

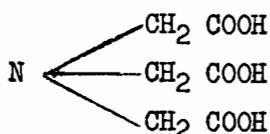
Le complexon III qui est le plus couramment employé en analyse a reçu dans le commerce des dénominations assez variées comme versène ou anaklepton.

Les dosages mettant en jeu les phénomènes de complexation peuvent être effectués suivant plusieurs techniques. Nous étudierons brièvement les principales.

I - METHODES ACIDIMETRIQUES -

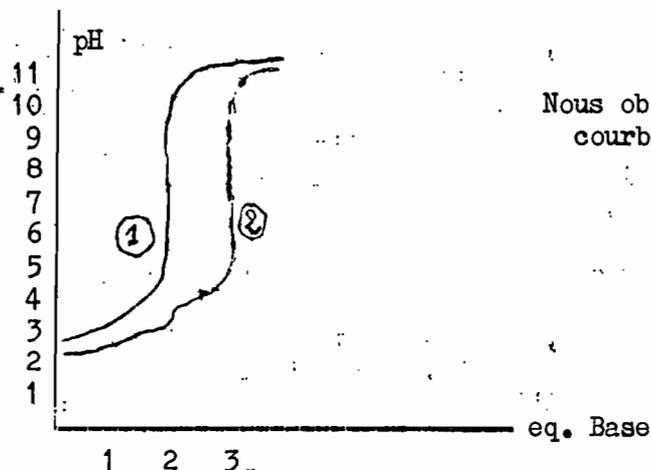
Ces méthodes sont d'un intérêt beaucoup plus théorique que pratique. En effet, elles donnent la base de l'étude des complexons mais sont peu utilisables car elles ne sont pas suffisamment spécifiques : l'ion métallique à doser doit se trouver à l'état de sel pur ce qui est rarement le cas dans l'analyse courante.

Traçons la courbe de neutralisation du complexon II dont la formule est :



que nous désignerons par $X H_3$.

Portons sur un graphique en ordonnée le pH et en abscisse le nombre d'équivalents de base forte ajoutés :



Nous obtenons la courbe (1)

On constate une brusque remontée de pH après addition de 2 équivalents de base, ce qui correspond à l'existence de 2 acidités fortes. La fin de la courbe (à partir de pH 10) montrent l'existence d'1 acidité faible. Les pK de ces 3 acidités sont respectivement :

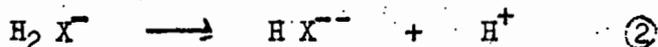
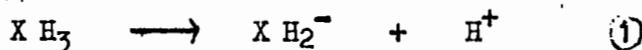
$$pK_1 = 3,03 \quad pK_2 = 3,07 \quad pK_3 = 10,7$$

Retraçons la même courbe mais cette fois après avoir ajouté dans la solution de complexon un excès de sel de calcium : nous obtenons la courbe (2)

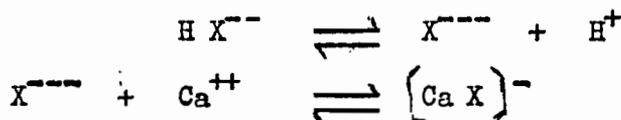
On constate cette fois que pour obtenir la brusque remontée de pH il a fallu non plus 2 équivalents de base, mais 3. L'acide se comporte ici comme si la 3^o acidité était fortement exaltée ; la formation du complexe a donc entraîné une forte acidification de la solution.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, examinons les 3 équilibres qui se produisent au cours de la réaction :

.../...



L'équilibre (3) qui est celui de la 3^e acidité montre qu'à ce stade une nouvelle addition d'1 équivalent de base devrait normalement donner un ion X^{---} , mais ce dernier étant fortement complexé pour l'ion Ca, l'équilibre sera déplacé vers la droite et la solution s'acidifiera. Nous aurons schématiquement :



au total :



Et nous voyons donc qu'un titrage acidimétrique permettra le dosage du calcium dans ce cas.

En pratique on se sert du sel disodique de l'acide. Sa solution aqueuse a un pH d'environ 6,8. On ajoute à la solution neutre du sel métallique à titrer un léger excès de complexon; le pH tombe aussitôt à une valeur voisine de 3,5. On titre alors avec une base forte. La brusque variation de pH se produira après l'addition d'autant d'équivalents de base qu'il y aura d'atomes de métal. Ce titrage pourra être effectué soit par la méthode potentiométrique soit à l'aide d'un indicateur de pH.

II - METHODES AVEC INDICATEURS DE METAUX -

Comme les complexons, ces indicateurs ont la propriété de former avec un ion métallique de véritables complexes, type chélate, qui sont colorés et dont SCHWARZENBACH a pu mesurer les constantes de complexation.

Si dans une solution contenant des ions métalliques un complexon et un indicateur se trouvent en présence, la formation des complexes avec le métal donnera lieu à une véritable compétition entre les 2 agents complexants et en définitive le complexe qui se formera sera celui qui est le plus stable et qui a donc la constante de complexation la plus élevée.

Etant donné que le complexe (Indicateur - Métal) est spécifiquement coloré, si sa constante de complexation est inférieure à celle du complexe (Complexon - Métal), la formation de celui-ci au détriment du premier sera possible et le moment précis de la disparition des dernières traces du complexe (Indicateur - Métal) sera facilement apprécié grâce à la disparition de sa couleur propre.

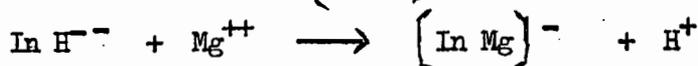
Prenons un exemple : le dosage de Mg^{++} par le Complexon III, indicateur : Noir Eriochrome T.

Désignons schématiquement l'indicateur par $In H Na_2$ où In représente la partie non dissociée.

L'indicateur seul en solution ammoniacale donne une coloration bleue due aux ions $In H^{--}$



L'indicateur en présence d'ions Mg^{++} , en solution ammoniacale donne une coloration rouge vin due à la formation du complexe $[In Mg]^-$



La constante de complexation est de l'ordre de 10^7 .

Avec Co, Ni, Cu, Ag on a des réactions lentes et irréversibles qui rendent l'emploi de cet indicateur impossible pour leur titrage.

Les solutions aqueuses de cet indicateur s'oxydent rapidement : on l'utilise en solution à 0,2 % dans la triéthanolamine ou en dilution solide avec du ClNa dans la proportion 1/50.

En présence de cet indicateur les dosages de Mg, Zn, Cd et Ca + Mg se font par la méthode directe, ceux de Pb, Mn, Hg par la méthode indirecte.

- Murexide (sel d'ammonium de l'acide purpurique)

Sa solution est rouge à pH < 9
bleu pourpre > 11

Il forme un complexe de couleur rouge avec Ca et des complexes de couleur jaune avec Co, Ni, Cu-Mg, Ba, Sr ne gênent pas.

La solution aqueuse ne se conservant pas, on l'utilise en dilution solide avec ClNa dans la proportion de 1/50.

Les dosages de Ca, Cu, Ni se font par la méthode directe.

- Pourpre de phtaleine (condensation de crésol-phtaleine avec le formaldéhyde et l'acide iminodiacétique).

Incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau additionnée d'acétate de sodium ou d'ammoniaque.

Sa solution est incolore à pH = 6
rose 7 < pH < 10
pourpre foncé pH = 11

La coloration disparaît quand on ajoute de l'alcool.

Cet indicateur forme avec Ca, Ba et Sr des complexes pourpres.

Les titrages se font par la méthode directe. On travaille en milieu alcoolique (50 %). Le point final est détecté par la disparition de la coloration.

- Violet de pyrocatechine (pyrocatechine -sulfonephtaléine).

Sa solution est jaune en milieu acide
pourpre ammoniacal.

Il forme avec Co, Ni, Mg, Zn, Cd, Bi des complexes de couleur bleue.

Il remplace avantageusement le Noir Eriochrome T surtout en présence de Fe⁺⁺⁺ et Al⁺⁺⁺

III - AUTRES METHODES -

De nombreuses autres méthodes analytiques font appel aux phénomènes de complexation. Leur principe est basé sur les mêmes faits qui viennent d'être exposés plus haut. Nous ne nous attarderons pas à examiner ces techniques, nous contentant simplement de les signaler.

.../...

- Méthodes colorimétriques -

R. PRIBIL, V. SEDIVEC, ont mis à profit la coloration de certains complexes (Co, Fe, Mn, Cu), pour étudier et mettre au point le dosage de ces métaux par colorimétrie.

- Méthodes polarographiques -

Ce sont surtout les travaux faits en France par SOUCHAY qui sont à signaler.

- Méthodes potentiométriques -

En plus des titrages acidimétriques qui peuvent être effectués par cette méthode comme il a été signalé plus haut, d'autres techniques basées sur le brusque changement de concentration de l'ion métallique à la fin de la réaction, ont été étudiées notamment par R. PRIBIL. Le même auteur a mis à profit le saut de potentiel d'oxydo-réduction survenant au moment de la disparition du métal ionisé, on peut ainsi doser Fe^{+++} , en présence de traces de Fe^{++} . Le complexon complexe préférentiellement Fe^{+++} et le point équivalent est indiqué par une chute de potentiel correspondant à la brusque variation du rapport Fe^{+++}/Fe^{++}

A p p l i c a t i o n s

-:-:-

Cas général -

Ces méthodes permettent, en principe, de doser tous les cations bi et trivalents. De très nombreuses publications fournissent une très grande variété de techniques. Les méthodes proposées varient surtout d'après les artifices employés pour éviter les interférences des ions gênants. Faire une bibliographie, même restreinte, de ces travaux, dépasserait le cadre de cet exposé. Aussi nous contenterons-nous de renvoyer aux travaux de SCHWARZENBACH, BIEDERMANN, PRIBIL, FLASCHKA, etc.. dont quelques publications sont signalées dans la bibliographie à la fin de cet article, en particulier ceux traitant des éléments qui intéressent le pédologue ou l'agronome.

Cas particulier -

1 - Analyse des eaux -

La détermination de la dureté de l'eau par les méthodes complexométriques, a été souvent étudiée par différents auteurs et une importante bibliographie concerne ce domaine. Toutes les techniques proposées diffèrent en ce qui concerne les modes de "masquage" des ions gênants, mais le principe du dosage est pratiquement le même. Par 2 titrages successifs, l'un en présence de Noir Eriochrome T et l'autre de murexide on détermine la "dureté totale" et la "dureté calcaire"; la différence entre les deux donne la "dureté magnésienne". Les dosages de la "dureté totale" dans des eaux contenant peu de magnésium sont souvent délicats car le virage est peu net et il convient alors d'employer la méthode dite "méthode par déplacement" qui a été décrite dans un paragraphe précédent.

2 - Analyse des sols -

F. TONANI a publié une méthode pour le dosage rapide de Fe et Al dans les roches : le dosage respectif de ces 2 éléments est possible en opérant à des pH différents (pH = 2,5 pour Fe, pH = 4 pour Al).

I. SAJO a mis au point une technique rapide d'analyse des silicates et des roches où Al est dosé par le complexon III. Plusieurs indicateurs sont possibles suivant la nature des éléments d'accompagnement dans la solution. L'indicateur ferro-ferri-cyanure de benzidine permet d'exécuter un dosage sans séparation préalable, en présence d'ions tels que Ca, Ba, Mg, Fe, Mn, Ti, Ca, SiO_2 , Pq^{---} , SO_4^{---}

.../...

I. TCHERNIKHOV, B.M. DORKINA et L.M. KHERSONSKAIA ont eux aussi donné une technique de dosage complexométrique de l'aluminium dans les silicates.

F.J. LANGMYHR et B. SAETHER utilisent la complexométrie pour le dosage du Ca et Mg dans un protocole pour l'analyse de la pierre à chaux et du ciment.

P. STEFANOVITS propose de doser le fer et l'aluminium libre dans les sols, au moyen des complexons. Cette méthode est basée sur la dissolution de ces 2 éléments par le complexon III contenant du KCl.

Plusieurs auteurs se sont plus particulièrement intéressés aux dosages complexométriques du Ca et du Mg dans les extraits de sol et de plante. Melle MAZOYER après avoir étudié les interférences des différents ions susceptibles de réagir avec le complexon III, donne un protocole détaillé pour le dosage du Ca et du Mg échangeables.

A.G. MASON a étudié la détermination de petites quantités de calcium dans les plantes : la méthode complexométrique qu'il propose permet de doser d'une manière rapide et précise des quantités faibles de Ca (de l'ordre de 10 μ). Les résultats qu'il a obtenus sont en parfait accord avec ceux donnés par la méthode à l'oxalate.

L. VIDO et S. PIGNATTI ont vérifié la précision des dosages de Ca et Mg par les complexons : ils ont opéré sur une série d'extraits de sol et leurs résultats montrent l'exactitude de ces méthodes.

Il convient cependant de remarquer que si ces techniques sont très intéressantes pour des sols moyennement pourvus en Ca et Mg, elles deviennent plus délicates et assez peu précises quand il s'agit de terres très pauvres en ces 2 éléments.

P.J. VIRO s'est servi du complexon III comme réactif d'extraction pour la détermination de la fertilité du sol. Il a pu déterminer ainsi les teneurs en Cu, Zn, Mo, Ca, P₂O₅, de différents sols. Les coefficients de corrélation entre le taux d'un élément et la fertilité du sol montrent que cette méthode peut être utilisée quand il s'agit de doser le calcium, le cuivre et le zinc dans des sols acides, mais elle ne convient pas aussi bien pour la détermination du Molybdène et du phosphore. D'autre part elle ne peut être utilisée pour des sols calcaires car le complexon III peut dissoudre les carbonates insolubles dans l'eau, qui, eux, ne font pas partie du complexe absorbant.

La mesure de la capacité d'échange peut aussi faire appel à la complexométrie. Il est facile de fixer sur le complexe un cation divalent tel que Ca ou Mg et de déterminer ensuite par un titrage à l'aide du complexon III la quantité fixée de cet élément. Dès 1952, T. PERKINS proposa une méthode dans ce sens. Plus récemment S. CECCONI et A. POLESSELLO ont publié une technique basée sur le même principe et permettant, grâce à sa très grande rapidité, d'effectuer des mesures en grande série.

R.S. BECKWITH dans ses études sur le manganèse du sol, utilisa le complexonate de calcium et sodium comme réactif d'extraction du manganèse divalent.

Enfin des anions tels que PO_4^{---} et SO_4^{--} peuvent être déterminés avec les complexons.

H. ESCHMANN et R. BROCHON ont publié une méthode rapide et précise, même pour des quantités faibles de PO_4^{---} , où après avoir précipité le phosphate sous forme de phosphate ammoniaco magnésien, ils dosent Mg par titrage indirect complexométrique.

R.D. BOND détermine de faibles quantités de sulfate au moyen de chlorure de baryum et d'E.D.T.A.

A. CASINI préconise la même méthode et l'améliore en employant comme indicateur de l'ion Ba^{++} la phtaleine complexone.

Citons enfin les travaux de N.G. ASGHAR, M.A. QAYYUM et G.N. RANA qui ont mis au point une technique de dosage des sulfates, spécialement adaptée pour les sols et l'eau d'irrigation : le sulfate est précipité à l'état de SO_4Ba par une quantité connue et en excès de Cl_2Ba . L'excès de Baryum est titré par le sel disodique de l'E.D.T.A. en prenant

comme indicateur le Noir Eriochrome T. En se servant d'une solution connue de sulfate on trace une courbe étalon donnant les quantités de sulfate en fonction des quantités de complexon utilisé.

Par ce bref aperçu on se rend compte que la complexométrie n'est encore que peu utilisée en chimie du sol. Ceci tient au fait, d'une part, que les méthodes complexométriques étant relativement récentes, peu de chimistes du sol s'y sont longuement intéressés. Il faut reconnaître d'autre part, que, en ce qui concerne l'analyse d'une terre, on opère dans la majorité des cas sur des solutions d'extraction qui contiennent une quantité importante d'ions très variés dont la présence simultanée occasionne de nombreuses interférences qui, nous l'avons vu, rendent les méthodes complexométriques assez délicates. Mais pour pallier à ces inconvénients, de nombreux procédés ont déjà été étudiés dans le cas général de la chimie analytique. Aussi serait-il souhaitable qu'on s'applique, en chimie du sol, à adapter ces divers procédés au cas plus particulier de l'analyse d'une terre. La simplicité, la rapidité et la précision de ces techniques méritent que l'on consacre quelques travaux à leur mise au point.

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - GENERALITES -

- 1 - W. BIEDERMANN - Die Titration von Metallen mit Hilfe von Komplexon
Diss. Univers. Zurich, Wadenswil, 1947.
- 2 - R. PRIBIL - Use of complexons in chemical analysis
Coll. Czech. Chem. Com., 14, 320, 1949.
- 3 - G. SCHWARZENBACH - Die analytische anwendung der trilon
Angewandte Chemie, 63, 28, 1951.
- 4 - P. SOUCHAY & M. GRAIZON - Applications analytiques et industrielles des remarquables propriétés complexantes des trilons,
Bull. Soc. Chim., 34, 1952.
- 5 - J.A. GAUTIER - Mises au point de chimie analytiques pure et appliquée et d'analyse bromatologique, Masson Editeur, 1953.
- 6 - O. BORCHERT - Analyse volumétrique avec le complexon III
Chem. Tech. Dtsch., 1956, 8, n° 6, 337-40
- 7- M.R. VERMA & K.J. THERRATTIL - Complexons : bibliographie des applications analytiques, biologiques et industrielles.
J. Sci. Indus. Res. India, 1956, 15 A, n° 9

2 - ALUMINIUM, FER, TITANE -

- 8 - M. THEIS - Dosage direct de l'aluminium par l'acide éthylène-diamine-tétracétique
Fresenius Z. Analyt. Chem., 1955, 144, n°2, 106-108.
- 9 - K. TER HAAR, J. BAZEN - Titration de l'aluminium avec le complexon III à pH 3,5
Analyt. Chem. Acta, 1954, N° 1, 23-28.
- 10 - R. GAUGUIN - Dosages complexométriques de l'aluminium
XV^e Congr. Chim. Analyt. Lisboa Ramos & C^o Impr., 1956, 23, 16, 176-177.
- 11 - H. FLASCHKA, H. ABDINE - Sur le dosage complexométrique de Al et Fe et de la somme des deux.
Z. Analyt. Chem. Dtsch., 1956, 152, n° 1-3, 77-85.

- 12 - Z. SIR, R. PRIBIL - Titrages complexométriques XVII. Le dosage du cuivre, du fer, de l'aluminium et du titane.
Coll. Trav. chim. Tchécoslov., 1956, 21, n° 4, 866-872.
- 13 - D. LYDERSEN, O. GJEMS - Titration des sels de fer trivalent avec le versenate.
Fresenius Z. Analyt. Chem., 1953, 138, 249-256.
- 14 - A.K. MAJUMDAR, J.B. RAY CHOWDHURY - Détermination du titane par le cupferron avec le complexe III comme agent masquant.
Analyt. Chim. Acta, 1956, 15, 2, 105-108.

3 - CALCIUM, MAGNESIUM -

- 15 - M.B. WILLIAMS, J.M. MOSER - Dosage colorimétrique de Ca par le purpurate d'ammonium.
Analyt. Chemistry, 1953, XXV, n° 9
- 16 - C.W. GEHRKE, H.E. AFFSPRUNG, Y.C. LEE - Méthode de titrage direct par l'éthylène-diamine tétracétate pour le magnésium et le calcium.
Analyt. Chem., 1954, 26, n° 12, 1944-1948.
- 17 - F.H. POLLARD, J.V. MARTIN - Détermination spectrophotométrique des métaux alcalino-terreux avec la murexide, le noir eriochrome T et la complexone o-crésolphthaleine.
Analyst, 1956, 81, 963, 348-352.
- 18 - H. DIEHL, J.L. ELLINGBOE, Indicateur pour le titrage du calcium en présence de magnésium à l'aide du dihydrogène éthylène-diaminotétracétate disodique
Analyt. Chem. 1956, 28, 5, 882-884.
- 19 - J.R. McCALLUM - Analyse de petites quantités de calcium magnésium, baryum et sulfate à l'aide du pourpre de phthaleine.
Canada J. Chim., 1956, 34, 7, 921-925
- 20 - L. SJOLIN - Dosage du calcium dans la cellulose avec l'E.D.T.A.
Svensk Pappers Tidng, 1956, 59, 8, 623-628.
- 21 - J. PATTON, W. REEDER - Nouvel indicateur pour le titrage du calcium avec l'éthylène dinitrilo-tétracétate.
Analyt. Chem., 1956, 28, n° 6, 1026-1028
- 22 - J. KRIZOVA - Dosage complexométrique de Ca et Mg.
Stavivo Ceskosl., 1956, 34, 7, 239-243
- 23 - E. KINT - Détermination volumétrique des teneurs en calcium et en magnésium à l'aide du sel disodique dihydraté de l'acide éthylène diaminotétracétique
Industr. Chim. Belge, 1956, 21, 10, 1021-1028
- 24 - R.C. GRISWOLD, N. PACE - Microdosage du calcium et du magnésium dans les cendres de tissus.
Analyt. Chem. 1956, 28, 6, 1035-1037
- 25 - A.K. GHOSH, K.L. ROY - Méthode modifiée à l'éthylène diaminotétracétique pour le dosage direct du magnésium.
Analyt. Chim. Acta, 1956, 14, 6, 504.
- 26 - R.W. SCHMID, C.N. REILLEY - Nouveau complexon pour la détermination du calcium en présence de magnésium.
Analyt. Chem. 1957, 29, 2, 264-268.

4 - SOLS - ROCHES - PLANTES -

- 27 - K.L. CHENG, S.W. MELSTED, R.H. BRAY - Elimination des cations gênant dans le dosage de Ca et Mg par la méthode au versenate.
Soil Sc., Hanv. 1953, 37-40.
- 28 - A.G. MASON - Détermination de petites quantités de calcium dans les plantes.
The Analyst, 1952, LXXVII, 919, 529-533.
- 29 - R. MAZOYER - Possibilités d'emploi du versenate pour le dosage du calcium et du magnésium échangeables dans les extraits de sols.
Ann. Agro. Fr., 1954, 6, 1009-1016.
- 30 - L. VIDO, S. PICNATTI - L'utilisation des complexons dans le dosage du calcium et du magnésium du sol.
Inst. Bot. Univ. Lab. crittogm. Paria Atti, 1954, 10, 2-3, 309-310.
- 31 - P.J. VIRO - Emploi de l'acide éthylène diaminotétracétique dans l'analyse des sols.
Soil Sc., 1955, 79, 6, 459-465.
- 32 - P.J. VIRO - Emploi de l'acide éthylène-diaminotétracétique dans les analyses de sol : II. Détermination de la fertilité du sol.
Soil Sc., 1955, 80, 1, 69-74.
- 33 - I.A. TCHERNIKHOV, B.M. DORKINA, L.M. KERSONSKAIA - Méthode complexométrique de dosage de l'aluminium dans les silicates et les laitiers.
.Zav. Lab., 1955, 21, 6, 638-642.
- 34 - P. STEVANOVITS - Dosage dans le sol de l'aluminium et du fer libre au moyen de complexons.
Agrokem. Talajtan, 1955, 4, n° 3, 265-272.
- 35 - I. SAJO - Une nouvelle méthode rapide d'analyse des silicates roches, minerais scories, matières réfractaires etc.. III. Dosage de l'aluminium par une méthode complexométrique.
Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar, 1955, 6, 3-4, 251-261.
- 36 - F. TONANI - Méthode pour le dosage rapide de Al et Fe dans les roches
R.C. Soc. Mineral ital. 1955, 11, 358-359.
- 37 - R.S. BECKWITH - Etudes sur le manganèse du sol. L'utilisation de versenate de calcium et sodium pour l'extraction du manganèse bivalent des sols.
Austr. J. of Agric. Res., 1955, 6, 2, 299-307.
- 38 - R.D. BOND - Détermination de faibles concentrations de sulfate au moyen de chlorure de baryum et d'E.D.T.A.
Chem. A Ind., 1955, 30, 941-942.
- 39 - D.A. PANTONY - Méthode de dosage direct à l'éthylène-diamine tétracétate pour le magnésium et le calcium.
J. Sc. Food, Agric. 6, n° 6, 379.
- 40 - A. CASINI - Dosage complexométrique de l'ion sulfurique.
Ann. Chim. Rome, 1956, 46, n° 9, 697-702.
- 41 - H. ESCHMANN, R. BROCHON - Détermination chélatométrique de l'acide phosphorique précipité par l'éthanolamine après séparation du fer et de l'alumine par le cupferron.
Chem. Analyst, 1956, 45, 2, 38-39.
- 42 - H. ESCHMANN, R. BROCHON - Le dosage des acides phosphoriques
Chimia Aarau, 1956, 10, 3, 58-64.

- 43 - S. CECCONI, A. POLESSELLO - Méthodes rapides de détermination de la capacité d'échange de cations du sol.
Annali della Speriment. Agrar., 1956, 10, 1, 127-132
- 44 - N.G. ASCHAR, M.A. QAYYUM, G.N. RANA - Une méthode pour le dosage volumétrique des sulfates dans les sols et l'eau d'irrigation.
Soil Sc., 1957, 83, 3, 239-241.

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE OUTRE-MER

47, Blvd des Invalides
PARIS VII^o

Année 1957

Tome VII - Fascicule 3

Analyses de livres, brochures et articles
à l'intention des pédologues
travaillant dans les territoires tropicaux
de l'Union Française