

L. RADAELLI

METODO SEMI-MICRO PER LA DETERMINAZIONE  
DELLA CAPACITA' DI SCAMBIO CATIONICO  
(C. S. C.) DI ARGILLE E MINERALI

**Riassunto.** — Per la misura della C.S.C. di piccole quantità (0.2—0.5 g) di argille e minerali, è stato messo a punto un metodo semi-micro preciso e sufficientemente rapido, basato sullo scambio Mg-Na, con saturazione e lavaggi in centrifuga, e con dosaggio del Mg mediante versenato.

**Résumé.** — Pour la détermination de la capacité d'échange des cations, à effectuer sur de petites quantités (0.2-0.5 g) d'argiles ou de minéraux, l'on a mis à point une méthode semi-micro suffisamment rapide, basée sur l'échange Mg-Na, avec saturation et lavages par centrifugation, et avec dosage du Mg au moyens du versenate.

**Summary.** — For the determination of cation exchange capacity on small amounts (0.2-0.5 g) of clays and minerals, it was worked out an accurate and fairly rapid semi-micro method, based upon Mg-Na exchange, with saturation and washings by centrifuge and with Mg analysis by versenate.

La determinazione della C. S. C., che è oggi entrata nella routine analitica per le argille e per i minerali aventi proprietà di scambio ionico, è sovente resa difficile, se non impossibile, quando si dispone solo di piccolissima quantità di materiale. I metodi infatti più in uso per questa determinazione, operano su quantità di campione che non può, il più delle volte, scendere al di sotto di 1 g, se l'errore analitico deve essere contenuto entro limiti accettabili.

Per la misura della C. S. C. (a pH 7) di argille e terreni, è stato elaborato presso questo Istituto, un metodo rapido (3) che opera su 1-2 g di materiale, fornendo dati costanti e altamente riproducibili, e che ha già servito anche da metodo chimico standard per la determinazione radiometrica della C. S. C. (1).

Durante la separazione delle frazioni più fini ( $< 2 \mu$ ) da terreni prevalentemente sabbiosi, si recuperano spesso solo pochi centigrammi di materiale, e pertanto è sorta da tempo la necessità di disporre di un metodo semimicro capace di fornire buoni risultati lavorando su quan-

tità di sostanza inferiori a 0.5 g, per le quali il metodo sopra ricordato fornisce, in molti casi, dei valori aberranti.

I vari metodi micro e semi-micro citati nella letteratura, offrono il fianco alla critica, sia per quanto riguarda il catione saturante ( $Mn^{++}$  (2),  $K^+$  (5),  $NH_4^+$  (4)), a causa della formazione di sali basici (Mn), oppure della fissazione in forma non scambiabile ( $K$ ,  $NH_4$ ), sia per le eccessive manipolazioni occorrenti, quando il campione contiene impurezze come: calcare, sostanza organica, ecc. Nella scelta del metodo si è dovuto scartare l'impiego del  $Na^+$  come catione saturante, per evitare che venisse esaltato il colloidismo dei minerali argillosi, e resi difficili perciò i successivi lavaggi; come pure l'uso del  $Ca^{++}$  o  $Sr^{++}$  o  $Ba^{++}$  per la facilità di errori causati o da interferenze di laboriosa eliminazione, o da difettosa sensibilità nel dosaggio spettrofotometrico a fiamma.

Ottimi risultati sono stati invece ottenuti impiegando  $Mg^{++}$  come catione saturante, determinabile per via titrimetrica mediante versenato sodico.

Durante il collaudo del nuovo procedimento, a scambio Mg-Na, col metodo standard, a scambio Ba-Mg (3), è stato osservato che, mentre i risultati collimavano bene, nella maggior parte dei casi, per alcuni materiali argillosi contenenti calcare, come ad es. le argille estratte da terreni calcarei, si ottenevano dei valori errati per eccesso, dato che nella soluzione scambiante passavano notevoli quantità di  $Ca^{++}$  i quali venivano poi dal versenato complessati insieme ai  $Mg^{++}$ .

Simile inconveniente, che avrebbe appesantito l'analisi col doppio dosaggio, venne eliminato facendo precedere la saturazione con Mg, da un lavaggio con acetato sodico, capace di allontanare gli ioni Ca disturbanti.

Il metodo semi-micro proposto è pertanto il seguente:

1 - *Reattivi occorrenti:*

- a) soluzione 1 N di acetato di sodio, tamponata a pH 7;
- b) soluzione 1 N di acetato di magnesio, tamponata a pH 7;
- c) alcool etilico di 80°;
- d) soluzione 0.01 N di etilendiamminotetracetato bisodico (Titrplex III Merck);
- e) soluzione tampone a pH 10:1 p. di  $NH_4Cl$  N+5 p. di  $NH_4OH$  N;
- f) soluzione fresca di nero Eriocromo T : 0.2 g in 100 ml di soluzione e).

## 2 - Procedimento:

g 0.2-0.5 del materiale in esame si agitano per 1' in tubo di centrifuga con 25 ml della sol. a) e si centrifuga per 3' a 3000 giri. Si decanta il liquido e si ripete sul residuo lo stesso trattamento per due volte, centrifugando e decantando ogni volta. Si agita il residuo ancora due volte con 25 ml della sol. b), e si lava in centrifuga una volta con acqua e tre con alcool (sol. c). Si riprende infine il residuo per tre volte con 25 ml di sol. a), centrifugando dopo ogni aggiunta e raccogliendo insieme i liquidi limpidi. La soluzione così ottenuta viene adizionata di 10 ml di sol. e), scaldata a circa 60° C., e dopo aggiunta di 10 gocce di indicatore (sol. f) si titola con la sol. d) fino a colore azzurro.

La C. S. C. è data dalla seguente formula:

$$\text{C. S. C. (m. e./100 g)} = \frac{A \times 0.01 \times 100}{P}$$

dove A = ml di sol. d) consumati nella titolazione

P = peso in grammi del campione.

## 3 - Risultati ottenuti.

Nella Tab. seguente sono riportati i valori della C. S. C. di materiali diversi, misurata rispettivamente col metodo standard (3) su 2 g, e col metodo semi-micro illustrato, su 0.2 g:

Campioni		C. S. C. in m. e./100 g	
		standard	semi-micro
minerali (*)	Leucite (Viterbo)	1.4	1.6
	Analcime (Viterbo)	4.5	4.2
	Glauconite (Ward's)	7.5	7.9
	Biotite (Ward's)	21.2	20.7
	Muscovite (Ward's)	21.3	22.0
argille di cava	Caolinite (Boemia)	10.1	10.7
	Illite (Ward's)	28.2	29.0
	Bentonite (Wyoming)	78.5	80.1
frazioni < 2μ separate da terreni	1 - vulcanico (Euganei)	28.7	27.9
	2 - terra rossa (Puglia)	40.0	40.5
	3 - calanchivo (Lucania)	43.7	42.3
	4 - terra nera (Sicilia)	51.2	50.4
	5 - ofiolitico (Toscana)	75.3	75.9

(\*) Macinati fino a passare al vaglio di 4900 maglie/cm<sup>2</sup>.

Le frazioni  $< 2 \mu$  di cui ai nn. 2, 3 e 5 contengono quantità più o meno notevoli di calcare.

L'accordo fra i due metodi è più che soddisfacente e, come quello standard, anche il semi-micro può considerarsi un metodo abbastanza rapido, poichè richiede non più di un'ora per la misura contemporanea della C. S.C. di quattro campioni.

*Firenze, Istituto di Chimica Forestale dell'Università, 14 luglio 1959.*

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) BETTINALI C., SALVETTI F. e CORDISCHI D. - Ric. Sci. *26*, 2801, (1956).
- (2) BOWER C. A. e TRUOG E. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *12*, 411, (1940).
- (3) CECCONI S. e POLESELLO A. - Ric. Sci. *25*, 99, (1955).
- (4) MACKENZIE R. C. - Clay Min. Bul. *1*, 203, (1952).
- (5) SWINDALE L. D. e FIELDS M. - Soil Sci. *74*, 287, (1952).