

SERVICE DES SOLS  
Laboratoire de Chimie

Num H 13483

(a -> M. 9??)

24

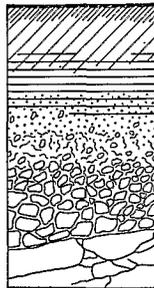
1 peds

CD unpt n84

# MÉTHODES DE DÉTERMINATION

... des **CATIONS ÉCHANGEABLES**  
... de la **CAPACITÉ D'ÉCHANGE**  
... dans les **SOLS COURANTS,**  
**CALCAIRES** ou **NON**  
... mais ni **Salés** ni **Gypseux**.

par P. PELLOUX



F 10886

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DE BONDY



**SERVICE DES SOLS**

**LABORATOIRE DE CHIMIE**

---

**MÉTHODES DE DÉTERMINATION**

**: des CATIONS ÉCHANGEABLES**

**: de la CAPACITÉ D'ÉCHANGE ...**

**... dans les SOLS COURANTS CALCAIRES OU NON**

**.. mais NI SALÉS, NI GYPSEUX**

---

**Rédigé par P. PELLOUX**



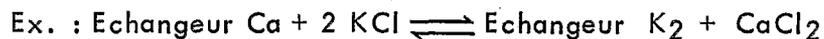
B	Cas des Sols courants calcaires	
1	- Extraction .....	28
	a) voir 1-a de A	
	b) Percolation	
	-----	
	$\alpha$ Matériel	
	$\beta$ Réactifs	
2	- Dosages	
	a) Spectrophotométrie de flamme (voir 2-a de A) .....	28
	a1 : Dilution	
	a2 : Élimination de Ca (voir 2-c1 de A)	
	b) Complexométrie (voir 2-b de A) .....	29
	c) Méthodes chimiques : application de 2-c1 de A à 2-a de B	29
3	- Calculs .....	29
	Inspiration de 3 de A	
III	- CAPACITE D'ECHANGE / Méthode avec $Ca^{++}$ .....	30
A	Cas des sols courants non calcaires	
1	- Extraction	
	a) Percolation .....	32
	-----	
	$\alpha$ Matériel .....	33
	$\beta$ Réactifs .....	33
2	- Dosages	
	a) Dosage complexométrique de $Ca^{++}$ (totalité) .....	33
	-----	
	$\alpha$ Matériel .....	34
	$\beta$ Réactifs .....	34
	b) Dosage de $Cl^{-}$ (Méthode Volhard) .....	34
	-----	
	$\alpha$ Matériel .....	34
	$\beta$ Réactifs .....	34
3	- Calculs (soustraction du témoin) .....	35
B	Cas des sols courants calcaires	
1	- Extraction .....	38
2	- Dosages	
	a) Dosage complexométrique de $Ca^{++}$ .....	39
	b) Dosage de $Cl^{-}$ .....	39
	c) Dosage de $CO_3^{=}$ et $CO_3H^{-}$ .....	39
	-----	
	$\alpha$ Matériel .....	39
	$\beta$ Réactifs .....	39
3	- Calculs	40

	pages
<b>IV - CAPACITE D'ECHANGE / Méthode avec <math>\text{NH}_4^+</math></b>	
Cas des sols courants calcaires et non calcaires	
1 - Elimination de $\text{NH}_4^+$ en excès .....	41
-----	
$\alpha$ Matériel .....	42
$\beta$ Réactifs .....	42
2 - Extraction de $\text{NH}_4^+$ échangé .....	42
-----	
$\alpha$ Matériel .....	43
$\beta$ Réactifs .....	43
3 - Dosages .....	43
-----	
$\alpha$ Matériel .....	43
$\beta$ Réactifs .....	44
4 - Calculs .....	44
.....	
ANNEXE 1 - Préparation du quartz .....	45
ANNEXE 2 - Généralisation des calculs (usage de solutions de titres non "exacts").....	47
BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE .....	55

# I. - INTRODUCTION

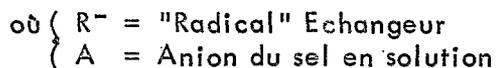
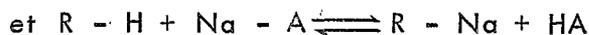
Introduite par Thomas WAY dès 1850, mais considérée alors comme un "Pouvoir Absorbant du Sol", la notion d'Echange d'ions s'est précisée depuis grâce à la connaissance des Zeolithes (WIEGNER-1929) et grâce aux nombreux travaux effectués sur les Colloïdes du sol (GEDROIZ-HISSINK-etc...). L'application de la Loi d'Action de Masse (GULDBERG et WAAGE : 1867) a été capitale pour l'étude quantitative et la précision des Lois de ce phénomène. L'échange d'ions est sorti du domaine de la simple étude des produits naturels pour entrer dans celui de la Technologie scientifique et industrielle avec la découverte et l'application de ces produits synthétiques organiques que sont les Résines (anioniques ou cationiques).

L'Echange d'ions est un phénomène d'Equilibre entre les ions déjà fixés (électrovalence) par l'échangeur et ceux de la solution en contact.



Cette réaction est très rapide (Réaction ionique).

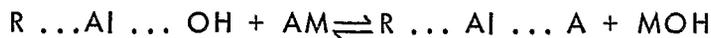
On explique souvent, et de façon un peu simpliste, l'action des "Echangeurs" du sol en les considérant comme des Acides faibles, à poids moléculaire très élevé, insolubles mais plus ou moins colloïdaux, et comportant des ions  $\text{H}^+$  ionisables qui s'échangent :



Si cela est absolument vrai pour les Résines (Groupements acides Carboxy =  $\text{COOH}$  et sulfoniques =  $\text{SO}_3\text{H}$ ) et en grande partie sans doute pour les composés humiques (groupements Carboxy), les choses sont plus compliquées avec les Colloïdes minéraux des sols (Argiles : Alumino-silicates hydratés) qui sont des amas microcristallins à structure généralement feuilletée et chez lesquels l'"acidité" est portée par des groupements  $\text{OH}$  coordonnés aux atomes de Si du Réseau :



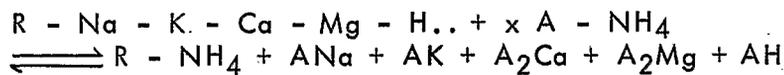
D'autre part les Colloïdes du sol sont des Ampholytes, c'est-à-dire qu'ils migrent dans un champ électrique, dans un sens ou dans un autre selon le pH du milieu. Du fait de cette qualité amphotérique, ils sont susceptibles d'échanger des Cations et des Anions, le pouvoir d'échange anionique étant cependant considérablement moindre que le pouvoir d'échange cationique, surtout chez les Colloïdes minéraux. Le pouvoir d'Echange anionique est lié à des groupements  $\text{OH}$  coordonnés aux atomes d'Al du Réseau



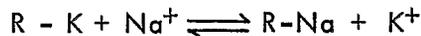
$$\text{où } \begin{cases} R \dots Al & = \text{"Radical" échangeur} \\ A & = \text{Anion du sel} \\ M & = \text{Cation du sel} \end{cases}$$

Dans les conditions normales des sols les Colloïdes sont essentiellement électro-négatifs et pratiquement tous les Cations peuvent être fixés. Les Colloïdes du sol fixent plusieurs cations à la fois, les principaux étant :  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  et  $H^+$ , mais une analyse fine permet d'en trouver de nombreux autres :  $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Ni^{++}$ , etc....

L'échange contre un ion unique s'effectue avec des vitesses variables selon les constantes d'équilibre propres à chaque couple d'ions :



Pour un échange monovalent tel que :

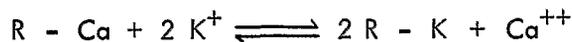


... l'équation d'équilibre s'écrit

$$\frac{[Na^+]_i (K^+)_0}{[K^+]_i (Na^+)_0} = k_{K,Na}$$

- ... dans laquelle
- les crochets [ ] indiquent des concentrations dans la phase échangeuse (i) (quelquefois appelée solution interne)
  - les parenthèses ( ) indiquent des activités en solution (phase 0 = phase externe)
  - k est la constante d'équilibre pour le Couple  $K^+ - Na^+$  et pour le type d'échangeur considéré.

Pour un échange bivalent-monovalent tel que :



... l'équation d'équilibre s'écrit :

$$\frac{[K^+]^2_i (Ca^{2+})_0}{[Ca^{2+}]_i (K^+)^2_0} = k_{Ca, K}$$

$k_{K,Na}$  est différent de  $k_{Ca,K}$  et il en est de même pour tous les couples d'ions possibles.

Il est alors bien évident que l'étude théorique d'un échange multi-ionique devient très difficile lorsqu'il faut intégrer toutes les équations d'équilibre. On préfère alors utiliser des équations plus générales telles que celle de l'Équilibre d'adsorption de VAGELER (1935) :

$$y = \frac{x S}{x + q S}$$

... avec =  $\left\{ \begin{array}{l} y = \text{quantité de cations fixés (en m.eq.)} \\ x = \text{quantité d'ions apportés en solution} \\ S = \text{quantité de cations adsorbés} \\ q = \text{constante dépendante de la nature du cation étudié.} \end{array} \right.$

... qui est plus spécifique du phénomène d'adsorption que du phénomène d'échange de cations proprement dit.

... ou, ce qui est plus spécifique, appliquer les lois d'Equilibre de DONNAN, prévues pour le cas des Echanges au travers d'une membrane mais qui restent valables lorsque l'un des électrolytes du système n'est pas diffusible du fait de la taille de sa molécule (Double couche Ionique : Théorie de GOUY).

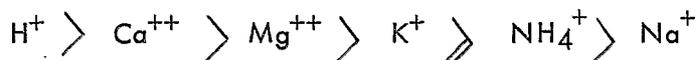
L'Equilibre de DONNAN se traduit par l'Equation :

$$(M^+)_i \cdot (A^-)_i = (M^+)_0 \cdot (A^-)_0$$

(i : phase interne = Echangeur. 0 : phase externe = Solution)

De l'étude théorique des principaux équilibres possibles on a tiré des "séquences" d'ions exprimant un certain ordre d'"Affinité".

Pour la grande majorité des sols l'ordre préférentiel des cations les uns vis - à - vis des autres est :



N.B. - D'une façon générale les ions divalents sont plus énergiquement fixés que les monovalents, mais l'importance du Rayon ionique (à l'état hydraté) entre aussi en ligne de compte et les petits ions sont en général plus énergiquement fixés que les gros (ex. : Ion  $H^+$ ).

- Les capacités d'Echanges cationiques des principaux constituants des sols sont les suivantes :

Argiles Type Montmorillonite = 60 à 100 m.eq/100 gr.

" " Illite et Hydro-mica = 15 à 30 m.eq/100 gr.

" " Kaolinite et Halloysite = 2 à 5 m.eq/100 gr.

" " Hallophane = 60 à 100 (et plus) m.eq/100 gr.

Fraction ligno-humique de la matière organique = 350 à 400 m.eq/100gr.

Il est remarquable que certaines "fractions granulométriques" du sol, telles que les limons fins (2 à  $20\mu$ ) et aussi les limons grossiers (20 à  $50\mu$ ) présentent encore un certain pouvoir d'Echange (mais peut-être s'agit-il plus d'une capacité d'adsorption).

- Puisque la Réaction d'Echange d'ions est une réaction d'Equilibre (voir plus haut), il est bien évident, lorsque l'on veut que cette réaction soit complète, qu'il faut :

soit : a) que la masse d'ions en solution (déplaceurs) soit "infiniment" grande par rapport à celle des ions fixés (à déplacer).

- b) que, la masse des ions déplaceurs étant "modérée" l'équilibre soit renouvelé avec, chaque fois de la solution échangeuse fraîche.

Technologiquement cette deuxième solution est préférable car elle évite l'emploi de solutions déplaceuses trop concentrées ou en trop grandes quantités, et elle trouve son maximum d'efficacité dans la technique par percolation qui réalise une infinité de "micro-équilibres".

- Le sol étant un milieu hétérogène et poreux, il sera préférable, dans la mesure du possible, d'effectuer la percolation "per ascensum", avec imbibition lente du moins au début, afin de bien mouiller toutes les particules du sol et de chasser l'air de tous les pores .

- Lorsque des expériences devront être conduites en série, le technicien inclura dans sa série un échantillon de sol témoin, déjà bien connu, afin de s'assurer que les phénomènes mis en œuvre se sont produits de façon satisfaisante.

- La détermination des quantités de cations fixés par un sol sous forme échangeable et de la quantité de cations qu'un sol est susceptible de fixer (capacité d'Echange) conduit à des résultats numériques que l'on exprime généralement en milli-équivalents (gramme) pour 100 gr de produit (sol, argile, etc...).

Le milli-équivalent est la millième partie de l'Equivalent-gramme, lequel est le poids atomique divisé par la valence :

Ex.

Elément	Poids atomique	Valence	Poids du Milli-Equivalent (m.eq) en mg	
			exprimé en Métal	exprimé en Oxyde
H	1.008	1	1.008 (1)	9 (H <sub>2</sub> O)
Na	22.997	1	22.997 (23)	31 (Na <sub>2</sub> O)
K	39.100	1	39.100	47,1 (K <sub>2</sub> O)
Ca	40.080	2	20.040 (20)	28 (CaO)
Mg	24.320	2	12.16	20,16 (MgO)

## II - CATIONS ÉCHANGEABLES

Conditions générales : le déplacement des Cations du sol sera réalisé avec une solution approximativement normale (ou plutôt Molaire) et neutre d'Acétate d'Ammonium dans l'eau.

L'ion ammonium a été choisi du fait de son efficacité moyenne, de la facilité avec laquelle l'analyste peut s'en débarrasser ultérieurement si besoin est (eau régale - sublimation par chauffage), des faibles proportions existant normalement dans le sol, et de son pouvoir tampon (acide faible).

Son emploi sous forme d'acétate permet de renforcer cet effet tampon (sel d'Acide et de Base faibles).

N.B. - Il est remarquable que l'acétate d'ammonium, a, en solution un pH de 7,0 exactement, en effet :

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{pK}_A = 4,8 \\ \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{pK}_A = 9,2 \\ \text{et pH du sel} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} \quad (\text{pH d'un tampon}) \end{array}$$

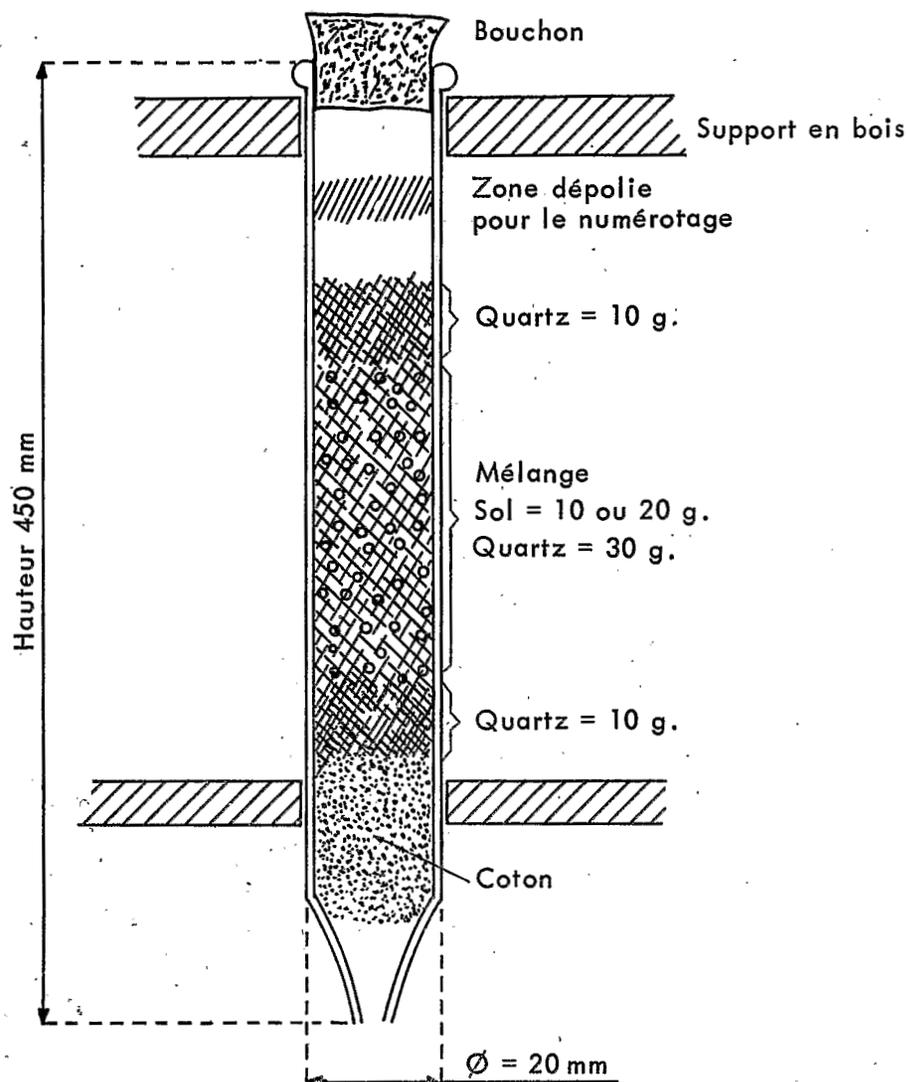
- L'emploi de solutions échangeuses à pH 7,0 est évidemment un peu arbitraire mais tout autre pH le serait autant. L'idéal serait de régler le pH de la solution à celui du sol mais ceci poserait des problèmes techniques délicats. Il faut noter en effet que si la désorption des cations en est assez indépendante, la capacité d'échange varie, elle, en fonction du pH (colloïdes du sol = "Acides faibles")

- Selon la richesse supposée du sol on opérera sur 10 ou 20 gr.

### A Cas des Sols courants non calcaires

#### 1 - EXTRACTION

### a) Préparation de la colonne



- La prise de sol (10 ou 20 gr) fin (Passé à la Passoire Module 33, Norme AFNOR NF.XII.501) est mélangée à la spatule, sur une feuille de cellophane épaisse, à 30 gr de quartz broyé (calibré à 1 mm environ, lavé préalablement à l'Acide nitrique et rincé à l'eau distillée = voir annexe 1).
- Le mélange intime sol-quartz est introduit par petites fractions (pour éviter tout classement) dans la colonne déjà obturée en bas (sur 3 cm de hauteur environ) par un tampon de coton hydrophile (qualité chirurgicale) moyennement tassé et lui-même surmonté d'une couche de

- quartz (10 gr).
- Entre chaque addition de mélange sol-quartz on fait tourner la colonne maintenue inclinée autour de son axe longitudinal (rotation), ceci afin d'améliorer encore le mélange.
  - lorsque tout le mélange a été introduit dans la colonne, celui-ci est recouvert avec 10 gr de quartz.
  - La colonne est alors placée verticalement sur un support (bâti en bois = schéma, ou potence à pinces) et fermée par un bouchon de taille appropriée (caoutchouc, plastique ou liège) à son orifice supérieur.

### **b) Percolation**

- Placer une fiole jaugée de 150 ml sous la colonne (la pointe de cette dernière étant engagée dans le goulot de la fiole).
- Déboucher la colonne et verser lentement de la solution d'Acétate d'Ammonium pour imbiber le mélange sol-quartz.
- Laisser ainsi une dizaine de minutes pour assurer une bonne pénétration dans tous les pores du sol, puis ajouter encore de la solution d'acétate d'ammonium jusqu'à ce que quelques gouttes commencent à couler dans la fiole.
- Attendre encore quelques minutes. Remplir la colonne jusqu'à 2 ou 3 cm au dessus du niveau de la couche supérieure de quartz et boucher la colonne avec son bouchon.
- Sitôt compensée la légère pression due à l'enfoncement du bouchon, l'écoulement s'arrête. Maintenir ainsi une heure.
- Déboucher et laisser écouler complètement.
- Emplir à nouveau à 2-3 cm au dessus du quartz et boucher.
- Après encore une heure, déboucher et laisser s'écouler.
- A partir de ce moment percoler par petites fractions de 20 ml environ en laissant essorer entre chaque addition et s'arrêter lorsque la fiole est pleine jusqu'au trait de jauge (la percolation doit durer en tout environ 3 heures).
- Retirer la fiole, la boucher, et l'agiter énergiquement pour assurer l'homogénéisation de son contenu.

(On peut prévoir un système de percolation automatique, à condition qu'il soit très régulier et dure environ trois heures).

.....

#### **α - matériel :**

##### **1) Préparation de la colonne**

- balance au mmgr (trébuchet) ou au 1/10 de mmgr
- main en nickel, spatules, pinceau
- bécher de 50 ml F.B. pour recevoir l'échantillon

- éprouvette graduée jaugée à 3 traits pour la mesure du quartz (0-10 gr, 10-40 gr et 40-50 gr)
- feuille de cellophane épaisse ou de Kodatrace, pour préparer le mélange sol-quartz, à la spatule.
- colonne à percoler en verre épais (Pyrex) (voir schéma).
- bouchon en caoutchouc, liège ou plastique de taille appropriée.
- baguette de verre ( $\varnothing$  8 mm environ) à bout aplati pour pousser le coton.
- support pour colonnes (bâti en bois ou potences avec pinces).

## 2) Percolation

- fiole jaugée de 150 ml avec bouchon
- réservoir de préparation et de stockage de la solution d'acétate d'ammonium
- tuyauterie et robinetterie, ou récipient intermédiaire, pour la distribution de la solution
- pHmètre réglé à 7,0 pour l'ajustage du pH de la solution.

## $\beta$ - produits :

### 1) Préparation de la colonne

- coton hydrophile, qualité chirurgicale
- quartz pur lavé à l'acide nitrique et abondamment rincé à l'eau distillée (voir annexe 1).

### 2) Percolation

Solution d'Acétate d'Ammonium  $\neq$  M, pH 7,0

Pour 1 litre de solution :

- dans environ 700 ml d'eau distillée
- ajouter 57,5 ml d'Acide Acétique cristallisable P.A.
- mélanger
- ajouter 71,5 ml d'Ammoniaque P.A. dé = 0,90  
ou 91 ml d'Ammoniaque P.A. dé = 0,92
- mélanger
- compléter à 1 litre avec de l'eau distillée
- ajuster à pH 7,0, sous pHmètre préalablement réglé à cette valeur (tampon frais), en ajoutant soit de l'acide acétique, soit de l'ammoniaque dilués au 1/2 environ.

N.B. : \* la solution peut également être confectionnée à l'aide de l'Acétate d'Ammonium cristallisé P.A. = 77,1 gr/litre. L'inconvénient du sel est d'être hygroscopique ce qui entraîne une incertitude sur le poids réel, mais ce n'est pas grave, la concentration de la solution n'ayant pas besoin d'être absolument M exacte.

\*\* à défaut de pH mètre on peut ajuster le pH en testant de petits échantillons de solution, en tube à essai, au moyen du Bleu de Bromothymol (comparaison avec un témoin = tampon pH 7,0 et colorant). A pH 7,0 le Bleu de Bromothymol est vert. Il est jaune verdâtre à pH 6,5 et bleu verdâtre dès pH 7,3.

## 2 - DOSAGES

### a) Spectrophotométrie de flamme

- Une aliquote des 150 ml de l'extrait (environ 60 ml) est mise en réserve dans une petite fiole en Polyéthylène en vue des dosages de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  par spectrophotométrie de flamme. Si ces dosages doivent s'effectuer après plusieurs jours seulement, la solution réservée à cet usage devra être conservée en chambre froide (frigorifère) pour éviter que ne s'y développent des moisissures.

#### Principes généraux de la spectrophotométrie de flamme

Une solution est pulvérisée dans un mélange de comburant (air ou oxygène) et de combustible (acétylène, hydrogène, butane, etc...) gazeux. Les éléments contenus dans cette solution sont excités et émettent un rayonnement dans certaines bandes, qui leur sont caractéristiques, du spectre visible ou invisible. Certaines de ces bandes, ou plutôt de ces raies, convenablement isolées par des systèmes monochromateurs (filtres, prismes ou réseaux) sont reçues sur des cellules photoélectriques. Le courant émis par la cellule est reçu par un galvanomètre dont on lit alors la déviation.

Les éléments alcalins et alcalino-terreux, faciles à exciter, peuvent ainsi être déterminés avec une précision égale à celle des méthodes chimiques.

Les déterminations sont faites par comparaison des résultats obtenus avec les solutions "inconnues" et de ceux obtenus avec des gammes de solutions-étalon préparées en milieu identique.

Mais la présence de certains éléments gêne ou perturbe l'émission des autres. On dit qu'il y a interférence d'un élément sur l'autre ; soit que les raies des éléments étant très proches les systèmes sélecteurs sont insuffisants pour bien isoler la raie particulière de l'élément "intéressant" soit même que dans la flamme la présence d'un élément empêche une émission convenable de l'autre.

Il y a lieu de prévoir ce phénomène et de préparer des gammes étalon contenant, en plus de l'élément intéressant, des quantités variables de l'élément perturbateur.

En matière d'extraits de sols il faut se souvenir que :

- $\text{Ca}^{++}$  interfère sur  $\text{Na}^+$
- $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{=}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ , interfèrent sur  $\text{Ca}^{++}$
- $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  interfèrent sur  $\text{Mg}^{++}$

D'une façon générale les Anions sont plus ou moins gênants et les gammes étalon doivent être réalisées avec les mêmes anions que ceux des solutions d'extraction.

Pour la commodité d'emploi il sera utile que les gammes étalon représentent des concentrations directement exprimées en m.eq de cation/100 gr de sol.

Dans la majorité des cas il faudra prévoir des gammes étalon variant de

... 0 à 10 m.eq/100 gr pour  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$

... 0 à 2 m.eq/100 gr pour  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$

Pour les teneurs supérieures aux maxima on fera des dilutions...

Les gammes d'interférence seront calculées pour représenter :

... des concentrations en Na de 0 à 1 fois la quantité de  $\text{Ca}^{++}$  ou de  $\text{Mg}^{++}$ ,

... des concentrations de Ca de 1 à 20 ou 30 fois la quantité de Na<sup>+</sup>.

- Il serait évidemment idéal de travailler sur des solutions le plus possible épurées : destruction de l'Acétate d'Ammonium et de la matière humique qui passe en solution, élimination des métaux lourds ( $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{Al}^{+++}$  principalement) et des anions ( $\text{PO}_4^{\equiv}$ , et surtout  $\text{SiO}_2$ ). Mais ces opérations alourdiraient trop l'analyse.

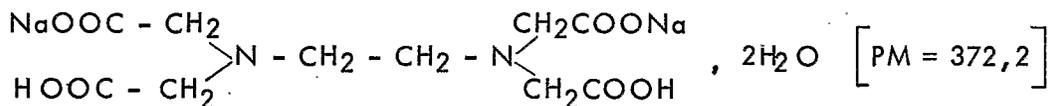
- Enfin un "blanc" doit être effectué (solution d'Acétate d'Ammonium ayant percolé le quartz seul) pour chaque série. Il constituera, soit le zéro de chaque détermination, soit le facteur général à retrancher de tous les résultats obtenus.

## b) Complexométrie (ou Chélatométrie)

### Principes généraux

La complexométrie est basée sur l'utilisation d'un réactif qui élimine littéralement certains ions (alcalino-terreux et métaux de valence supérieure à 2) de la solution en les bloquant dans un complexe non ionisé. La disparition des ions considérés est constatée par le virage d'un indicateur d'ions, qui donne lui-même avec ces ions un complexe coloré dont le produit de stabilité est inférieur à celui du complexe créé entre le complexon et ces ions (un complexe coloré moins stable que celui qu'ils forment avec le complexon).

Le complexon le plus utilisé (Complexon III) est le sel disodique de l'Acide Ethylène-diamine-tétra-acétique (E.D.T.A.)



Les deux acidités déjà neutralisées sont fortes, des deux restantes, l'une est faible et l'autre très faible, le réactif est donc un acide faible ce qui explique que les complexes avec les alcalino-terreux ne sont vraiment très stables qu'aux pH élevés

( $\text{pK}_4 = 2,0$  ;  $\text{pK}_3 = 2,7$  ;  $\text{pK}_2 = 6,2$  et  $\text{pK}_1 = 10,1$  - à  $20^\circ\text{C}$  et avec  $\text{I.} = 0$ )

Deux conditions sont donc essentielles pour la réalisation de bons dosages complexométriques :

- 1 - une bonne fixation du pH au moyen de tampons appropriés
- 2 - l'usage d'un indicateur métallochromique adéquat.

On peut en ajouter une troisième applicable aux mélanges complexes :

- 3 - utilisation d'agents complexants puissants capables de bloquer des ions gênants qui, sans cela, participeraient à la réaction de complexion (Triéthanolamine - ions CN).

- La solution de complexon devra être étalonnée sur une solution de  $\text{Ca}^{2+}$  ; en effet il est assez difficile de bien déshydrater le sel ( $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2\text{H}_2$ ) et la préparation "directe" risque souvent de conduire à une solution de titre incertain.

#### b1 Dosage de $\text{Ca}^{++}$ seul

Le dosage s'effectue sur 10 ml de l'Extrait [II. A 1 b]

- l'Aliquote (10 ml), prélevée avec une pipette de précision, est introduite dans un Erlenmeyer de 250-300 ml, ou dans une fiole cylindro-conique, ou un bécher FB de même capacité.
- la prise est diluée jusqu'à 50 ml environ au moyen d'eau distillée.
- ajouter 1 ml de cyanure de potassium à 1 % pour complexer les métaux lourds ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc...) éventuellement présents.
- ajouter 10 ml de NaOH 2N afin d'amener le pH à 12,0 ; ce que l'on vérifie (au moins 1 fois pour 10 dosages d'une même série) au moyen de papier pH universel en rouleaux.
- ajouter 4 gouttes de solution de calcéine.
- titrer avec EDTA N/50, lentement, surtout vers la fin, jusqu'à apparition d'une coloration vieux rose qui coïncide avec la disparition, presque totale, de la fluorescence verte (absinthe) au moins dans la frange supérieure du liquide.

NB.: il s'agit ici d'une perception de virage dans laquelle l'équation personnelle de l'opérateur constitue un facteur déterminant. Préalablement à chaque série de déterminations, l'opérateur, à moins d'être particulièrement habitué à ce dosage, s'entraînera à l'observation du gradient de couleurs, en effectuant des déterminations "à blanc", c'est-à-dire en opérant sur une solution pure de  $\text{Ca}^{++}$ , dont il s'efforcera de retrouver le titre. Le point final pourra être trouvé par comparaison avec la teinte obtenue lors du précédent dosage (correction ou imitation).

De même les conditions de vision du virage seront différentes selon chaque opérateur : l'un l'observera par transparence, ou par réflexion sur la surface du liquide, ou par réflexion-transparence avec un écran blanc ou noir, etc... Il s'agit là d'un problème typique d'équation personnelle et la règle d'or en cette matière est d'opérer toujours comparativement.

b2 Dosage de la Somme  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$

Si la calcéine est suffisamment spécifique pour permettre un dosage sélectif des ions  $\text{Ca}^{++}$ , il n'en est pas de même en ce qui concerne les ions  $\text{Mg}^{++}$ . On se contente donc d'effectuer cette détermination par différence en opérant en deux temps :

- 1 - Dosage de  $\text{Ca}^{++}$  seul (voir plus haut = b1)
- 2 - Dosage de la somme  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$  au moyen d'un autre indicateur métallochromique moins sélectif mais d'usage plus général, surtout à pH 10,0 (ions  $\text{Mg}^{++}$  ne précipitant plus à l'état de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme c'est le cas à pH 12,0).

- Opérer encore sur 10/150 de la solution d'extraction (10 ml avec pipette précision)
- Diluer à 50 ml environ au moyen de 40 ml d'eau distillée
- Ajouter :
  - 2 ml de Cyanure de potassium à 1 %
  - 10 ml de tampon  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4$  pour ajuster à pH 10,0 (vérifier éventuellement au papier pH universel)
  - 1 pincée d'indicateur = Noir Eriochrome T.
- Titrer lentement avec EDTA N/50 jusqu'à apparition de la "coloration bleu franc"

N.B. = Les mêmes considérations vues au chapitre b1 restent valables. Si l'on opère avec "peu" de colorant le gradient de teinte est :

Rouge + franc  $\longrightarrow$  Incolore + gris bleuté (acier)  $\longrightarrow$  Bleu délavé (virage)

Avec "plus" de colorant on a :

Rouge lié de vin assez net  $\longrightarrow$  Gris bleuté  $\longrightarrow$  Bleu assez franc (virage).

Il peut être nécessaire de rajouter du colorant en cours de dosage (ex. : solutions teintées par des matières humiques, cas imprévisibles ....)

.....

$\alpha$  - Matériel pour

- b1 - Pipette 1 ou 2 traits de 10 ml (Précision)  
- Fiole cylindro-conique, ou Erlenmeyer, ou Bécher FB de 250-300 ml  
- Eprouvette 50 ml "soulignée" à 40 ml  
- Récipient d'eau distillée (ex. : Bécher 800 ml)  
- Pipette bâton ou à réservoir en bas, de 1 ml. (Il sera prudent que cette pipette soit munie d'une poire en caoutchouc pour effectuer l'aspiration de la solution de cyanure. Intoxication de l'opérateur)  
- Pipette bâton ou éprouvette de 10 ml pour l'addition de NaOH 2N  
- Flacon à colorant avec compte-goutte  
- Burette précision de 25 ou 50 ml, ou, mieux, burette "Metrohm" à piston  
- Agitateur électro-magnétique et barreaux aimantés à enrobage Polyvinyle ou Téflon
- b2 - Pipette 10 ml (voir b1)  
- Fiole cylindro-conique 250 ml (voir b1)  
- Eprouvette jaugée à 40 ml (voir b1)  
- Réservoir d'eau distillée (voir b1)  
- Pipette bâton ou à réservoir en bas de 2 ml (même recommandation qu'en b1)  
- Pipette bâton, ou éprouvette, ou distributeur automatique Heron-Commartin, de 10 ml pour les répartitions du tampon.  
- Spatule ou mesure étalonnée pour l'addition de la "Pincée" de colorant  
- Burette, agitateur, barreaux aimantés (voir b1)

$\beta$  - Réactifs pour

- b1 - Eau distillée ou bi-échangée  
- Solution de cyanure de potassium à 10 gr/litre dans l'eau  
- Solution de NaOH 2N : 80 gr de NaOH en pastilles par litre (décarbonater sur entonnoir par l'eau bouillante. Dissoudre dans H<sub>2</sub>O distillée bouillie. Stocker en fiole plastique à bouchon étanche. Eviter la carbonatation par exposition à l'air).  
- Calcéine en solution alcaline :  
    { Calcéine en poudre (P.A.) = 0,2 gr  
    { Thymolphtaléine en poudre (P.A.) = 0,1 gr  
    { NaOH N/10 = 100 ml  
(Ne pas utiliser la solution au delà de 3 semaines après préparation).

- Solution titrée (contrôlée) d'EDTA N/50 (ou M/100)
  - EDTA Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (complexon III) séché à 80°C et conservé en dessiccateur = 3,722 gr
  - H<sub>2</sub>O distillée = QS p. 1 litre (fiole jaugée)
  - Stocker en fiole plastique (agressivité vis-à-vis du verre).
  - ... contrôler, comme en b1, sur une ....
- Solution étalon de Ca<sup>++</sup> M/50 (ou N/25)
  - Peser 2,0018 gr de CO<sub>3</sub>Ca P.A précipité, préalablement séché à 105°C et conservé en dessiccateur
  - Les introduire directement dans une fiole jaugée de 1 l (au moyen d'un entonnoir et d'un jet de pissette)
  - Les dissoudre par 20 ml environ d'HCl au 1/2 (P.A)
  - Ajuster à 1 litre avec H<sub>2</sub>O distillée
  - 1 ml de cette solution contient 0,8016 mg de Ca<sup>++</sup> et équivaut à 2 ml de complexon III N/50 (ou M/100)
- b2 - Eau distillée, cyanure K (voir à b1)
- Tampon pH 10,0 (pour 1 litre)
  - chlorure d'ammonium P.A. = 67,5 gr
  - H<sub>2</sub>O distillée = 200 ml
  - dissoudre
  - ajouter 370 ml de la solution commerciale d'ammoniaque P.A. (dé 0,92)
  - compléter à 1 litre avec H<sub>2</sub>O distillée
  - stocker en récipient plastique
- Colorant = Noir Eriochrome T
  - Mélange intime, à sec, de
    - 1 gr de Noir Eriochrome T (Produit commercial P.A.)
    - 50 gr de ClNa pulvérisé très fin
  - NB : on peut aussi utiliser la solution alcoolique à 0,2 % préparée au moment de l'emploi ou mieux la solution de 0,2 gr de Noir Eriochrome T dans le mélange de 15 ml de Triéthanolamine PA et de 5 ml d'Éthanol absolu PA. De toutes façons ces deux solutions sont aussi plus ou moins instables.
- Solution titrée et contrôlée de EDTA Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.N/50 (voir β b1)

### c) Méthodes chimiques

Ces méthodes longtemps pratiquées ne sont plus guère utilisées par les laboratoires équipés au point de vue photométrie de flamme. Il est courant que Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> soient dosés avec de petits photomètres très simples et cependant suffisants. Ca<sup>++</sup> et Mg<sup>++</sup> sont alors déterminés par complexométrie ou même par colorimétrie (Mg<sup>++</sup>).

Cependant on utilise encore les méthodes chimiques, surtout pour  $\text{Ca}^{++}$ , sinon pour le doser, du moins pour l'éliminer lorsqu'il est trop abondant dans les extraits (sols très riches, calcaires = voir plus loin) et qu'il est alors susceptible d'interférer sur la détermination d'autres cations.

Enfin il est toujours possible que lors d'études particulières, un chercheur soit amené à utiliser une méthode de référence : on utilise alors la méthode chimique qui, quoique longue, permet un travail rigoureux.

#### c1 Elimination et dosage de $\text{Ca}^{++}$

##### Précipitation.

- Une aliquote, ou, plus souvent la totalité de la solution, est amenée à sec dans un bécher de 400 ml FB.
- Les sels ammoniacaux sont volatilisés par chauffage sur plaque, ce qui a aussi l'avantage de fritter les traces de silice.
- La matière organique est détruite, à douce température, avec 1 ou 2 ml d'eau oxygénée PA (Electro) et le bécher est ramené à sec.
- Le résidu salin est repris par 20 ml d'HCl PA dilué au 1/2.
- La solution est filtrée sur filtre plat sans cendres de  $\varnothing = 9\text{cm}$  (paquet bleu = filtration lente). Le bécher et le filtre sont rincés avec 4 fractions de chacune 20 ml d'HCl PA dilué au 1/10 et chaud.
- Le filtrat, recueilli dans un bécher de 400 ml est concentré à 50 ml environ (plaque chauffante).
- Après addition d'une quantité variable (selon la richesse supposée en  $\text{Ca}^{++}$ ) d'oxalate d'ammonium en solution aqueuse saturée ( $\neq 4\%$ ) (en général on commence avec 10 ml) et de quelques gouttes de rouge de méthyle, le contenu du bécher est chauffé à  $70-80^\circ$ .
- L'oxalate de Ca est précipité par neutralisation progressive du milieu (jusqu'à teinte saumon orangé) au moyen d'ammoniaque PA  $\neq 6\text{N}$  (1/2)
- Le contenu du bécher est alors bouilli quelques secondes puis laissé à décanter pendant 4 heures à froid
- Tandis que le contenu du bécher est encore chaud et alors que l'oxalate de  $\text{Ca}^{++}$  est déjà bien décanté, on détermine si la quantité d'oxalate d'ammonium saturé ajoutée au début était suffisante en en faisant couler lentement 1/2 ml environ le long de la paroi interne du bécher. A l'endroit où les solutions se mélangent un louche d'Oxalate de calcium se produit si la quantité initiale d'ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$  était insuffisante. Un opérateur averti en préjugera d'ailleurs facilement au vu de l'importance du précipité (Au cas où la quantité d'oxalate d'ammonium serait insuffisante, il faudrait reprendre la précipitation avec plus de réactif et après réacidification du milieu).

### Filtration

- Après les 4 heures de repos le précipité sera filtré soit sur filtre plat sans cendres ( $\varnothing$  9 cm - filtration lente), soit ce qui est mieux sur creuset filtrant G4 (vide faible)
- Le filtrat est recueilli dans un bécher de 600 ml F.H
- Laver d'abord avec  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$  0,4% (solution concentrée diluée 10 fois) jusqu'à élimination des ions  $\text{Cl}^-$ , puis par  $\text{NH}_4\text{OH}$  1/20 saturé d'oxalate de calcium (2 lavages)
- Le filtrat est mis de côté en vue de la détermination de  $\text{Mg}^{++}$  et éventuellement  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$

### Dosage

- Redissoudre le précipité soit par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  4 N chaud ( $80^\circ\text{C}$  environ, soit, ce qui est mieux, par  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 N (1/2) (100 ml environ). Si l'on a fait la filtration sur creuset filtrant, celui-ci est simplement couché dans le récipient (bécher ou Erlen à gros goulot) où sera effectué le dosage. Si le précipité a été filtré sur papier le filtre sera d'abord crevé, le précipité entraîné, par écoulement dans le bécher de dosage puis, en fin de dosage, le filtre sera alternativement trempé dans le bécher puis collé à la paroi pendant les additions de permanganate.
  - De toutes façons le produit de redissolution du précipité sera chauffé à  $60-70^\circ$  et la titration s'effectuera au moyen de  $\text{MnO}_4\text{K}$  en général N/10 (plus dilué s'il y a peu de  $\text{Ca}^{++}$ )
  - Le virage est considéré comme acquis lorsque la coloration rose "tient" au moins une minute.
  - 1 ml de  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/10 = 2,004 mg de  $\text{Ca}^{++}$
  - 1 ml de " " = 0,1 m.eq de  $\text{Ca}^{++}$
- NB : l'utilisation de  $\text{ClO}_4\text{H}$  pour la redissolution de précipité de  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$  est avantageuse parce que  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ca}$  est soluble tandis que  $\text{SO}_4\text{Ca}$  l'est peu et que du sulfate de Ca risque d'emprisonner de l'oxalate en précipitant. et de le "masquer" ainsi au dosage.

c2 Dosage de  $\text{Mg}^{++}$  (précipitation sous forme de phosphate ammoniac-magnésien - redissolution de celui-ci et précipitation du Phospho-Molybdate d'ammonium - Titration par NaOH)

### Préparation

- Le filtrat dont  $\text{Ca}^{++}$  a été éliminé est amené à sec ou presque sur plaque chauffante (attention aux projections de sels ammoniacaux)
- Les sels ammoniacaux sont détruits (ainsi que  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ ) par attaques successives à l'eau régale (2/3 HCl - 1/3  $\text{NO}_3\text{H}$ . 10 ml. chaque fois) et venue à sec).

- Lorsque tous les sels ammoniacaux sont détruits, le résidu salin est repris par 10 ml d'HCl P.A 1/5.  
Si l'on veut déterminer  $Mg^{++}$ ,  $K^+$  et  $Na^+$  cette solution sera amenée à 50 ml en fiole jaugée et répartie :
  - 20 ml pour le dosage  $Mg^{++}$  (bêcher de 250 ml F.B)
  - 20 ml pour le dosage  $K^+$  (capsule silice de 50-100 ml)
  - 10 ml pour le dosage  $Na^+$  (bêcher de 50 ml)
 Si l'on veut déterminer  $Mg^{++}$  seulement la solution sera transvasée dans un bêcher de 250 ml FB, avec le minimum d'eau de rinçage.
- Ajouter 5 ml de la solution de phosphate diammonique à 5 %
- Porter à début d'ébullition.
- Ajouter quelques gouttes de Phénolphtaléine, puis de l'ammoniaque PA  $\approx$  6 N (1/2) goutte à goutte, en agitant sans cesse avec un agitateur en verre (ne pas avoir peur de frotter les parois ce qui favorise la formation des micro-cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien) et s'arrêter au virage au rose.
- Laisser un peu refroidir, ajouter d'un coup 5 ml d'ammoniaque concentrée PA (dé = 0,90 ou 0,92) couvrir d'un verre de montre et abandonner une nuit ou 4 heures au moins.
- Filtrer sur filtre plat sans cendre ( $\varnothing$  90 - filtration lente) et rincer le bêcher et le filtre par  $NH_4OH$  PA diluée (1/20) jusqu'à disparition des ions  $Cl^-$  ou  $PO_4^{=}$
- Eliminer le filtrat et placer le bêcher ayant servi à la précipitation sous l'entonnoir.

#### Redissolution

- Redissoudre le précipité sur filtre par 50 ml  $NO_3H$  PA au tiers et rincer par 20 ml d'eau distillée (en 2 ou 3 fois) en recueillant le tout dans le bêcher de la précipitation.
- Jeter le filtre.
- Au contenu du bêcher, ajouter 15 ml  $NO_3H$  PA concentré et 15 ml d'ammoniaque concentrée PA.
- Amener à début d'ébullition.
- "Homogénéiser" la température du bêcher et de son contenu en l'agitant par rotation (ceci a surtout pour but d'éviter les surchauffes des parois).

#### Précipitation

- Précipiter les ions  $PO_4^{=}$  en versant goutte à goutte (burette) la solution de molybdate d'ammonium (15 ml) tandis que le contenu du bêcher est maintenu en agitation par rotation. (Eviter de faire couler du molybdate sur les parois du bêcher, il risquerait de se former de l'acide molybdique insoluble).
- Agiter encore une minute et laisser reposer une heure (plus si le précipité est faible).

- Filtrer en décantant sur filtre plat sans cendre ( $\varnothing$  70. Filtration lente ou filtre durci) ou sur filtre de Maume.
- Laver dans le bécher et sur filtre par  $\text{NO}_3$  ( $\text{NH}_4$ ) 5 % contenant du bleu de bromophénol jusqu'à virage du filtrat à la couleur du réactif (bleu violacé) puis deux fois par  $\text{NO}_3\text{Na}$  5 % et enfin par quelques ml d'eau distillée (bien laisser égoutter en chaque lavage (le précipité adhérent aux parois du bécher sera détaché avec un agitateur à embout de caoutchouc et entraîné sur filtre au cours des lavages).
- Eliminer le filtrat

#### Dosage

- Placer le filtre dans un Erlenmeyer de 250 ml.
- Ajouter la quantité de  $\text{NaOH}$  N/5 nécessaire pour redissoudre la totalité du précipité (généralement 20 ml) et 5 ml de formol neutralisé contenant 0,015 gr de phénolphaléine pour 100 ml (autant de fois 5 ml de formol qu'il y a de fois 20 ml de  $\text{NaOH}$  N/5).

N.B : le formol est neutralisé extemporanément par  $\text{NaOH}$  N/5 jusqu'à teinte rose juste visible persistante.

- Après dissolution complète du précipité (Erlen bouché), titrer l'excès de soude par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10.
- Dans ces conditions :  

$$1 \text{ ml } \text{NaOH} \text{ N}/10 \text{ "vraie"} = 0,0935 \text{ mg de } \text{Mg}^{++}$$

$$= 0,00769 \text{ m. eq de } \text{Mg}^{++}$$

#### c3 Dosages de $\text{K}^+$ et $\text{Na}^+$ (consulter les ouvrages spécialisés de chimie analytique)

- x Le dosage de  $\text{K}^+$  s'effectue, après élimination rigoureuse des ions  $\text{NH}_4^+$  par précipitation sous forme de cobaltinitrite mixte de  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  en milieu légèrement acétique. Le dosage peut se faire soit par manganimétrie (oxydation de  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NO}_3^-$ ), soit par colorimétrie des ions  $\text{NO}_2^-$  (Griess) soit par colorimétrie de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , soit par distillation de  $\text{NH}_3$  provenant de la réduction de  $\text{NO}_2^-$  par l'alliage Dewarda. La précipitation sous forme de perchlorate est inadéquate avec les faibles quantités de  $\text{K}^+$  généralement trouvées dans les sols. La méthode au tétraphénylborure, très récente, serait sans doute la meilleure.
- xx Le dosage de  $\text{Na}^{++}$  (très délicat) se fait par précipitation sous forme d'acétate triple d'Uranyle, de magnésium (ou de zinc) et de sodium, en milieu hydroalcoolique légèrement acétique. On détermine soit par gravimétrie du précipité (filtration sur creuset filtrant  $\text{G}_4$ ); soit par colorimétrie (ions uranyle) soit par oxydo-réduction (ions uranyles).

La méthode par précipitation du pyroantimoniate est peu connue, et est également délicate.

.....  
 $\alpha$  - Matériel pour chapitre c1

- Pipette 50 ou 100 ml précision pour prélèvement éventuel d'une aliquote.
- 2 béchers 400 ml FB avec verres de montre ad-hoc.
- Plaque chauffante (ou bain de sable) pouvant donner au moins 250°C en surface.
- Jeu de pipettes bâton (2 ml, 5 cm, 10 ml, 20/25 ml) et d'éprouvettes (5, 10, 25, 50 ml).
- Entonnoir longue tige,  $\varnothing$  55 ou 65 mm.
- Pissettes pour réactifs de lavage (500 et 1000 ml).
- Flacon compte-gouttes pour colorant (rouge de méthyle).
- Trépied, toile métallique et brûleur à gaz.
- Bécher 600 ml F.H avec V.d.M. ad-hoc.
- Entonnoir longue tige,  $\varnothing$  65-70 mm
- ou Fiole à vide 500 ml - couronne caoutchouc, tulipe et creuset filtrant porosité 4 (4.842.24 ou 4.842.34)
- Bécher de 100 ml pour prise de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  4 N ou  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 N
- Bécher 400 ml FB (pour titration) ou fiole Erlenmeyer 500 ml gros goulot.
- Burette précision 25 ou 50 ml au 1/10 (ou burette Metrohm).
- Agitateur magnétique avec barreaux aimantés.
- Agitateur en verre (baguette) (assortiment).

$\beta$  - Produits pour chapitre c1

- Eau oxygénée PA ("Electro" = marque Prolabo)
- HCl PA dilué de 1/2 ( $\neq$  6 N)
- 2 filtres plats sans cendres,  $\varnothing$  90 mm (paquet bleu, filtration lente)
- Solution aqueuse saturée à froid d'oxalate d'ammonium ( $\neq$  4% selon T°)
  - ┌ Dans un flacon de 5 l, mettre 1 kg d'oxalate d'ammonium R.P., remplir d'eau distillée, agiter de temps en temps pour atteindre la saturation.
  - └ Remplacer la solution utilisée par de l'eau distillée lors de chaque utilisation. Remettre de l'oxalate d'ammonium cristallisé lorsque le dépôt disparaît.
  - └ Utiliser la solution décantée.
- Rouge de méthyle solution alcoolique à 0,2 gr/100 ml d'éthanol.
- Ammoniaque PA diluée à 1/2 ( $\neq$  5-6 N)
- Solution diluée de  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)$  à 0,4% (solution concentrée diluée au 1/10)
- Nitrate d'argent 1% dans  $\text{NO}_3\text{H}$  1/10 (test pour  $\text{Cl}^-$ )

- Ammoniaque PA diluée à 1/20 (0,5 N  $\neq$ ) saturée d'oxalate de calcium.
  - Précipiter de l'oxalate de calcium à partir d'une solution pure d'un sel de  $\text{Ca}^{++}$ . (Ex. 2 gr de  $\text{CaCl}_2$  PA). Le filtrer et le laver à l'eau. Le mettre en suspension dans 5 litres d'ammoniaque 1/20.
  - Filtrer la suspension et conserver le réactif ainsi obtenu dans un flacon dûment étiqueté.
- $\text{SO}_4\text{H}_2$  PA dilué à 1/9 ( $\neq$  4 N) ou  $\text{ClO}_4\text{H}$  dilué à 1/2 ( $\neq$  5 N)
- Solution titrée de  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/10.
  - Préparer selon technique donnée par tout bon manuel de chimie analytique ou à partir de titrisol.
  - Eviter l'emploi d'eau épurée sur résines pour la préparation de toute solution étalon destinée aux dosages par oxydo-réduction.

$\alpha$  - matériel pour c2

- Pipettes bâton ou à réservoir en bas de 10 ml
- Fiole jaugée de 50 ml (éventuellement)
- Pipette précision de 20 ml (éventuellement)
- Pipette précision de 10 ml (éventuellement)
- Bécher FB de 250 ml, avec verre de montre ad-hoc.
- 2 pipettes bâton de 5 ml (ou éprouvettes)
- Trépied, toile métallique et brûleur à gaz (ou réchaud électrique).
- Pissette eau distillée (verre ou plastique) de 250 ou 500 ml (bec fin)
- Flacon compte-goutte pour colorant
- Agitateurs en baguette de verre (assortiment)
- 2 entonnoirs longue tige ( $\varnothing = 65-75$  mm)
- Filtres sans cendres,  $\varnothing$  90 et 70 mm, paquet bleu (filtration lente)
- Tubes à essais (assortiment)
- Eprouvette 50 ml avec pipette bâton 5 ml
- Burette 50 ml
- Pissettes pour lavage ( $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$  5% et  $\text{NO}_3\text{Na}$  5%)
- Agitateur verre (baguette) à embout de caoutchouc.
- Vase de Berlin 500 ml pour filtrat
- Erlenmeyer de 250 ml (gros ou petit goulot) avec bouchon ad-hoc.
- Pipettes précision (20-25-50 ml) pour addition  $\text{NaOH}$  N/5.
- Pipettes bâton (5-10-20 ml) pour le formol.
- Burette précision (25 ou 50 ml) ou burette Metrohm.

$\beta$  - produits pour c2

- Eau régale = 2/3  $\text{HCl}$  PA concentré + 1/3  $\text{NO}_3\text{H}$  PA conc.. (préparer extemporanément)
- $\text{HCl}$  PA dilué 1/5 ( $\neq$  2 N)

- Phosphate d'ammonique PA : solution aqueuse à 5 %.
  - Phénolphtaléine 0,1 % dans l'éthanol
  - Ammoniaque PA diluée à 1/2 ( $\neq$  5-6 N)
  - Ammoniaque PA concentrée (produit commercial =  $\neq$  11-12 N)
  - Acide nitrique PA dilué à 1/3 ( $\neq$  4 N)
  - Acide nitrique PA concentré ( $\neq$  12-13 N) (dé 1,4)
  - Solution aqueuse de Molybdate d'ammonium, 15 %.
- Pulvériser le sel
  - Peser la quantité voulue pour préparer le volume de solution nécessaire
  - Verser dessus le volume nécessaire d'eau distillée bouillante
  - Agiter pour dissoudre
  - Ajouter quelques gouttes d'ammoniaque concentrée
  - Filter sur filtre sans cendres lent
  - Refroidir.
- Solutions de lavage : (en pissettes 1 l. dûment étiquetées)
    - x NO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>) 5 % dans l'eau
      - Ajouter 0,05 gr de bleu de bromophénol/litre
      - La solution doit être bleu-violacé sinon l'ajuster.
    - xx (NO<sub>3</sub>Na 5 % dans l'eau
      - Contrôler le pH avec bleu de bromothymol (coloration  $\pm$  vert-jaune)
  - Na OH N/5
    - NaOH en pastilles : 8 gr
    - H<sub>2</sub>O distillée : qsp 1 litre
    - Conserver en verre ordinaire
    - Etalonner par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/10, en présence de formol phtaléiné (conditions identiques à celles du dosage) avant chaque série de déterminations.
  - Formol phtaléiné
    - Formol PA du commerce (solution à 30 %) contenant 0,015 gr de phénolphtaléine. neutralisé extemporanément par NaOH N/5.
  - SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/10 titré
    - Préparer selon technique donnée par tout bon manuel de chimie analytique ou à partir de titrisol (respecter notice d'emploi.

### 3 - CALCULS (Relatifs à 2 - b1 et 2 - b2 et à 2 - c1 et 2 - c2)

#### 2 - b1 Teneur en Ca<sup>++</sup> échangeable. Complexométrie

Données : Poids de sol = 20 gr  
 Volume de solution : 150 ml  
 Aliquote : 10 ml  
 Titre du réactif : M/100  
 Témoin : quantité de quartz égale à celle des dosages  
 Dosage sur 10/150 : mêmes conditions.

- 1 ml de Complexon III M/100 (ou N/50) : 1 ml de Ca<sup>++</sup> M/100 (ou N/50)
- " " " " : 40,08/100 = 0,4008 mgr de Ca<sup>++</sup>
- " " " " : 0,4008/20,04 = 0,02 m.eq. de Ca<sup>++</sup>

Dans les conditions du Dosage (voir Données)

$1 \text{ ml Complexon III M/100} = \frac{0,02 \times 150 \times 100}{10 \cdot 20} = 1,5 \text{ m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr Sol}$ <p style="text-align: center;">si la prise est de 20 gr de sol</p>
<p style="text-align: center;">... et ...</p> $= \frac{0,02 \times 150 \times 100}{10 \cdot 10} = 3 \text{ m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol}$ <p style="text-align: center;">si la prise est de 10 gr de sol</p>

et si  $V$  = volume de Complexon III M/100 utilisé pour le dosage  
 $V'$  = " " " " " " pour le témoin

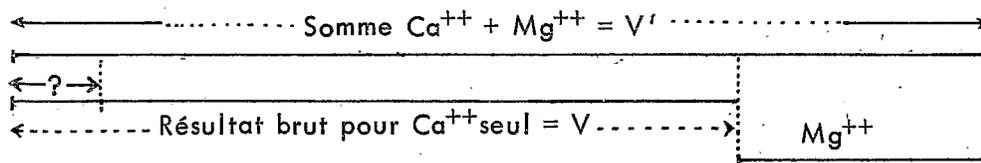
$1,5 \cdot (V - V') = \text{m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol avec prise initiale de } 20 \text{ gr}$
$3,0 \cdot (V - V') = \text{" " " " " " } 10 \text{ gr}$

### 2 - b2 Complexométrie. Teneur en Mg<sup>++</sup> échangeable

Tandis que dans le dosage complexométrique de Ca<sup>++</sup> seul, le témoin (solution ayant percolé du quartz) n'était jamais nul, il l'est toujours dans le cas du dosage de la somme Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup>.

Il semble qu'il faille incriminer ici un certain manque de sensibilité de la méthode (Colorant ?) lorsque les deux ions sont à l'état de traces seulement.

Il semble donc logique d'obtenir Mg<sup>++</sup> en soustrayant le résultat brut (témoin non déduit) du dosage de Ca<sup>++</sup> seul, de la somme trouvée pour le dosage de la somme Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup>.  
 soit graphiquement :



- Les données sont les mêmes que pour Ca<sup>++</sup> seul.
- 1 ml Complexon III M/100 (ou N/50) = 1 ml Mg<sup>++</sup> M/100 (ou N/50)
- " " " " " " = 24,32/100 = 0,2432 mgr de Mg<sup>++</sup>
- " " " " " " = 0,2432/12,16 = 0,02 m.eq. de Mg<sup>++</sup>
- Si  $V_1$  est le volume de complexon utilisé pour le dosage de la somme (Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup>) et  $V$  le volume de complexon utilisé pour le dosage de Ca<sup>++</sup> seul (résultat brut).

$$1,5 \cdot (V_1 - V) = \text{m.eq Mg}^{++}/100 \text{ gr sol avec prise initiale} = 20 \text{ gr}$$

$$3,0 \cdot (V_1 - V) = \text{"" "" "" "" ""} = 10 \text{ gr}$$

2 - c1. Manganimétrie-Teneur en Ca<sup>++</sup> échangeable

Données | 20 gr de sol  
 | 150 ml de solution  
 | Dosage sur totalité  
 | 1 ml MnO<sub>4</sub>K N/10 = 1 ml Ca<sup>++</sup> N/10 = 1/10 de m.eq. Ca<sup>++</sup>  
 | Soit V le volume en ml de MnO<sub>4</sub>K N/10 utilisé.

$$\text{Ca}^{++} \text{ échangeable en m.eq pour 100 gr de sol} = \frac{V \cdot 0,1 \cdot 100}{20} = 0,5 V$$

et si un "blanc" a été effectué et a donné un volume V' de MnO<sub>4</sub>K N/10

$$0,5 \cdot (V - V') = \text{m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol} \quad (\text{avec prise initiale} = 20 \text{ gr de sol})$$

2 - c2. Acidimétrie - Teneur en Mg<sup>++</sup> échangeable

Données | 20 gr de sol  
 | Dosage sur 20/50 de la solution débarassée de Ca<sup>++</sup>  
 | Volume de NaOH N/5 ≠ utilisée = V  
 | Volume de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/10 exact en retour = V1  
 | Volume de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/10 exact utilisé pour étalonner Vml  
 | de NaOH N/5 ≠ = V2

$$\text{Mg}^{++} \text{ échangeable en m.eq pour 100 gr de sol} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,00769 \cdot 50 \cdot 100}{20 \cdot 20} = (V_2 - V_1) \cdot 0,096125$$

(avec prise initiale de 20 gr de sol)

... et si un blanc a été effectué pour lequel

- un volume V3 de NaOH ≠ N/5 a été utilisé, correspondant à V4 ml de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/10 exact (étalonnage)
- et un volume V5 de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/10 exact a été utilisé en retour.

... alors, pour une prise initiale de 20 gr de sol,

$$0,096125 [(V_2 - V_1) - (V_4 - V_5)] = \text{m.eq Mg}^{++}/100 \text{ gr de sol}$$

## B Cas des Sols courants calcaires ( $\text{CO}_3\text{Ca} \geq 5\%$ )

### 1 - EXTRACTION

#### a) et b) Colonne et Percolation

On pratiquera de même que pour les sols non calcaires (voir A 1-) mais au lieu de percoler à 150 ml on percolera à 500 ml en recevant dans une fiole jaugée de 500 ml.

Matériel : Fiole jaugée 500 ml au lieu de 150.

(autrement voir II A 1-  $\alpha$  et  $\beta$ )

### 2 - DOSAGES

#### a) Spectrophotométrie de flamme

Du fait de la concentration élevée de  $\text{Ca}^{++}$  dans la solution il sera nécessaire, soit d'effectuer des dilutions de l'extrait, soit d'en éliminer le  $\text{Ca}^{++}$

##### a1 : Dilution

Une aliquote (ex. 50 ml) de l'extrait sera mise de côté et soumise aux déterminations spectrophotométriques. Selon les résultats obtenus on effectuera des dilutions plus ou moins importantes.

Si, cependant, les résultats paraissent aléatoires, ou si la quantité de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  dans le sol est très grande et que la disproportion entre  $\text{Ca}^{++}$  et les autres ions en solution oblige à des dilutions trop importantes, il faudra alors abandonner la spectrophotométrie directe de la solution et la reprendre sur l'extrait débarrassé de  $\text{Ca}^{++}$

##### a2 : Élimination de $\text{Ca}^{++}$ :

Travailler sur une aliquote de 250 ml (250/500)

Opérer comme il a été vu en A 2 C1.

Dans le cas des sols calcaires la valeur trouvée pour  $\text{Ca}^{++}$  n'ayant plus de signification ( $\text{Ca}^{++}$  échangeable +  $\text{Ca}^{++}$  de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  soluble dans l'acétate d'ammonium) il ne sera même pas utile d'effectuer le dosage.

Après élimination de  $\text{Ca}^{++}$  le filtrat sera épuré de ses sels ammoniacaux (eau régale) et après mise à sec, le résidu sera redissous par 1 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  conc. et volumé à 150 ml avec de la solution normale d'acétate d'ammonium puis soumis aux déterminations spectrophotométriques pour la détermination de  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Il sera bon de doser les traces de  $\text{Ca}^{++}$  restantes pour calculer l'interférence de cet élément sur  $\text{Na}^+$ .

$\text{CO}_3\text{Mg}$  accompagnant souvent  $\text{CO}_3\text{Ca}$  dans des calcaires qui ne sont apparemment pas dolomitiques, il faudra s'attendre à devoir effectuer des dilutions pour avoir un dosage correct de  $\text{Mg}^{++}$ .

Il faudra se souvenir, lors des calculs, que le "poids" de sol correspondant aux 150 ml de solution n'est plus que moitié de la normale.

## b) Complexométrie

- On s'inspirera de ce qui a été dit en A 2-b 1 et 2.
- Le dosage s'effectuera sur 10 ml de l'extrait (10/500) pour  $\text{Ca}^{++}$  seul et pour ( $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ ).

## c) Méthodes chimiques

Il vient d'être vu en B 2-a que la spectrophotométrie de flamme risquant d'être inapplicable dans le cas de solutions très riches en  $\text{Ca}^{++}$  du fait de la solubilisation plus ou moins importante de calcaire dans l'acétate d'ammonium.

C'est le cas type d'utilisation de la méthode chimique d'élimination de  $\text{Ca}^{++}$  par précipitation de l'Oxalate, qui a été vue en A 2-c1. Il est inutile d'effectuer le dosage de  $\text{Ca}^{++}$  à moins de vouloir un contrôle de la complexométrie.

Au cas où la richesse en  $\text{Mg}^{++}$  serait grande (cas des calcaires dolomitiques) la solution épurée en  $\text{Ca}^{++}$  devra être encore diluée pour que les dosages de  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  par photométrie de flamme soient possibles.

## 3 - CALCULS

(Relatifs aux dosages complexométriques : 2 - b)

Teneur en  $\text{Ca}^{++}$  : Données = Poids de sol = 20 gr (ou 10 gr)  
Volume de solution = 500 ml  
Aliquote : 10 ml  
Titre du réactif =  $M/100$  (ou  $N/50$ )  
Equivalence : 1 ml  $\text{C}_{III}$   $M/100 = 0,02$  m.eq de  $\text{Ca}^{++}$   
Résultats =  $\bar{V}$  → volume, en ml, de  $\text{C}_{III}$  utilisé pour le dosage  
 $V'$  = Volume, en ml de  $\text{C}_{III}$  utilisé pour le "blanc".

$$\frac{(V - V') \cdot 0,02 \cdot 500 \cdot 100}{10 \cdot 20} = (V - V') \cdot 5,0 = \text{m.eq } \text{Ca}^{++}/100 \text{ gr sol (avec prise initiale de 20 gr)}$$

$$\frac{(V - V') \cdot 0,02 \cdot 500 \cdot 100}{10 \cdot 10} = (V - V') \cdot 10,0 = \text{m.eq. } \text{Ca}^{++}/100 \text{ gr sol (avec prise initiale de 10 gr)}$$

Teneur en  $\text{Mg}^{++}$  : Données = id. à celles concernant  $\text{Ca}^{++}$

Résultats :  $V_1$  = Volume (en ml) de complexon III utilisé pour le dosage de la somme  $Ca^{++} + Mg^{++}$

$V$  = Volume (en ml) de complexon III utilisé pour le dosage de  $Ca^{++}$  seul (voir A - 3-, Cas 2 - b2)

.... D'après les Equations élaborées pour le calcul de  $Ca^{++}$  seul, on tire :

$$(V_1 - V) \cdot 5,0 = m.eq Mg^{++}/100 \text{ gr de sol (avec prise initiale de 20 gr)}$$

$$(V_1 - V) \cdot 10,0 = m.eq Mg^{++}/100 \text{ gr de sol (avec prise initiale de 10 gr)}$$

### III - CAPACITÉ D'ÉCHANGE

#### Méthode avec $Ca^{++}$

La détermination de la capacité d'échange d'un sol consiste à saturer son complexe absorbant par un ion assez efficace et cependant assez facile à déplacer par la suite, et finalement facile à doser par les méthodes courantes de laboratoire.

- La détermination de la capacité d'échange suit généralement la détermination des cations échangeables. En plus de sa valeur intrinsèque cette quantité permet de calculer un rapport dont la connaissance est précieuse pour juger des qualités chimiques d'un sol :

si  $S$  représente la somme, exprimée en milli-équivalents des cations échangeables ( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $K^+$  et  $Na^+$ )

et  $T$  représente la capacité d'échange, également exprimée en milli-équivalents,

on établit :  $\frac{S}{T} \cdot 100 = V = \text{Pourcentage de saturation}$

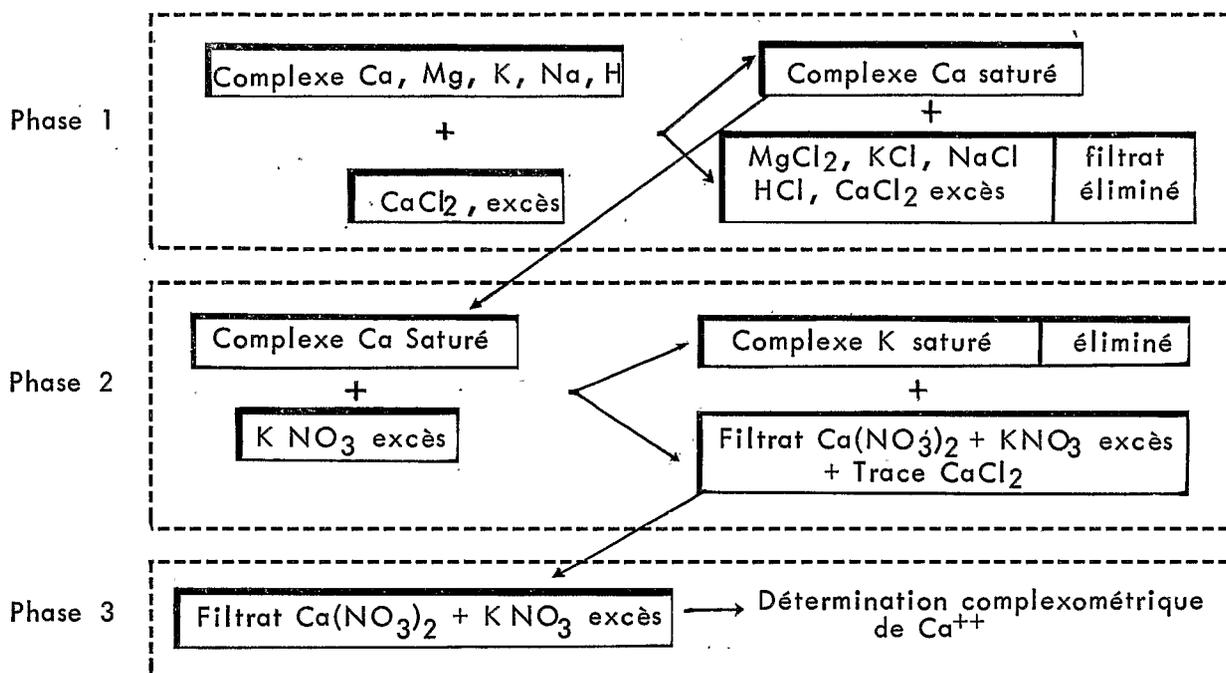
Selon les types d'argile et de matière organique du complexe absorbant,  $V$  est lié au pH par un coefficient de corrélation propre (OLLAT).

Une autre relation lie les deux valeurs  $S$  et  $T$  :

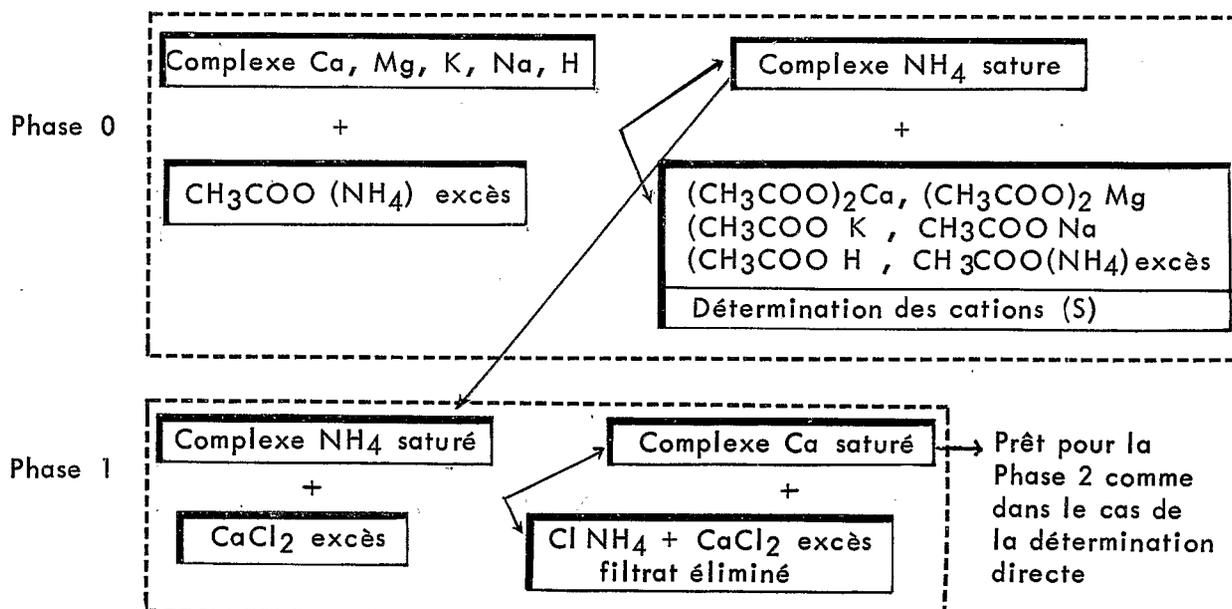
$$T - S = H^+ \text{ échangeable}$$

Selon que la détermination de la capacité d'échange est effectuée directement ou après celle des cations échangeables on obtient les deux schémas suivants:

SCHEMA III \* = Détermination directe :



\*\* = Détermination de T après celle de S.



A vrai dire ce schéma est un peu succinct car la phase 2 donne un filtrat qui ne contient pas seulement  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  et  $\text{NO}_3\text{K}$ , mais aussi une faible quantité de  $\text{CaCl}_2$  de la phase 1, resté dans les interstices de la colonne et entraîné par la solution de  $\text{NO}_3\text{K}$ .

d'où  $\text{Ca}^{++} = \text{Ca}^{++} \text{ de } (\text{NO}_3)_2\text{Ca} \text{ (Ca}^{++} \text{ échangé)} + \text{Ca}^{++} \text{ de } \text{CaCl}_2$

Tout  $\text{Ca}^{++}$  étant dosé en bloc par complexométrie la part de  $\text{Ca}^{++}$  de  $\text{CaCl}_2$  est trouvée par le biais du dosage de  $\text{Cl}^-$  de  $\text{CaCl}_2$ .

Pour que cette quantité de Ca de  $\text{CaCl}_2$  soit la plus faible possible, et pour ne pas risquer l'hydrolyse que pourrait provoquer un lavage à l'eau du complexe Ca saturé, la colonne est percolée d'abord par une solution concentrée et tamponnée de  $\text{CaCl}_2$  (fixation quasi complète de  $\text{Ca}^{++}$ ) puis par une solution diluée du même sel (perfection de la fixation et phase liquide en colonne peu concentrée).

## A Cas des Sols courants non calcaires

### 1 - EXTRACTION

Si la détermination de T fait suite à celle des cations échangeables, (cas le plus général) la colonne est déjà toute prête et installée (voir II A 1 - a)

Si la détermination est faite directement ou préparera et installera la colonne de la même façon.

#### a) Percolation 3 temps

1er temps : Percoler lentement par 500 ml de la solution de  $\text{CaCl}_2 \text{ N}$ .

Recevoir le filtrat dans un vase en verre ordinaire, ou dans un bécher de 600 ml, jaugé à 150 et à 500 ml.

Arrivé au trait de 500, le percolat est jeté et le récipient remis sous la colonne.

2ème temps : Percoler par petites fractions avec 150 ml de la solution de  $\text{CaCl}_2 \text{ N}/10$

S'arrêter au trait 150 ml et bien laisser égoutter. Jeter le filtrat.

3ème temps : Remplacer le vase de 600 ml par une fiole jaugée de 500 ml.

Percoler lentement avec la solution de  $\text{NO}_3\text{K N}$  jusqu'au trait de jauge.

Boucher la fiole et bien homogénéiser son contenu par agitation énergique.

Envoyer la colonne au nettoyage.

$\alpha$  - Matériel :

- id à II A 1) -  $\alpha$  1)

- 2) Percolation :

Vase à filtration froide de 600 ml, ou béccher même contenance, = jaugé (s) à 500 ml et à 150 ml (à quelques ml près).

Fiolle jaugée de 500 ml avec son bouchon

Trois réservoirs pour la préparation et le stockage des solutions ( $\text{Cl}_2\text{Ca N}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ca N}/10$  et  $\text{NO}_3\text{K N}$ )

Tuyauterie et robinetterie, ou récipients intermédiaires pour la distribution des solutions

pH mètre réglé à 7,0 pour l'ajustage du pH des solutions.

$\beta$  - Réactifs

1<sup>er</sup> temps :  $\text{Cl}_2\text{Ca N}$  tamponné à pH 7,0

Le réactif est le mélange de deux solutions :

Solution A - pour 1 litre

Triethanolamine PA	= 30 ml
$\text{NO}_3\text{H PA}$ (dé 1,33)	= 10 ml
$\text{H}_2\text{O}$ distillée	= q.s. pour 1 litre

Solution B - pour un litre

$\text{Cl}_2\text{Ca, 2 H}_2\text{O PA}$	= 147 gr
$\text{H}_2\text{O}$ distillée	= q.s. pour 1 litre

Mélanger solution A et solution B, volume à volume  
Ajuster à pH 7,0, sous pH mètre réglé à cette valeur  
en ajoutant, soit  $\text{NO}_3\text{H 1/2}$  si le pH  $>$  7,0  
soit Triethanolamine si pH  $<$  7,0

2<sup>ème</sup> temps :  $\text{Cl}_2\text{Ca N}/10$  (pour 1 litre)

$\text{Cl}_2\text{Ca, 2 H}_2\text{O PA}$	= 7,35 gr
$\text{H}_2\text{O}$ distillée	= q.s. pour 1 litre

s'assurer de la neutralité

3<sup>ème</sup> temps :  $\text{NO}_3\text{K N}$  (pour 1 litre)

$\text{NO}_3\text{K PA}$	= 101 gr.
$\text{H}_2\text{O}$ distillée	= q.s. pour 1 litre

## 2 - DOSAGES

### a) Dosage complexométrique de $\text{Ca}^{++}$ (totalité)

- Prélever 50 ml de percolat et les introduire dans la fiole de dosage (Erlen ou fiole cylindro-conique de 250-300 ml)

- Opérer comme il a été vu en II A 2-b1.  
(Le milieu (sels d'acides et de bases forts) n'étant pas tamponné, la quantité de NaOH 2N à ajouter est d'environ 2,5 ml au lieu de 10,0. Le pH doit cependant être = 12,0 ; le vérifier).

.....

$\alpha$  - Matériel :

- Pipette, 1 ou 2 traits, 50 ml précision
- Pour le reste, voir II A 2-b1

$\beta$  - Réactifs :

- voir II A 2-b1

**b) Dosage de Cl<sup>-</sup> (méthode Volhard)**

(consulter éventuellement tout bon traité de chimie analytique)

- Opérer sur 50 ml de percolat (50/500)
- Acidifier par 5 ml de NO<sub>3</sub>H  $\neq$  1/2 (6 N)
- Ajouter (Pipette de précision) 10 ml de NO<sub>3</sub>Ag N/20 (ou 0,05 N)
  - 3 ml de nitrobenzène (ou d'éther "sulfurique")
  - 1 ml d'alun de fer (3+) et d'ammonium saturé
- Agiter énergiquement pendant 1 minute pour coaguler le précipité (Cl Ag ↓)
- Titrer l'excès d'ions Ag<sup>+</sup> par SCNK N/20 jusqu'à apparition de la couleur orangé rougeâtre qui doit tenir une minute.

.....

$\alpha$  - Matériel :

- Pipette 50 ml, 1 ou 2 traits, précision
- Pipette 10 ml, " " " "
- Pipette 5 ml, réservoir en bas
- 2 pipettes bâton 5 ml (nitrobenzène et alun ferrique)
- Fiole dosage : Erlenmeyer ou Fiole cylindro-conique de 250-300 ml. Avec bouchon plastique ad-hoc.
- Burette précision 25 ou 50 ml, ou mieux burette Metrohm
- Agitateur électro-magnétique et barreaux aimantés.

NB : NO<sub>3</sub>H 6 N, le nitrobenzène et l'alun ferrique peuvent être délivrés au moyen de jaugers automatiques de volume approprié

$\beta$  - Produits :

- NO<sub>3</sub>H 1/2 ( $\neq$  6 N) = NO<sub>3</sub>H PA, dé 1,33, dilué à 1/2
- Nitrobenzène PA
- Alun ferrique PA saturé ( $\neq$  140 gr/litre)

- Solution étalon de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/20 (conserver en verre brun)
  - Préparée à partir de Titrisol (respecter notice d'emploi)
  - ou
    - $\text{NO}_3\text{Ag}$  PA, séché à  $105^\circ\text{C}$ , refroidi en dessiccateur en verre brun = 8,4945 gr
    - $\text{H}_2\text{O}$  distillée = q.s. pour 1 litre
  - Contrôler sur solution étalon de  $\text{Cl}^-$  (ClK) N/20
    - Cl K PA séché à  $105^\circ\text{C}$  = 3,7278 gr
    - $\text{H}_2\text{O}$  distillée = q.s. pour 1 litre
    - même technique que pour le dosage (voir plus haut)
- Solution étalon de SCNK N/20 (sulfocyanure de potassium)
  - préparée à partir de Titrisol ou
    - SCNK PA, séché à  $105^\circ\text{C}$  = 4,8590 gr
    - $\text{H}_2\text{O}$  distillée = q.s. pour 1 litre
  - étalonner sur  $\text{NO}_3\text{Ag}$  de titre sûr.

### 3 - CALCULS

La valeur de la capacité d'échange du sol est déterminée en trois temps :

- I - Détermination de  $\text{Ca}^{++}$  total dans l'extrait
- II - Détermination de  $\text{Cl}^-$  dans l'extrait
- III - Détermination de la capacité d'échange du témoin

... d'où = Cap.éch. du sol = I - II - III.

Mais III se décompose lui-même en deux temps

III/1 = détermination de  $\text{Ca}^{++}$  total dans le filtrat du témoin

III/2 = détermination de  $\text{Cl}^-$  dans le filtrat du témoin

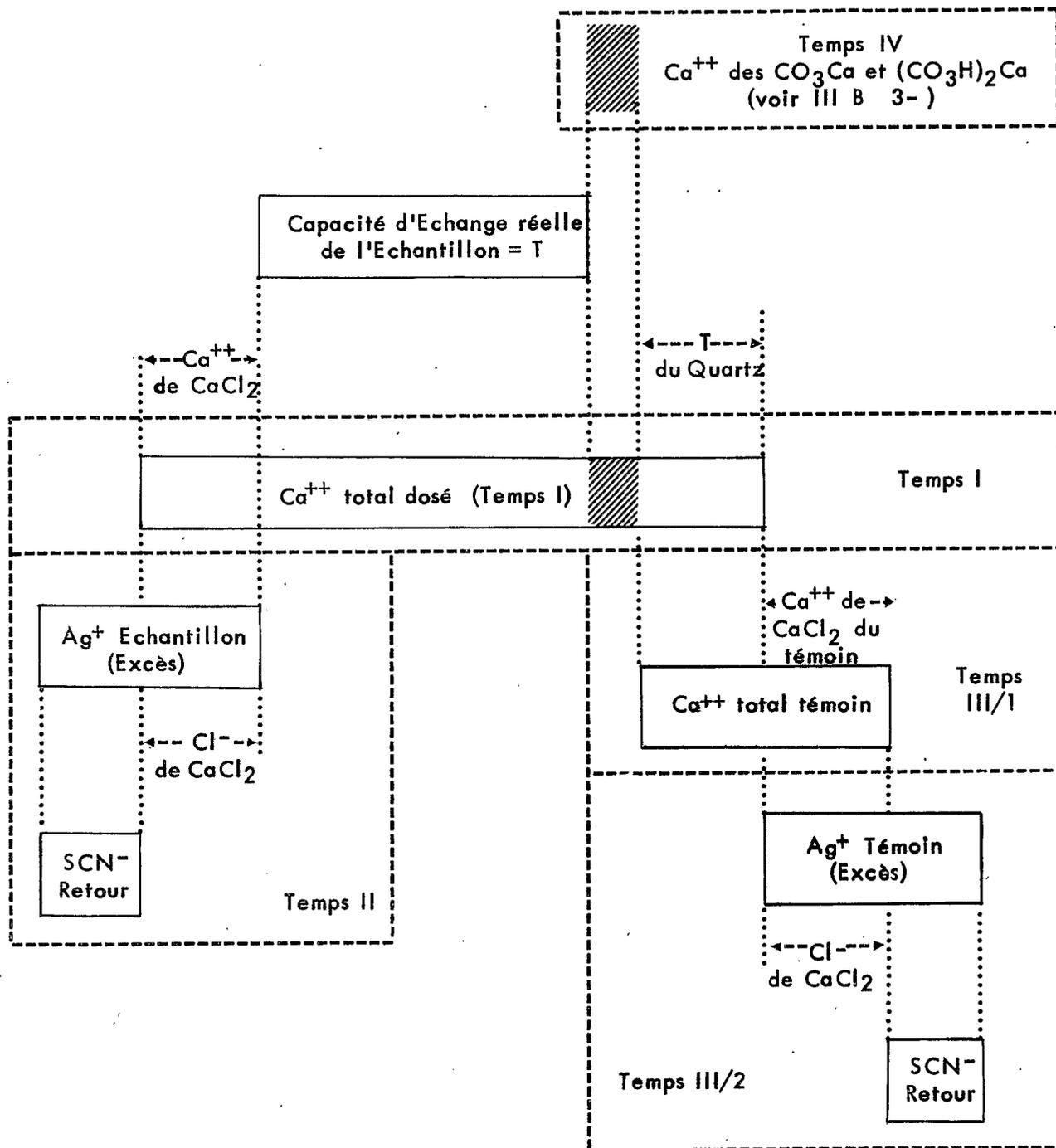
... donc : III = III/1 - III/2

De plus chaque détermination de  $\text{Cl}^-$  (temps II et III/2) est elle-même le résultat de deux données :

Echantillon II = Excès  $\text{Ag}^+$  - retour  $\text{SCN}^-$

Témoin = III/2 = " - "

On peut représenter graphiquement :



### Détail des Calculs

#### Temps I : Ca<sup>++</sup> total dosé

Données : 20 gr de sol (ou 10 gr)  
 500 ml de solution (excès NO<sub>3</sub>K, (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca et traces Cl<sub>2</sub>Ca)  
 Aliquote = 50 ml  
 Complexon III N/50 (ou M/100) (ou 0,02 N)  
 1 ml C<sub>III</sub> N/50 = 0,02 m.eq de Ca<sup>++</sup>  
 Volume de complexon : Vml

Ca <sup>++</sup> total dosé en m.eq/100 gr sol	$\frac{V \cdot 0,02 \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot 20} = V$	avec prise initiale de 20 gr sol
	$\frac{V \cdot 0,02 \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot 10} = 2V$	avec prise initiale de 10 gr sol

#### Temps II : Cl<sup>-</sup> dans l'extrait de l'échantillon = Ca<sup>++</sup> échantillon sous forme non fixée (CaCl<sub>2</sub>).

Données : 20 gr de sol (ou 10 gr) }  
 500 ml de solution } — comme pour Temps I  
 Aliquote = 50 ml }  
 10 ml NO<sub>3</sub>Ag 0,05 N (excès) = 0,5 m.eq Ag<sup>+</sup>  
 Retour V<sub>1</sub> ml SCN<sub>K</sub> 0,05 N

	1 ml SCN <sup>-</sup> 0,05 N = 1 ml Ag <sup>+</sup> 0,05 N
	1 ml Ag <sup>+</sup> 0,05 N = 1 ml Cl <sup>-</sup> 0,05 N
	1 ml Cl <sup>-</sup> 0,05 N = 1 ml Ca <sup>++</sup> 0,05 N
	1 ml Ca <sup>++</sup> 0,05 N = 0,05 m.eq de Ca <sup>++</sup>

Ca <sup>++</sup> sous forme de CaCl <sub>2</sub> (en m.eq /100 gr) dans l'échantillon	$\frac{(0,5 - 0,05 V_1) \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot 20} = 25 - 2,5 V_1$	avec prise initiale : 20 gr de sol
	$\frac{(0,5 - 0,05 V_1) \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot 10} = 50 - 5 V_1$	avec prise initiale : 10 gr de sol

#### Temps III/1 : Ca<sup>++</sup> total du témoin (calculs identiques à ceux de Temps I)

Données : id à Temps I  
mais Volume de complexon III = V' ml

Ca <sup>++</sup> total du témoin exprimé en "m.eq/100 gr de sol"	←	= V' si prise initiale de Sol = 20 gr
		= 2 V' si prise initiale de Sol = 10 gr.

Temps III/2 : Cl<sup>-</sup> dans l'extrait du témoin = Ca<sup>++</sup> témoin sous forme non fixée (CaCl<sub>2</sub>)  
Raisonnements et calculs identiques à Temps II, mais V'<sub>1</sub> ml SCNK 0,05 N en retour.

Ca <sup>++</sup> sous forme de CaCl <sub>2</sub> dans le témoin.	= 25 - 2,5 V' <sub>1</sub> , si prise initiale de Sol = 20 gr
Exprimé en "m.eq/100 gr de sol"	= 50 - 5 V' <sub>1</sub> , si prise initiale de Sol = 10 gr

Temps III (Récapitulation de III/1 et III/2) = T du Quartz

Capacité d'Echange = T du Témoin ; exprimée en "m.eq/100 gr de sol"	= V' - (25 - 2,5 V' <sub>1</sub> )	avec prise initiale de 20 gr de sol
	= 2 V' - (50 - 5 V' <sub>1</sub> )	avec prise initiale de 10 gr de sol

Finalemnt = Capacité d'Echange du sol =

$$T = V - (25 - 2,5 V_1) - [V' - (25 - 2,5 V'_1)] ; \text{ si prise initiale = } 20 \text{ gr de sol}$$

$$T = 2 V - (50 - 5 V_1) - [2 V' - (50 - 5 V'_1)] ; \text{ si prise initiale = } 10 \text{ gr de sol}$$

## B Cas des Sols courants calcaires

### 1 - EXTRACTION

#### a) Préparation de la colonne et b) Percolation

Ne diffèrent en rien de ce qui vient d'être vu en III. A 1 - a et b

De même pour matériel et produits (  $\alpha$  et  $\beta$  )

## 2 - DOSAGES

**a) Dosage complexométrique de  $\text{Ca}^{++}$  et b) Dosage de  $\text{Cl}^-$**

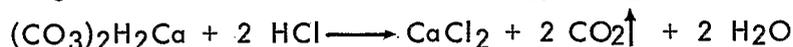
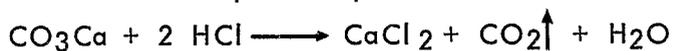
Sans changements par rapport à III A 2 - a et b

**c) Dosage de  $\text{CO}_3^{=}$  et  $\text{CO}_3\text{H}^-$**

Lors des Percolations il est possible qu'une certaine quantité de calcaire soit dissoute.

Le  $\text{Ca}^{++}$  de ce calcaire n'est évidemment pas du  $\text{Ca}^{++}$  fixé au complexe. Il faut donc le déduire de la quantité totale de  $\text{Ca}^{++}$  en solution (dans  $\text{NO}_3\text{K}$  en excès =  $\text{Ca}^{++}$  échangé,  $\text{Ca}^{++}$  de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Ca}^{++}$  de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  dissous ou de  $(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{Ca}$  dissous).

Le dosage se fera tout simplement par acidimétrie



Il y a donc chaque fois 2 HCl pour 1 Ca).

L'indicateur virera en milieu acide afin que la première équation soit satisfaite : l'hélianthine convient donc parfaitement (Hélianthine : Methyl orange) ainsi que le bleu de Bromophénol.

- Pratique :

- Prélever 100 ml d'extrait (pipette)
- Introduire dans un Erlen ou une fiole cylindro-conique de 250-300 ml
- Ajouter quelques gouttes d'Hélianthine
- Titrer avec un acide fort ( $\text{SO}_4\text{H}_2$  ou HCl) N/50
- La couleur de jaune orangé vire au rouge.

.....  
 $\alpha$  - Matériel

- Pipette de 100 ml
- Fiole cylindro-conique (ou Erlen) de 250-300 ml
- Flacon à colorant (compte-goutte)
- Burette précision de 25 ou 50 ml
- Agitateur magnétique et barreaux agitateurs aimantés

$\beta$  - Réactifs

- Héliantine : 0,1 gr dans l'eau
- $\text{SO}_4\text{H}_2$  ou HCl N/50 titrés. Préparer à partir de Titrisol ou s'inspirer de tout bon manuel de chimie analytique.

### 3 - CALCULS (Temps IV du schéma III A 3-)

Il faut remarquer que la présence de calcaire étant propre à l'échantillon (sol), le dosage de  $\text{CO}_3^{=}$  et  $\text{CO}_3\text{H}^-$  n'a pas à être faite sur l'extrait du témoin (quartz) ; aucune déduction n'est donc, non plus, à faire de ce côté.

Comme il a été vu en III A 3]- l'"interférence" de  $\text{Ca}^{++}$  de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  sera calculée directement en milli-équivalents de capacité d'échange et déduite de la quantité totale de  $\text{Ca}^{++}$  dosé (partie hachurée du Temps I de la représentation graphique III A 3]-).

Pratique : soit  $V_2$  le volume, en ml d'acide fort N/50 utilisé pour neutraliser les carbonates et bicarbonates :  
 $1 \text{ ml H}^+ 0,02 \text{ N (N/50)} = 0,02 \text{ m.eq Ca}^{++}$

m.eq $\text{Ca}^{++}$ /100g de sol, à déduire de $\text{Ca}^{++}$ total	$\frac{V_2 \cdot 0,02 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 20} = 0,5 V_2$	si prise initiale 20 gr de sol-
	$\frac{V_2 \cdot 0,02 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 10} = V_2$	si prise initiale 10 gr de sol

Finalement la capacité d'échange réelle d'un sol calcaire sera :

$$T = V - (25 - 2,5 V_1) - [V' - (25 - 2,5 V'_1)] - 0,5 V_2 \quad \text{avec prise initiale: } 20 \text{ gr sol}$$

$$T = 2V - (50 - 5 V_1) - [2V' - (50 - 5 V'_1)] - V_2 \quad \text{avec prise initiale: } 10 \text{ gr sol}$$

## IV - CAPACITÉ D'ÉCHANGE

### Méthode avec $\text{NH}_4^+$

Cette méthode est applicable aussi bien aux sols courants calcaires que non calcaires.

L'ion saturant est l'ion  $\text{NH}_4^+$ , il est moins efficace que  $\text{Ca}^{++}$  et les résultats trouvés par cette méthode sont en général un peu plus faibles que ceux obtenus par emploi de l'ion  $\text{Ca}^{++}$ .

Comme dans le cas de la méthode avec  $\text{Ca}^{++}$ , la capacité d'échange avec

$\text{NH}_4^+$  peut s'effectuer soit après extraction des cations échangeables par  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  (ce qui est le plus facile) soit directement, mais alors il faut saturer en  $\text{NH}_4^+$  au moyen d'acétate d'ammonium comme dans le cas de l'extraction des cations.

( voir II A 1- et II B 1- )

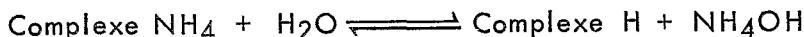
NB - Il semble que dans les sols riches en sesquioxydes de fer et en kaolinite, il y ait une rétention assez importante de l'ion acétate. Dans de tels cas, il vaudrait mieux effectuer la saturation en  $\text{NH}_4^+$  au moyen de chlorure d'ammonium (ajusté à pH 7,0 par  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) qu'au moyen d'acétate, l'élimination ultérieure du sel en excès par l'alcool serait bien meilleure

La description de la Méthode commence donc à :

### 1 ÉLIMINATION DE $\text{NH}_4^+$ EN EXCÈS ( $\text{NH}_4^+$ de la solution imbibante de $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ )

La Colonne ayant été percolée par la quantité voulue d'Acétate d'ammonium (150 ml pour sols non calcaires et 500 ml pour sols calcaires) le complexe absorbant du sol est entièrement saturé par  $\text{NH}_4^+$  (voir schéma III. \*\* - phase O) et la porosité du sol est occupée par de la solution d'acétate d'ammonium.

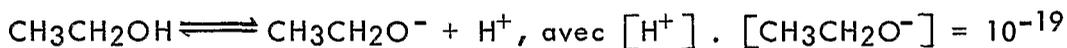
Il faut se débarrasser de cet excès d'Acétate d'ammonium en le déplaçant par un réactif qui ne provoque pas d'hydrolyse du complexe comme le ferait l'eau



On pourrait évidemment utiliser un solvant non polaire à condition que l'acétate d'ammonium y soit soluble mais de toute façon le prix d'un tel solvant serait prohibitif dans le cas d'une telle détermination, surtout pour des travaux de routine.

Le solvant utilisé est alors l'Ethanol à 95°.

L'Ethanol est, comme l'eau, un solvant protolytique, mais sa constante de dissociation est incomparablement plus faible (100.000 fois).



Comme l'alcool à 95° contient un peu d'eau il provoque certainement une certaine hydrolyse mais qui reste négligeable.

#### Technique :

- La colonne est percolée rapidement par 400 ml d'Ethanol à 95°C (fractions de 30-40 ml)
- Laisser bien égoutter entre chaque addition.
- Contrôler l'élimination de  $\text{NH}_4^+$ , en tube à essai, au moyen de réactif de Nessler.
- Jeter le filtrat.

### $\alpha$ - Matériel

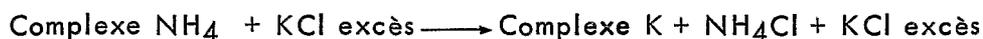
- Récipient en verre ordinaire ou en pyrex, de 500 ml, jaugé à 400 ml, pour recevoir le filtrat,
- Récipient ou système distributeur pour répartir l'alcool de lavage,
- pH mètre réglé à 7,0 pour la neutralisation de l'alcool,
- tubes à essais de 10 x 100 mm.

### $\beta$ - Réactifs

- Alcool éthylique "bon goût" 95°
  - contrôler sa "neutralité" au pHmètre
  - l'alcool est quelquefois un peu acide, compenser au moyen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  PA dilué au 1/4, goutte à goutte, sous pHmètre.
- Réactif de Nessler (quantités pour 1 litre)
  - Dans le moins possible d'eau distillée (100 ml environ) dissoudre : 45,5 gr d'iodure mercurique PA ( $\text{HgI}_2$ ) et 34,9 gr d'iodure de potassium PA (IK)
  - Transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre.
  - Dissoudre 120 gr de potasse caustique PA ( $\text{KOH}$ ) dans 500 ml d'eau distillée environ.
  - Transvaser dans la fiole jaugée contenant déjà  $\text{HgI}_2$  et KI.
  - Ajuster à 1 litre.
  - Conserver au frigidaire et en verre brun (ou préparer ex-temporaneamente les quantités nécessaires).

## 2 EXTRACTION de $\text{NH}_4^+$ ÉCHANGÉ

- $\text{NH}_4^+$  fixé sur le complexe est déplacé par une solution normale de KCl.



### - Technique :

- Après lavage du mélange sol-quartz par l'alcool, la colonne est percolée par 500 ml de KCl N,
  - Le filtrat est recueilli dans une fiole jaugée de 500 ml,
  - La percolation est conduite assez rapidement mais avec essorage entre chaque addition,
  - Après avoir été amenée au trait de jauge, la fiole est bouchée et énergiquement agitée pour assurer l'homogénéisation du contenu.
- .....

#### $\alpha$ - Matériel

- Fiole jaugée de 500 ml avec son bouchon,
- Récipients pour la préparation et la distribution de la solution de KCl.

#### $\beta$ - Réactifs

- Solution normale de KCl = 74,55 g/litre, dans l'eau distillée,

### 3 DOSAGES

Le dosage peut être effectué soit par distillation de  $\text{NH}_4^+$  (cas le plus courant, décrit ici), soit par colorimétrie au moyen du réactif Nessler (stabilisé par la gomme arabique) et après dilution de l'extrait. (Même stabilisé le Nessler donne facilement un précipité lorsque  $\text{NH}_4$  est en quantité notable).

#### - Technique :

- Opérer sur une aliquote de 100 ml,
  - Distiller dans un matras de 600 ml (grand volume = mousses)
  - Le déplacement de  $\text{NH}_3$  se fait au moyen de magnésie calcinée légère (10 gr) (L'utilisation de  $\text{MgO}$  évite la décomposition des matières humiques par hydrolyse, avec libération de  $\text{NH}_3$  que provoquerait l'utilisation de base forte comme  $\text{NaOH}$ )
  - La distillation se fera de préférence par entraînement à la vapeur, plutôt que par chauffage direct,
  - Le distillat sera reçu dans l'acide borique et titré par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/20, en présence d'un colorant mixte
  - On distillera environ 300 ml.
- .....

#### $\alpha$ - Matériel

- Pipette de 100 ml
- Matras de 600 ml
- Appareil à distiller par entraînement à la vapeur (s'inspirer des modèles décrits dans les bons manuels de chimie analytique ou de ceux mis au point pour la détermination de N par la méthode Kjeldahl)
- Fiole cylindro-conique de 500 ml
- Burette de précision de 25 ou 50 ml (ou Burette Metrohm)
- Agitateur électro-magnétique avec barreaux aimantés

### $\beta$ - Réactifs

- Magnésie calcinée légère PA (MgO)
- Acide sulfurique titré N/20 (préparé à partir de titrisol ou selon technique préconisée dans les bons manuels de chimie analytique)

- Solution pour la fixation de  $\text{NH}_3$  dégagé

Acide borique PA ( $\text{BO}_3\text{H}_3$ ) = 40 gr

Rouge de méthyle à 0,2 % dans l'éthanol 95° = 5 ml

Vert de bromocrésol à 0,1 % dans l'éthanol 95° = 15 ml

$\text{H}_2\text{O}$  distillée = q.s. pour 1 litre

A employer à raison de 25 ml par dosage

Virage du rose au vert par fixation de  $\text{NH}_3$

Virage du vert au rose original (témoin = eau

distillée 275 ml, mélange 25 ml) lors du dosage

en retour par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/20

### 4 CALCULS

- Soit V le volume de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/20 (en ml), utilisé pour le dosage sur l'échantillon,

- Soit V' le volume de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/20 (en ml) utilisé pour le dosage sur le témoin (quartz seul)

- 1 ml  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/20 (ou 0,05 N) = 0,05 m.eq. de  $\text{NH}_4$  .

$$T = \frac{(V - V') \cdot 0,05 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 20} = (V - V') \cdot 1,25$$

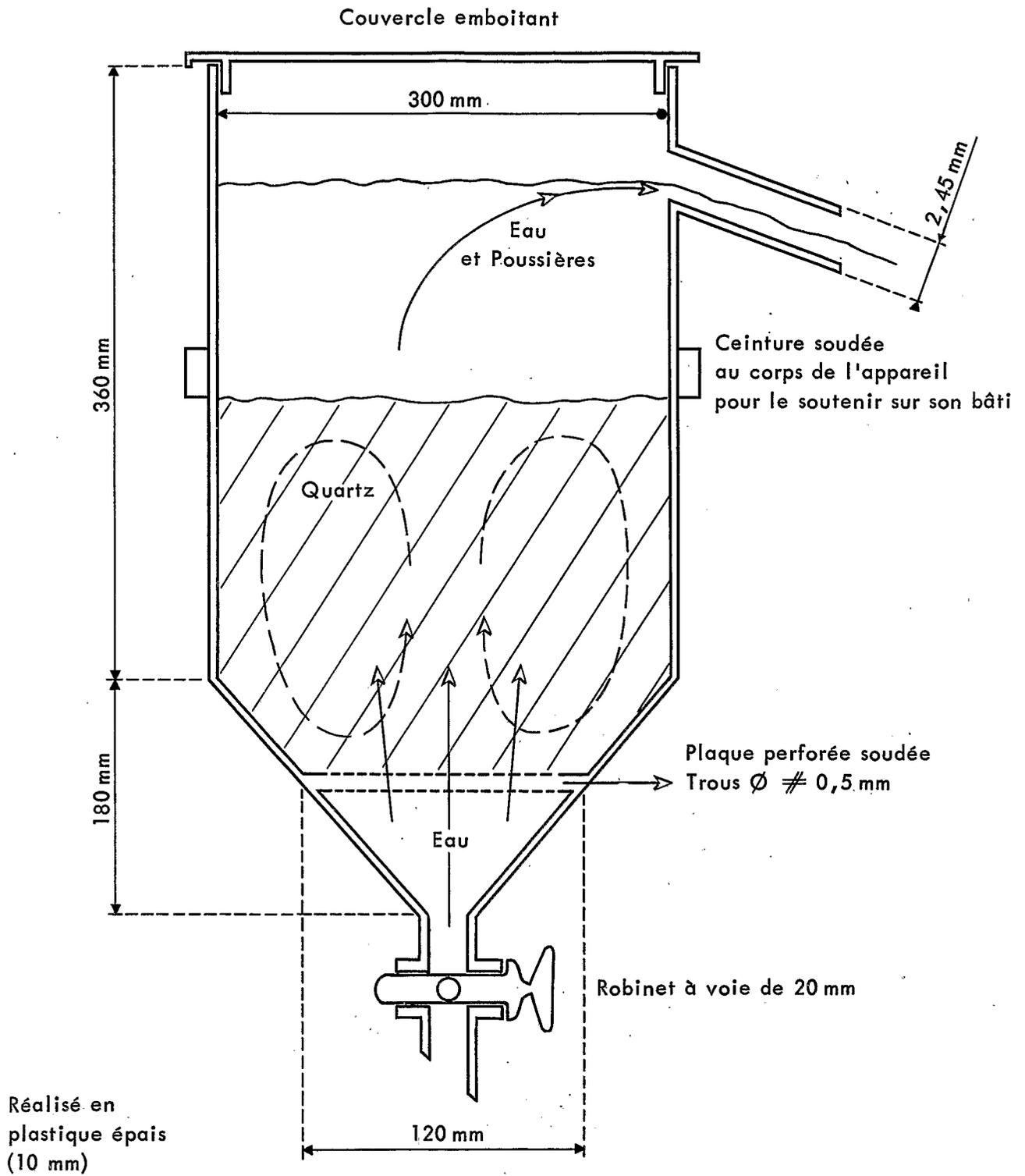
avec prise originale  
de 20 gr de sol

$$T = \frac{(V - V') \cdot 0,05 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 10} = (V - V') \cdot 2,5$$

avec prise originale  
de 10 gr de sol

## ANNEXE 1 : Préparation du Quartz

- Le quartz utilisé en mélange avec le sol pour faciliter les percolations doit être le plus pur possible.
- Celui utilisé au laboratoire de chimie des sols du C.S.T. est fourni par la Société PRODIGUM de Bergerhout-Anvers , 343 Gritschotellei - Belgique et provient de Norvège.
- Il est calibré à 1 mm environ. Il contient des poussières et comme il est livré en sacs de jute il n'est pas très propre. De plus il contient des parcelles de métal (acier ?) provenant sans doute de l'usure des broyeurs.
- Un appareil, voir schéma, a été conçu pour laver ce quartz. Le produit, environ 15 kg, est introduit dans l'appareil par fractions d'une livre environ. Il est alors débarassé des poussières par percolation au moyen d'un violent courant d'eau ascendant (Robinet). On profite de cette phase pendant laquelle la masse de quartz est plus ou moins en mouvement de convection pour fixer avec un aimant les particules de métal.
- Lorsque l'eau coule définitivement claire le débit d'eau est arrêté ; l'appareil est débranché du robinet et la masse de quartz est laissée à égoutter pendant une heure. On peut accélérer l'égouttage en tapotant de temps en temps les parois de l'appareil.
- Après ressuyage, le robinet est fermé et le quartz est immergé sous de l'acide nitrique concentré. Le contact est maintenu une nuit.
- Le lendemain l'acide est écoulé dans une bombonne et le quartz est lavé à l'eau distillée, avec chaque fois un contact d'une demi-heure environ. L'eau usée est évacuée directement à l'égoût. Il faut bien laisser égoutter entre chaque lavage.  
Les lavages sont poursuivis jusqu'à ce que l'eau filtrante ait le même pH que l'eau distillée "vierge" (papier pH universel).
- Lorsque ce résultat est obtenu on laisse bien égoutter et le quartz épuré est séché à l'étuve à 60°C environ puis stocké dans des récipients propres (pots en grès pour le conditionnement de NaOH en pastilles, ou sacs plastiques solides).



## ANNEXE 2 : Généralisation des Calculs (Usage de solution de Titre non "exact")

- Dans toutes les équations de calculs qui ont été exposées dans ce mémoire, le raisonnement a été fait en supposant que le titre des solutions était exactement N/50, ou N/10, etc.. Pour un travail en grande série il est évident qu'il vaut mieux perdre un peu de temps à ajuster le titre des solutions, quitte à préparer celles-ci en grandes quantités, car cela évite des calculs ultérieurs qui sont quelquefois une source d'erreurs.

L'approvisionnement facile en solutions de titre exact toutes préparées (Titrisol ou toute autre bonne marque) simplifie grandement le problème.

- Cependant, il est bon, pour un opérateur averti, de pouvoir utiliser n'importe quelle solution (de titre voisin de celui requis, cependant) pourvu que son titre soit déterminé avec précision. (consulter à ce sujet tout bon manuel de chimie analytique).

- Le but de cette Annexe 2 est de généraliser les équations utilisées en y intégrant le Titre comme une variable, le principe restant bien admis que lorsque la méthode préconise l'emploi d'une solution de titre donné, l'opérateur s'ingéniera à fabriquer une solution dont le titre sera le plus voisin possible de celui indiqué (ex. : solution préconisée : 0,02 N, l'opérateur essaiera d'obtenir une solution dont le titre sera compris entre 0,015 et 0,025 N).

- Le calcul est simple puisque le milli-équivalent est directement apparenté à la Normalité de la solution titrante :

1 litre de solution de Titre  $t = t$  équivalent-gramme d'ion  
1 ml. " " " =  $t$  m.eq. d'ion.

Une solution, est, rappelons-le, Normale, lorsqu'elle est donneuse ou accepteuse de 1 proton par litre dans le cas des solutions d'Acidimétrie-Basimétrie, et de 1 électron dans le cas des solutions d'oxydo-réduction.

- II. A 3- - Calcul de  $\text{Ca}^{++}$  échangeable dosé par complexométrie  
(II. A 2-b1) (sols non calcaires)

Volume de Complexon utilisé pour l'échantillon =  $V$  ml  
Volume de Complexon utilisé pour le témoin =  $V'$  ml  
Titre du Complexon =  $t$

On obtient :

a) avec 20 gr de sol

$$\frac{(V - V') \cdot t \cdot 150 \cdot 100}{10 \cdot 20} = (V - V') \cdot 75t$$

.... si c'est le même complexon qui a servi pour toute une série,  
 .... on calcule une fois pour toutes le coefficient C :

$$C = 75t$$

.... et l'équation définitive se résume à :

$$\text{m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V - V') \cdot C$$

b) avec 10 gr de sol

$$\frac{(V - V') \cdot t \cdot 150 \cdot 100}{10 \cdot 10} = (V - V') \cdot 150t$$

$$150t = C'$$

$$\text{m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V - V') \cdot C'$$

### II. A 3 - Mg<sup>++</sup> échangeable par complexométrie (II A 2-b2) (Sols non calcaires)

Volume de complexon utilisé pour la somme Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup> de l'échantillon = V<sub>1</sub> ml

Volume de complexon utilisé pour Ca<sup>++</sup> seul (résultat brut) = V ml

Titre du complexon = t

a) avec prise initiale de 20 gr de sol

$$\frac{(V_1 - V) \cdot t \cdot 150 \cdot 100}{10 \cdot 20} = (V_1 - V) \cdot 75t$$

$$75t = C$$

$$\text{m.eq Mg}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V_1 - V) \cdot C$$

b) avec prise initiale de 10 gr de sol

$$\frac{(V_1 - V) \cdot t \cdot 150 \cdot 100}{10 \cdot 10} = (V_1 - V) \cdot 150t$$

$$150t = C'$$

$$\text{m.eq Mg}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V_1 - V) \cdot C'$$

II. A 3 - Ca<sup>++</sup> échangeable dosé par chimie (II. A.2.c1)  
(sols non calcaires)

Volume de MnO<sub>4</sub>K de titre t utilisé pour l'échantillon = Vml  
Volume de MnO<sub>4</sub>K de titre t utilisé pour le témoin = V'ml

a) avec 20 gr de sol

$$\frac{(V - V') \cdot t \cdot 100}{20} = (V - V') \cdot 5t$$

$$5t = C$$

$$\text{m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V - V') \cdot C$$

b) avec 10 gr de sol

$$\frac{(V - V') \cdot t \cdot 100}{10} = (V - V') \cdot 10t$$

$$10t = C'$$

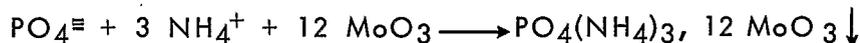
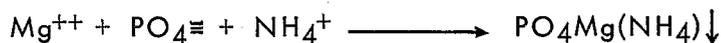
$$\text{m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V - V') \cdot C'$$

II A 3 - Mg<sup>++</sup> échangeable dosé par chimie (II.A.2.c2)  
(sols non calcaires)

- Rappel des données

20 gr de sol	dosage sur 20/50 de la solution débarassée de Ca <sup>++</sup>
	volume de NaOH de titre t utilisé = Vml
	volume de SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> de titre t <sub>1</sub> utilisé en retour = V <sub>1</sub>
	volume de SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> de titre t <sub>1</sub> utilisé pour étalonner Vml de NaOH de titre t = V <sub>2</sub>

- Rappel des équations chimiques et des équivalences



équations  
abrégées

d'où

$$1 \text{ Mg}^{++} = 26 \text{ NaOH}$$

$$2 \text{ eq Mg}^{++} = 26 \text{ litres NaOH N}$$

$$1 \text{ eq Mg}^{++} = 13 \text{ litres NaOH N}$$

$1 \text{ m.eq Mg}^{++} = 13 \text{ ml NaOH N}$   
 $1 \text{ ml NaOH N} = 1/13 \text{ m.eq Mg}^{++} = 0,0769 \text{ m.eq Mg}^{++}$   
 $1 \text{ ml NaOH t N} = 0,0769 \text{ t m.eq de Mg}^{++}$

a) avec 20 gr de sol

$$\frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0769 \text{ t} \cdot 50 \cdot 100}{20 \cdot 20} = (V_2 - V_1) \cdot 0,0769 \text{ t} \cdot 12,5$$

$$0,0769 \text{ t} \cdot 12,5 = 0,96125 \text{ t} = C$$

$$\text{m.eq Mg}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V_2 - V_1) \cdot C$$

b) avec 10 gr de sol

$$\frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0769 \text{ t} \cdot 50 \cdot 100}{20 \cdot 10} = (V_2 - V_1) \cdot 0,0769 \text{ t} \cdot 25$$

$$0,0769 \text{ t} \cdot 25 = 1,9225 \text{ t} = C'$$

$$\text{m.eq Mg}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V_2 - V_1) \cdot C'$$

.....

II. B 3 -  $\text{Ca}^{++}$  total (échangeable de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ) dosé par complexométrie  
(sols calcaires : II. B . 2-b1)

Données

20 gr de sol (ou 10 gr)
volume de l'extrait = 500 ml
volume de l'aliquote de dosage = 10 ml
volume de complexon utilisé pour doser l'échantillon = V ml
volume de complexon utilisé pour doser le témoin = V' ml
titre du complexon = t

a) avec 20 gr de sol

$$\frac{(V - V') \cdot t \cdot 500 \cdot 100}{10 \cdot 20} = (V - V') \cdot 250 \text{ t}$$

$$250 \text{ t} = C$$

$$\text{m.eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V - V') \cdot C$$

b) avec 10 gr de sol

$$\frac{(V - V') \cdot t \cdot 500 \cdot 100}{10 \cdot 10} = (V - V') \cdot 500 t$$

$$500 t = C'$$

$m.\text{eq Ca}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V - V') \cdot C'$

II. B 3 -  $\text{Mg}^{++}$  total (échangeable +  $(\text{CO}_3)_2\text{MgCa}$  ?) dosé par complexométrie  
(sols calcaires : II. B.2.b2)

Données id à celles pour  $\text{Ca}^{++}$  (paragraphe précédent)  
 volume complexon utilisé pour dosage somme  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg} = V_1 \text{ ml}$   
 volume complexon utilisé pour dosage  $\text{Ca}^{++}$  seul =  $V \text{ ml}$

avec 20 gr de sol =  $m.\text{eq Mg}^{++}/100 \text{ gr de sol} = (V_1 - V) \cdot C$   
 $C = 250 t$

avec 10 gr de sol = " " " " =  $(V_1 - V) \cdot C'$   
 $C' = 500 t$

III. A 3 - Capacité d'échange (T) par la méthode avec  $\text{Ca}^{++}$ . Dosage de  $\text{Ca}^{++}$  par complexométrie, de  $\text{Cl}^-$  par la méthode Volhard (sols non calcaires = III. A.2-a et b)

Données	20 gr de sol (ou 10 gr) volume de l'extrait = 500 ml aliquote dosage $\text{Ca}^{++} = 50 \text{ ml}$ volume de complexon de titre $t$ utilisé = $V \text{ ml}$ aliquote dosage $\text{Cl}^- = 50 \text{ ml}$ volume de $\text{NO}_3\text{Ag}$ de titre $t_1$ introduit = $V_1 \text{ ml}$ volume de SCNK de titre $t_2$ en retour = $V_2 \text{ ml}$ aliquote, dosage $\text{Ca}^{++} = 50 \text{ ml}$ (50/500) volume de complexon de titre $t$ utilisé = $V' \text{ ml}$ aliquote, dosage $\text{Cl}^- = 50 \text{ ml}$ (50/500) volume de $\text{NO}_3\text{Ag}$ de titre $t_1$ introduit = $V'_1 \text{ ml}$ volume de SCNK de titre $t_2$ en retour = $V'_2 \text{ ml}$	échantillon          témoin
---------	--	---

a) avec 20 gr de sol

$$T = \left[ Vt - \left[ (V_1t_1 - V_2t_2) - [ V't - (V'_1t_1 - V'_2t_2) ] \right] \right] \cdot \frac{500}{50} \cdot \frac{100}{20}$$

... La partie numérique étant calculée ; (elle est commune à tous les membres)

$$\frac{500 \cdot 100}{50 \cdot 20} = 50$$

... peut être appliquée à tous les titres pour donner des coefficients de calcul :

$$t \cdot 50 = C$$

$$t_1 \cdot 50 = C_1$$

$$t_2 \cdot 50 = C_2$$

$$T = VC - \left[ (V_1C_1 - V_2C_2) - [ V'C - (V'_1C_1 - V'_2C_2) ] \right]$$

NB : Arrivée à ce stade, il vaut mieux calculer l'équation membre à membre plutôt que de continuer à la simplifier (mise en facteurs communs) car cela correspond mieux à la disposition des résultats sur un cahier de laboratoire.

b) avec 10 gr de sol

Avec 10 gr de sol l'équation serait la même sauf que les coefficients seraient :

$$t \cdot 100 = C'$$

$$t_1 \cdot 100 = C'_1$$

$$t_2 \cdot 100 = C'_2$$

$$T = VC' - \left[ (V_1C'_1 - V_2C'_2) - [ V'C' - (V'_1C'_1 - V'_2C'_2) ] \right]$$

.....

III. B 3 - Capacité d'échange (t) par la méthode au  $Ca^{++}$ . Dosage de  $Ca^{++}$  total par complexométrie, de  $Cl^-$  par la méthode de Volhard, de  $CO_3^{=}$  par acidimétrie = III. B. 2. a, b et c. (sols calcaires)

Données : en plus de celles vues au chapitre précédent (sols non calcaires) il faut intégrer les données du dosage des carbonates et bicarbonates.

soit aliquote 100 ml (100/500)

volume d'acide fort, de titre  $t_3$ , utilisé =  $V_3$ ml

a) avec 20 gr de sol

Comme le dosage se fait sur une aliquote de 100 ml au lieu de 50 comme dans tous les dosages du chapitre précédent, la partie numérique n'a pas la même valeur.

Ainsi la partie de  $Ca^{++}$  total dûe aux carbonates et bicarbonates constituera le membre d'équation :

$$\frac{(V_3 t_3) \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 20} = (V_3 t_3) \cdot 25$$

... et le coefficient :  $t_3 \cdot 25 = C_3$

s'intégrera à l'équation générale comme c'était le cas pour les autres ( $C$ ,  $C_1$  et  $C_2$ ), mais il faudra se souvenir que son calcul est un peu différent (facteur commun 25 au lieu de 50).

L'équation générale sera :

$$T = VC - [(V_1 C_1 - V_2 C_2) - [V' C - (V'_1 C_1 - V'_2 C_2)]] - VC_3$$

b) avec 10 gr de sol

Ici encore le facteur  $C'_3$  diffèrera des facteurs  $C'$ ,  $C'_1$  et  $C'_2$  par son facteur commun :

$$C'_3 = \frac{t_3 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 10} = 50 \cdot t_3$$

mais une fois calculé il s'intégrera à l'équation générale :

$$T = VC' - [(V_1 C'_1 - V_2 C'_2) - [V' C' - (V'_1 C'_{11} - V'_2 C'_{2})]] - VC'_3$$

IV. A 4 - Capacité d'échange (T) par la méthode avec  $NH_4^+$   
Dosage de  $NH_4^+$  déplacé par Acidimétrie IV. A 3-

Données : 20 gr de sol (ou 10 gr)  
volume total d'extrait = 500 ml  
aliquote dosage = 100 ml  
volume de  $SO_4H_2$  de titre  $t$  utilisé pour l'échantillon =  $V$  ml  
volume de  $SO_4H_2$  de titre  $t$  utilisé pour le témoin =  $V'$  ml

a) avec 20 gr de sol

$$T = \frac{(V - V') \cdot t \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 20} = (V - V') \cdot 25 t$$

$$25 \text{ t} = C$$

$$T = (V - V') \cdot C$$

b) avec 10 gr de sol

$$T = \frac{(V - V') \cdot t \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 10} = (V - V') \cdot 50 \text{ t}$$

$$50 \text{ t} = C'$$

$$T = (V - V') \cdot C'$$

---

## Bibliographie sommaire

### THÉORIE GÉNÉRALE DE L'ECHANGE D'IONS :

- La Dynamique du sol par A. DEMOLON (Dunod)  
Précis de Pédologie par P. DUCHAUFOUR (Masson)  
Chemistry of the Soil par F.E. BEAR (Reinhold Publishing Corporation, N.Y.)  
Methods of Chemical Analysis for Soil Survey Samples  
par A.J. METSON (Soil Bureau)  
(New Zealand Dept of Scientific and Industrial Research)  
Ion Exchange par F. HELFFERICH (Mc.Graw-Hill)

### CHIMIE ANALYTIQUE

- Analyse quantitative minérale (1955)  
par G. CHARLOT et D. BEZIER (Masson)  
Méthodes traditionnelles du C.S.T. (non publiées)  
(pratiquées sous la direction de C. OLLAT)