attraverso gli atomi di idrogeno di quest'ultimo. Questo tetraedro è caratterizzato pertanto da due « vertici negativi » e da due « vertici positivi » attraverso i quali interagisce con tanti altri tetraedri formando strutture molto più grosse. L'acqua non ha pertanto una struttura singola come un solido cristallino, ma è la risultante di più strutture in equilibrio dinamico.

Se una molecola apolare di dimensioni non superiori ad una molecola di metano è posta in acqua viene ingabbiata tra queste strutture tetraedriche dando luogo a formazioni chiamate « iceberg ». Questa denominazione non indica una somiglianza con la struttura del ghiaccio ma vuole sottolineare uno stato strutturale quasi solido delle molecole di acqua che circondano la particella.

Se tra queste strutture viene a trovarsi uno ione il campo elettrostatico che esso crea determina una riorganizzazione diversa delle strutture dell'acqua. Questo effetto varia da ione a ione a seconda delle sue dimensioni. I cationi più piccoli del potassio orientano molecole di acqua formando nuclei di dimensioni tali da rendere possibile la organizzazione degli « iceberg ». Gli anioni ed i cationi più grossi del potassio orientano anche essi molecole di acqua ma i nuclei che si formano sono tanto grossi da non permettere la formazione degli « iceberg » e perciò la loro azione si risolve in una distruzione della struttura dell'acqua.

Da quanto detto risulta evidente che l'acqua di una soluzione ionica potrà essere caratterizzata da una diminuzione di entropia solo quando il maggiore ordine strutturale indotto dal catione capace di formare « iceberg » è sufficiente a neutralizzare l'effetto demolitivo dell'anione.

Le particelle di argilla sono considerate come « molecole » molto grandi in cui sono localizzate cariche positive e negative. Queste particelle esercitano sulla struttura dell'acqua lo stesso effetto degli anioni e dei cationi più grossi del potassio, demoliscono cioè la struttura dell'acqua. Anche in questo caso quindi la variazione di entropia dell'acqua adsorbita può essere negativa solo nel caso in cui il catione presente nel complesso di

scambio determini un aumento di struttura sufficiente a neutralizzare l'effetto demolitore delle « molecole » di argilla.

Secondo questa teoria gli ioni organici studiati dovrebbero quindi determinare tutti un aumento di entropia; e tale effetto dovrebbe essere tanto maggiore quanto maggiore è il peso formula dello ione. Inoltre il fatto che i diversi ioni organici siano capaci di formare un diverso numero di legami idrogeno non dovrebbe modificare sostanzialmente l'effetto entropico. Frank sostiene a questo proposito che le molecole polari capaci di formare ponti di idrogeno non alterano la struttura dell'acqua. In questo caso si tratta è vero di ioni, ma per quanto nella letteratura non si trovino elementi validi per chiarire completamente il problema, è più logico ritenere che la formazione di ponti di idrogeno determini un'attenuazione del disordine strutturale dell'acqua indotto dallo stesso catione. Pertanto l'aumento di entropia dovrebbe essere minimo nei cationi più piccoli capaci di formare un numero maggiore di ponti di idrogeno. Se l'effetto entalpico fosse dello stesso ordine di grandezza nei diversi ioni, quelli più piccoli dovrebbero essere caratterizzati da una maggiore variazione di energia libera; poichè i risultati sperimentali dimostrano esattamente il contrario si può ammettere che la differenza riscontrata sia principalmente attribuibile al fattore entalpico.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ANDERSON D.M., LOW P.F. 1958 — The density of water adsorbed by lithium-sodium, and potassium-bentonite. — *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 22,99.
- 2) BELL R.P. 1958 — L'idratazione degli ioni in soluzione. — *Endeavour* 17,65 pag. 31.
- 3) GAINES G.L., THOMAS H.C. 1953 — Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. — *J. Chem. Phys.* 21,714.
- 4) GAST R.G. 1969 — Standard free energies of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite — *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33,37.
- 5) HEMWALL J.B., LOW P.F., 1956 — The hydrostatic repulsive force in clay swelling. — *Soil Sci.* 82,135.
- 6) MARTIN R.T., 1959 — Water vapor sorption on Kaolinite: entropy of adsorption. *Clays and Clay Min.* 8,102.
- 7) MARTIN R.T., 1960 — Adsorbed water on clay: A review. *Clays and Clay Min.* 9,28.
- 8) MILLIGAL W.O., WITEHURST H.B., 1952 — Magnetic properties of adsorbed vapors. *J. Phys. Chem.* 56,1073.

- 9) NORRISH K., 1954 — The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.* 18,120.
- 10) NYE P., CRAIG D., COLEMAN N.T., RAGLAND J.L. 1961 — Ion exchange equilibria involving aluminum *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25,14.
- 11) PICKETT A.G., LEMCOE M.M., 1957 — Research studies of methods for increasing soil trafficability. A report by southwest research Institute under contract to C.R.Z.G.A.F.C.R.C., *Hanscom Field, Belford, Mass.*
- 12) TESTINI C., GESSA C., MELIS P., 1973 — Indagini sul comportamento di alcune specie organiche nei processi di scambio ionico. *Studi Sassaresi Sez. III* (in publ.).

Prof. FIORENZO MANCINI

Ringrazio il Prof. Gessa della sua comunicazione che abbiamo ascoltato con vivo interesse, e dò la parola all'ultimo relatore della giornata, il Dott. Antonio Violante.

DOTT. ANTONIO VIOLANTE

REAZIONI DI NEUTRALIZZAZIONE E DI SCAMBIO TRA IONI BASICI DI ALLUMINIO E H-BENTONITE

E' noto che argille espandibili, così come resine sintetiche a scambio ionico, fissano tenacemente gli ioni basici di alluminio con conseguente diminuzione della propria capacità di scambio. (Hsu e Rich 1960, Hsu e Bates 1964, Shen e Rich 1962). Rich (1960) ad esempio, trattando una Al-vermiculite con soluzioni di $AlCl_3$ parzialmente neutralizzate, notò che dopo otto giorni la C.S.C. era diminuita da 134 ad 1 meq/100 g di argilla.

E' stato dimostrato da vari ricercatori, (Barshad 1960, Rangland e Coleman 1960) che gli ioni alluminio adsorbiti subiscono un'idrolisi più spinta rispetto agli ioni $Al(H_2O)_6^{3+}$ liberi in soluzione e si trasformano in ioni idrossilati più tenacemente adsorbiti sulle superfici argillose.

L'alluminio scambiabile sembra quindi essere essenzialmente Al^{3+} mentre gli ioni basici sono tanto più saldamente fissati allo scambiatore quanto maggiore è il rapporto OH/Al.

Parallelamente sono state studiate le proprietà delle soluzioni di sali basici di alluminio, ed in particolare, (Schwertmann e Jackson 1964, Tanabe 1954) la diminuzione della loro solubilità in acidi in seguito all'invecchiamento e la struttura e composizione degli ioni alluminio polinucleari a rapporti

OH/Al diversi.

Hsu e Bates (1964) hanno dimostrato che i sali basici di alluminio con rapporto OH/Al < 2 formano singole e doppie unità di composizione del tipo $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ e $[Al_{10}(OH)_{22}]^{8+}$, mentre con rapporti OH/Al > 2 formano polimeri sempre più grossi e di carica netta positiva per atomo di alluminio sempre minore.

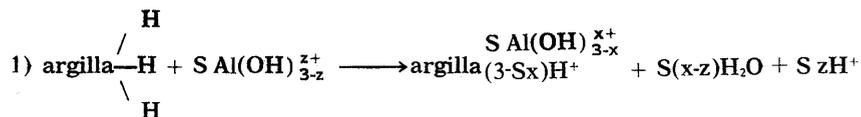
Se molto studiate sono state le interazioni tra argille variamente sostituite e ioni basici di alluminio, non sono però mai state prese in considerazione H-argille. E' sembrato, quindi, interessante iniziare una indagine sullo scambio tra una H-argilla (una bentonite di Uri) e sali basici di alluminio a crescente basicità, tenuto conto che le H-argille, sono sistemi particolarmente instabili con tendenza a trasformarsi, spontaneamente, in sistemi più stabili come Al-argille.

Una ricerca su questo argomento deve inoltre precisare il meccanismo della reazione, soprattutto riguardo agli eventuali cambiamenti di carica che possono accompagnare lo scambio in relazione alla possibile retrocessione del grado di idrolisi dello ione basico. Per tal motivo sono stati preparati cloruri basici di alluminio con rapporti OH/Al diversi, esenti da elettroliti. Le prove sono state condotte aggiungendo a sospensione di H-argilla soluzioni di sali basici di alluminio a concentrazioni simmetriche rispetto ad Al/3 sia minori che maggiori di 1: dopo 15 minuti di agitazione a 18°C, la sospensione veniva centrifugata e l'argilla e il supernatante così separati venivano titolati potenziometricamente con NaOH.

Con le molte prove effettuate, trattando l'H-argilla con ioni basici di alluminio di carica +z e di concentrazione simmetrica S, è stato possibile dimostrare che lo scambio è completo già dopo breve tempo e che gli ioni alluminio sono adsorbiti sulla argilla con carica +x (con $x > z$).

Per la determinazione dai risultati sperimentali di tale carica x, conviene distinguere due casi:

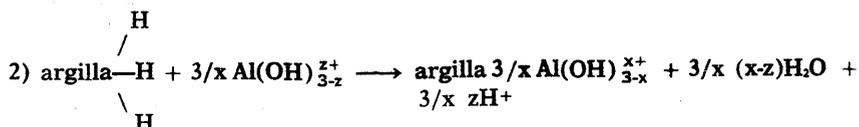
a) se $S < 3/x$ la reazione di scambio procede nel modo seguente con formazione di una H-Al-Argilla:



In tal caso, indicando con S_H e S_{Ac} le concentrazioni di idrogeno e di alluminio adsorbiti sulla argilla, espresse in percento della capacità di scambio), sarà:

$$x = \frac{100 - S_H}{33,3 S} = \frac{S_{Al}}{33,3 S}$$

b) se $S \geq 3/x$ l'argilla diviene completamente saturata in alluminio e nel caso di $S > 3/x$ un eccesso di sale basico resta in soluzione, ma è stato accertato che nelle condizioni di tempo e di temperatura adoperate, gli ioni $Al(OH)_{3-z}^{z+}$ liberi in soluzione non sono neppur parzialmente neutralizzati dagli ioni idrogeno rilasciati dall'argilla.



Diversamente da quanto fatto precedentemente è possibile ricavare x dalla determinazione sperimentale dello ione idrogeno spostato. Se C_H è la concentrazione dell'idrogeno nella soluzione di equilibrio (espressa in percento della capacità di scambio) si avrà:

$$x = \frac{100 z}{C_H}$$

Nel caso particolare in cui si formi H-Al-argilla o Al-argilla con alluminio non idrossilato la 1) e la 2) acquistano la forma che risulta per $x=3$.

Una H-argilla reagisce con i sali basici di alluminio diversamente da un comune acido inorganico. Infatti gli ioni basici di alluminio inizialmente formano un complesso con l'argilla (Jenny 1961), quindi a causa della elevata attività degli ioni idrogeno subiscono in breve tempo una completa o parziale neutralizzazione e finalmente sono fissati allo scambiatore: la reazione di neutralizzazione degli ioni basici di alluminio con acidi minerali, invece, è lenta ed incompleta. Gli ioni basici, infatti, sono abbastanza stabili in acidi a t.a. e solo con un prolungato riscaldamento a 75°C si rigenera l'iniziale ammontare di alluminio come $Al(H_2O)_6^{3+}$. (Schwertmann e Jackson 1964).

Se aggiungiamo ad un acido inorganico un eccesso di un sale basico di alluminio si ha in un tempo più o meno lungo, a seconda della temperatura, un abbassamento del grado di idrolisi degli ioni Al(OH)_{3-z}^{z+} .

Aggiungendo invece ad una H-argilla un eccesso di ioni Al(OH)_{3-z}^{z+} si nota che una parte di essi pari alla C.S.C. della argilla si legano allo scambiatore come ioni Al^{3+} o Al(OH)_{3-x}^{x+} con $x > z$ mentre gli ioni Al(OH)_{3-z}^{z+} in eccesso rimangono in soluzione con lo stesso grado di idrolisi iniziale.

I valori calcolati per x dai dati sperimentali, cioè i valori della carica apparente riferita alla composizione elementare che lo ione alluminio presenta nell'adsorbato, dimostrano che gli scambi effettuati con i cloruri basici di alluminio di carica superiore ad 1 (e rapporto $\text{OH/Al} < 2$) portano alla formazione di Al-argille con alluminio di scambio non idrossilato ($x=3$) sia con soluzioni scambianti a concentrazioni simmetriche atte a saturare l'argilla, sia con soluzioni scambianti a concentrazioni simmetriche non solo insufficienti alla saturazione dell'argilla in alluminio ma anche molto diluite.

Con sali di alluminio molto basici ($z < 1$ e $\text{OH/Al} > 2$) l'adsorbato tende alla struttura di una Al-argilla con alluminio idrossilato, e la carica x sarà tanto più bassa (con x sempre maggiore di z), quanto maggiore la concentrazione della soluzione scambiante.

Per meglio evidenziare quanto detto vengono riportati nelle Tab. 1 e 2 i dati ricavati sperimentalmente dalle reazioni di scambio tra l'H-bentonite e gli ioni basici $\text{Al(OH)}_{1,5}^{1,5+}$ e $\text{Al(OH)}_{2,5}^{0,5+}$ presi come esempio tra gli ioni di carica $z > 1$ e $z < 1$ rispettivamente.

TABELLA 1

Reazioni di scambio secondo la 1) $S < 3/x$

Alluminio adsorbito sull'argilla (espresso in percento della capacità di scambio disponibile) dopo 15 minuti di contatto tra H-argilla e cloruri basici di alluminio alle concentrazioni simmetriche rispetto ad Al/3 indicate.

Ione basico di alluminio	Concentrazione simmetrica rispetto ad Al/3 delle soluzioni scambianti.			
	0,25	0,75	1,00	2,00
Al(OH) $\frac{1,5+}{1,5}$ x=3	26,0	76,0	—	—
Al(OH) $\frac{0,5+}{2,5}$ x=2,0	16,3	44,1	66,0	92,0
		x=1,8	x=2,0	x=1,4

TABELLA 2

Reazioni di scambio secondo la 2) $S \geq 3/x$

Concentrazione dell'idrogeno (espressa in percento della capacità di scambio disponibile) nel supernatante separato dopo 15 minuti di contatto tra H-argilla e cloruri basici di alluminio alle concentrazioni simmetriche rispetto ad Al/3 indicate.

Ione basico di alluminio	Concentrazione simmetrica rispetto ad Al/3 delle soluzioni scambianti.			
	1,00	1,50	2,00	3,00
Al(OH) $\frac{1,5+}{1,5}$ x=3	51,0	49,3	50,1	48,2
Al(OH) $\frac{0,5+}{2,5}$	—	—	—	37,0
				x=1,3

I dati interpretati secondo la 1) $S < 3/X$ e secondo la 2) $S \geq 3/x$ sono essenziali per poter calcolare la carica x , e quindi il grado di idrolisi dell'alluminio adsorbito.

Gli ioni di carica $z > 1$, dunque, nel corso dello scambio penetrano nel doppio strato elettrico, dove l'attività degli ioni idrogeno è alta, deprotonano l'argilla formando acqua a spese di una retrocessione del loro grado di idrolisi, ed infine allo stato di ioni Al^{3+} si legano allo scambiatore.

Gli ioni polinucleari di carica più bassa ($z < 1$), invece hanno una maggiore disponibilità di ossidrili deprotonanti ed anche una struttura molto più complessa: penetrati nel doppio strato elettrico subiscono una parziale retrocessione del loro grado di idrolisi legandosi allo scambiatore con carica più alta da soluzioni scambianti diluite, e con carica più bassa da soluzioni scambianti concentrate.

Come abbiamo precedentemente detto le $H-Al(OH)_n$ -argille si ottengono dallo scambio tra H-argille e sali basici di alluminio con carica $z < 1$; è evidente che tale sistema è instabile con tendenza a formare una argilla priva di ioni idrogeno o utilizzando alluminio reticolare o, eventualmente abbassando il grado di idrolisi dell'alluminio idrossilato adsorbito.

Per dimostrare la seconda ipotesi sono stati preparati campioni, aggiungendo ad H-argille quantità simmetriche S (con S ovviamente minore di $3/x$) di ioni $Al(OH)_{3-z}^{z+}$ con $z < 1$. Dopo 15 minuti di contatto i campioni venivano centrifugati per allontanare l'idrogeno scambiato, ridispersi in acqua e tenuti in termostato a $2^\circ C$: in tali condizioni, infatti, l'H-argilla non riesce ad utilizzare alluminio reticolare.

Ad intervalli diversi le $H-Al(OH)_n$ -argille così preparate venivano titolate potenziometricamente: si verificava che gli ioni idrogeno adsorbiti sull'argilla diminuivano nel tempo, con conseguente aumento della carica x degli ioni basici di alluminio.

Sembra così dimostrato che gli ioni basici di alluminio inizialmente adsorbiti sullo scambiatore abbassano continuamente il loro grado di idrolisi fino ad ottenere, possibilmente, una Al-argilla. Inoltre il sistema $H-Al(OH)_n$ -argilla è tanto più instabile quanto più alta è la percentuale di idrogeno scambiabile e quanto più alto è il grado di idrolisi iniziale dell'alluminio adsorbito.

Tuttavia debbono essere condotte ulteriori indagini per confermare i risultati finora ottenuti, per approfondire in particolare il meccanismo di reazione tra ioni di alluminio variamente ossidrilati ed H-argilla e per meglio studiare la cinetica del sistema instabile $H-Al(OH)_n$ -argilla.

BIBLIOGRAFIA

- 1) BARSHAD I., 1960 — The effect of the totale chemical composition and crystal structure of soil minerals on the nature of the exchangeable cations in acidifield clays and in naturally occurring acid soils. *7th Intern. Cong. Soil Sci., Madison Wisc.* II: 435-444.
- 2) HSU PAHO AND RICH C.I., 1960 — Aluminum fixation in a synthetic cation exchanger. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24:21-25.
- 3) HSU PAHO AND BATES T.F., 1964 — Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite. *Soil Sci Soc. Am. Proc.* 28: 763-769.
- 4) JENNY H., 1961 — Reflections the soil acidity merry-go-round. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25: 428-432.
- 5) RANGLAND J. L. AND COLEMAN N.T. 1960 The hydrolysis of aluminum salts in clay and soil systems. *Soil Sci. Am. Proc.* 24: 457-460.
- 6) RICH C.I., 1960 — Aluminum interlayers of vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24-32.
- 7) SHEN M.J. AND RICH, C.I., 1962 — Aluminum fixation in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26: 33-36.
- 8) SCHWERTMANN, U. AND JACKSON, M.L., 1964 — Influence of hydroxy aluminum ions on pH titration curves of hydronium aluminum clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28: 179-182.
- 9) TANABE A., 1954 — Composition of basic aluminum solution. *J. Pharm. Soc. Japan.* 74: 866-872.

Prof. FIORENZO MANCINI

Ringrazio il Dott. Violante della sua interessante comunicazione; mi congratulo inoltre con i tre relatori per l'alto livello scientifico delle loro ricerche e per l'attualità degli argomenti trattati. Apro quindi la discussione su queste comunicazioni.

Dott. ANTONIO VIOLANTE

Vorrei chiedere al Prof. Gessa una precisazione sulla reazione di scambio tra H-bentonite e cationi organici in presenza di ioni calcio. Quando si tratta una H-argilla con cloruro di calcio e cloruri di cationi organici, potrebbe essere logico attendersi

che inizialmente siano gli ioni calcio a fissarsi sull'argilla; la reazione considerata procederebbe in tal caso in senso contrario a quello indicato. Ancora, tenendo soprattutto conto della configurazione sterica delle molecole organiche, sembrerebbe doversi ritenere che le molecole più grosse stentino a fissarsi sull'argilla rispetto a molecole più piccole.

Infine, vorrei chiedere se tutto il ragionamento seguito nella relazione, indubbiamente interessante, possa essere dedotto dalla sola determinazione di energia libera. I valori di entalpia ed entropia, infatti, non sono ricavati sperimentalmente ma soltanto in modo intuitivo e qualitativo; di conseguenza nell'equazione che collega le tre grandezze termodinamiche solo il valore di energia libera è noto essendo stato ricavato sperimentalmente. Grazie.

Prof. CARLO GESSA

Per rispondere alla domanda che mi è stata fatta penso sia il caso di ricordare brevemente quanto detto molto chiaramente dal prof. Eschena nella sua relazione. Le reazioni di scambio possono essere interpretate termodinamicamente solo se condotte in modo reversibile, reversibilità intesa in senso termodinamico. Una reazione di scambio termodinamicamente reversibile viene condotta in pratica nel seguente modo: un'argilla monosaturata viene trattata con soluzione contenenti i due ioni in rapporti diversi ma alla stessa concentrazione totale; più precisamente la frazione equivalente di uno ione viene fatta variare tra 0 e 1. Il fatto che venga impiegata una H-argilla non ha alcuna importanza poichè lo stesso risultato si ottiene partendo da un'argilla monosaturata con un qualsiasi altro catione. Quello che invece è molto importante è il numero di trattamenti che deve essere fatto: non si tratta di fare un numero definito di trattamenti perchè si deve operare sino al momento in cui l'equilibrio è stato raggiunto. In pratica basta controllare la soluzione scambiante prima e dopo il trattamento, e quando la concentrazione della soluzione scambiante ed i relativi rapporti ionici sono gli stessi di quelli che si determinano nella soluzione «a scambio avvenuto» il sistema è all'equilibrio. Credo che su questo punto non ci sia alcuna possibilità di errore.

Per quanto riguarda il secondo punto della domanda mi permetto di ricordare che l'adsorbimento di ioni organici da parte di scambiatori argillosi è ampiamente dimostrato da numerosissimi lavori che si ritrovano in letteratura. Il prof. Eschena ed io a Sassari abbiamo fatto alcune ricerche sull'adsorbimento dello ione trietanolammonio e attraverso metodi conduttometrici siamo riusciti a determinarlo quantitativamente. (Eschena e Gessa 1971 - Studi Sassaresi Sez. III). Questo ione viene adsorbito in misura pari alla capacità di scambio ed è dotato di una notevole attività scambiante. Circa l'obiezione relativa all'interpretazione dei valori di ΔG° in termini di entropia e di entalpia faccio notare che nella comunicazione è detto esplicitamente «i valori di ΔG° non possono essere interpretati in termini di energia di legame poichè...». Le dissertazioni si basano sui risultati delle ricerche relative alla struttura dell'acqua adsorbita; è chiaro pertanto che questa interpretazione può avere una sua validità se la determinazione sperimentale di ΔH dovesse confermarla. La determinazione di ΔH può essere fatta direttamente attraverso misure microcalorimetriche oppure si può procedere per via indiretta elaborando tre isoterme di scambio relative a tre temperature diverse secondo il metodo termodinamico proposto da Gaines e Thomas. Si determinano così le costanti termodinamiche di equilibrio che permettono, applicando l'equazione di Van t'Hoff, di determinare il valore di ΔH° . In pratica si riportano in forma grafica le costanti termodinamiche in funzione di $\frac{1}{T}$; il ΔH° è uguale ad R volte il coefficiente angolare della retta che si ottiene. Sto attualmente lavorando su questa determinazione.

Prof. TOMASO ESCHENA

Trovo molto interessanti i ragionamenti che ci ha riferito il Prof. Gessa; infatti conoscere lo stato dell'acqua che lo ione porta con sé nell'adsorbato è molto importante perchè alle differenze di struttura fra lo ione idratato libero e lo ione idratato adsorbito è dovuta una quota parte molto rilevante della variazione di entropia che accompagna lo scambio. Gli ioni inorganici, dal punto di vista della carica, possono essere considerati puntiformi perchè il baricentro di carica coincide col baricentro

dello ione idratato; gli ioni alchilammonio invece hanno una struttura a piramide, con la carica sull'azoto al vertice, delocalizzata in misura diversa in funzione dei gruppi alchilici ed alcoolici presenti che, per il loro effetto induttivo e per la loro posizione spaziale, creano alla superficie dello ione isole di diversa densità di carica. Inoltre la presenza di ossidrilî alcoolici permette la formazione di ponti di idrogeno, ragion per cui le molecole di acqua che si orientano in prossimità di tali gruppi saranno più fortemente legate delle altre. Il risultato di tutte queste interazioni dovrebbe essere quello di avere alla superficie dello ione zone più idratate e zone meno idratate, di avere cioè un guscio di idratazione affatto regolare. Questa struttura viene in parte modificata nel momento in cui lo ione viene adsorbito sullo scambiatore, e la distorsione subita dipende sicuramente dal modo, diverso per i diversi ioni, in cui lo ione si orienta sulla superficie di scambio.

Per gli ioni inorganici le possibilità di determinare quantità e struttura dell'acqua adsorbita permette di dedurre col calcolo tutte le interrelazioni geometriche tra lo ione idratato e il punto di scambio (vedi paragrafo 6-6 della relazione introduttiva); per lo ione organico idratato invece, se si vuole vedere più chiaro nel processo dell'adsorbimento, bisogna rimanere nel campo di ragionamenti deduttivi. L'esperienza ci dice solo questo: operando uno scambio reversibile con soluzioni alla stessa concentrazione totale contenente ioni inorganici e ioni organici, e mettendo in forma grafica le frazioni equivalenti del solo ione inorganico nelle soluzioni in funzione delle frazioni equivalenti del solo ione inorganico adsorbito, si ottiene una isoterma di scambio tipica; in altri termini lo ione organico si comporta sicuramente da controione nello impedire l'ingresso dello ione inorganico nel complesso di scambio, e questo comportamento si lascia analizzare col modello termodinamico in accordo con tutte le proprietà dello ione organico che si conoscono per altra via (volume, liofilità, densità di carica etc.). Ma le esperienze finora condotte non ci dicono nulla nè sulla posizione dello ione nell'adsorbato, nè sulle quantità di acqua che lo ione porta con sè nell'adsorbato, nè sulle eventuali distorsioni che può subire la struttura dell'acqua adsorbita. Ecco perchè le regolarità che Gessa ha dedotto dalle sue esperienze mi sembrano oltremodo interessanti.

Prof. FIORENZO MANCINI

Se i Consoci non chiedono la parola penso di poter chiudere i lavori ricordando che i risultati oggi raggiunti sono stati positivi e largamente soddisfacenti. Ho imparato molte cose, e posso notare con sommo interesse che a questi lavori hanno partecipato, in folto gruppo, Chimici Agrari e Cultori di discipline affini, Pedologi Naturalisti, Microbiologi, Agronomi; è stata data la dimostrazione che è sempre vivo nella nostra Società lo stimolo ad interessarsi alla messa a punto su argomenti di così alto interesse, per tentare poi l'utilizzazione delle cose apprese nei singoli campi di lavoro.

C'è stata data anche, mi pare, cosa molto gradita, la possibilità di venire qui in questa sede così magnifica per vedere uno dei più brillanti Istituti di Chimica Agraria del nostro Paese e la sua attrezzatura; questi scambi di visite rappresentano un altro punto fermo nel bilancio positivo che la Società va pian piano raccogliendo in questi anni. Mi debbo anche congratulare per il lavoro preparatorio che è stato molto concreto perchè abbiamo potuto disporre della relazione e degli interventi già in bozza di stampa, e questo significa che gli Atti sono già per metà pronti per la stampa; così i contributi alla discussione, che sono stati portati dai colleghi qui presenti, potranno essere disponibili al più presto anche per quei Soci che non hanno potuto muoversi.

La colazione è stata non solo luculliana ma anche produttiva perchè, proprio a colazione, la Signora Goldberg Federico ha riproposto una iniziativa che era già stata avanzata e che il Consiglio aveva già discusso in fase preliminare: una riunione nella tarda primavera di questo anno a Milano sui problemi dell'inquinamento del suolo; il Presidente della 2^a Commissione sarà d'accordo e credo che il Consiglio accetterà senz'altro di indire questa manifestazione; finchè troviamo colleghi così gentili da curare la organizzazione di queste riunioni il successo della attività della Società è assicurato. A me preme che ci sia questa attività itinerante, che è la più adatta proprio per dimostrare, nelle diverse sedi, che la Scienza del Suolo può spaziare su tanti argomenti, e che è sempre impellente la necessità di richiamare giovani energie. Direte che è un pallino del Mancini, ma non c'è dubbio che se noi non rinnoviamo continuamente i nostri quadri non

riusciamo ad allargarci sufficientemente; infatti abbiamo una serie di grossi problemi che non vanno verso la soluzione proprio perchè i cultori di Scienza del Suolo non sono in numero sufficiente. Se solo mi riferisco alla Cartografia del Suolo debbo notare che va avanti lentamente, e che oggi abbiamo minore possibilità di penetrazione, per esempio, nel bacino del Mediterraneo rispetto a dieci anni fa. L'anno scorso abbiamo espletato un concorso per la direzione dell'Istituto del Suolo, e quell'Istituto è ancora senza Direttore perchè il Ministero ha bisogno di tempi lunghi per arrivare alle nomine, anche se i baroni questa volta erano riusciti a concludere i loro lavori con sorprendente rapidità.

Voglio concludere nel ribadire che questo ininterrotto proseguire delle attività della Società è confortante per il Consiglio e per il Presidente; il numero e la qualità degli intervenuti costituiscono indubbiamente la soddisfazione che il Prof. Eschena merita, e che io gli lascio con i miei più vivi ringraziamenti. Un grazie anche a tutti coloro che, dopo la viva e approfondita messa a punto del Prof. Eschena, hanno portato ulteriori contributi a questa problematica così importante. Se a ciò si aggiunge la discussione, che è stata altrettanto interessante, il bilancio odierno mi pare abbastanza positivo. Di questo devo essere grato vivamente al Collega Eschena, ai suoi collaboratori e a tutti voi: vi ringrazio della vostra presenza e cordialmente vi auguro buon lavoro e vi saluto con un a presto reincontrarci.

FINITO DI STAMPARE
IL 14 SETTEMBRE 1974
NELLA TIPOGRAFIA MODERNA
NOCERA INFERIORE