

Complexes du fer (III) avec des molécules modèles d'acides humiques de synthèse.

Essai d'interprétation de titrages protométriques

C. GERARD(*)
R. NJOMGANG(*)
R.P. HUGEL(*)

RESUME

L'interaction du fer (III) avec des dialysats de polycondensats préparés par autocondensation des acides 2-3 dihydroxybenzoïque (PC 23) et 3-4 dihydroxybenzoïque (PC34b), a été étudiée à 25°C en solutions de force ionique 1 mol.l⁻¹ (NaClO₄). Le comportement acidobasique du polycondensat issu de l'acide 2-3 dihydroxybenzoïque a été étudié par la méthode de Mc Callum et Midgley (1975), dérivée de celle de Gran (1952), ce qui nous a permis de proposer trois grands groupes d'acidités : une acidité forte résiduelle, une acidité dite faible attribuée aux groupements carboxyliques (pK_a = 4,55) et une acidité dite très faible (pK_a = 8,90). Les interactions avec les ions ferriques ont été étudiées à l'aide de mesures protométriques. A partir des modes de complexation des molécules monomères, des formules de complexes sont proposées : une complexation de type salicylate avec le PC23 et de type catécholite avec le PC34b. Les constantes d'équilibre ont été calculées, d'abord en considérant les simplifications les plus couramment admises, puis avec des hypothèses tenant compte de l'effet chélate, en considérant le coordinat soit bidenté, soit tétradenté.

Les constantes d'équilibre variant à la fois avec la concentration des ions ferriques et le pH, nous nous sommes interrogés sur la validité des hypothèses faites dans les calculs, et sur les interprétations qui sont généralement données dans la littérature sur ce phénomène, interprétations souvent en contradiction avec les simplifications apportées dans les calculs des constantes d'équilibre.

MOTS CLES : complexes - fer (III) - modèles humiques - stabilité.

IRON (III) COMPLEXES WITH SYNTHETIC MODELS OF HUMIC ACIDS. TENTATIVE INTERPRETATION OF THE POTENTIOMETRIC TITRATION

Interactions of ferric ions with synthetic polycondensates were studied. The polycondensates used as models of humic acids were prepared by oxidative condensation of 2-3-dihydroxybenzoic acid (PC23) and 3,4-dihydroxybenzoic acid (PC34). The dialysates, the molecular weight of which are below 2000 for PC23 (PC23) and ranging from 2000 to 4000 for PC34 (PC34b), were studied in aqueous solutions.

Protometric measurements were carried out at 25°C in solutions of 1 mole.l⁻¹ ionic strength (NaClO₄). PC23 and PC34b concentrations of the solutions were respectively 0.1 g.l⁻¹ and 0.286 g.l⁻¹, those of ferric ions ranged from 2.10⁻⁵

(*) Laboratoire de Chimie Minérale, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Université de Reims - B.P. 347 - 51062 Reims Cédex.

to $2.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Titration curves for the PC23 polycondensate with 0.1 mol.l^{-1} NaOH indicate only one apparent step (Fig. 1). Gran's plots (Fig. 2) make it possible to take three groups of acidity into consideration : a strong acidity, a weak acidity probably due to the carboxylic groups and a very weak acidity probably due to the phenolic groups. Average pK_a values (Table I) were obtained from Henderson-Hasselbalch plots (Fig. 3).

Titration curves for solutions containing ferric ions with the PC23 polycondensate (Fig. 4) and the PC34b polycondensate (Fig. 5) indicate a strong complexation with release of four protons per Fe^{3+} ion. The proposed modes of complexation are related to those established in a previous work for the 2,3-dihydroxybenzoïc acid and the 3,4-dihydroxybenzoïc acid respectively : a salicylate mode for the PC23 polycondensate and a catecholate mode for the PC34b polycondensate.

Simplifications in the mathematical approach were necessary because of the complexity of such systems in which the species are not actually known. Three successive hypotheses were made for the calculation of the equilibrium constants of the Fe (III)-polycondensates complexes : first we considered that the bonding to the metal ions was made with independent sites of the ligand ; we considered then the chelate effect, the ligand being either bidentate or tetradentate. Formation curves (Fig. 6) indicate the predominance of the equilibrium involving the complex with the higher coordination number, in the 3.9-6 pH range. The calculated equilibrium « constants » decreasing with increasing pH and with increasing metal ion concentration (Tables II, III) in the three hypotheses. Similar phenomena have been reported for such compounds in most of the previous papers and the authors gave interpretations that we are led to question ; we consider them inconsistent with the calculation hypothesis and we suggest that the transposition of methods used for simple molecules with unique and well characterized structure, is not operative with badly known mixtures such as humic acids or the polycondensates studied in this work.

KEY WORDS : complexes - iron (III) - humic models - stability.

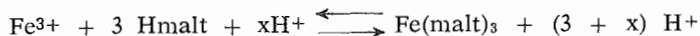
INTRODUCTION

Les macromolécules humiques possédant des groupements fonctionnels oxygénés, principalement carboxyliques et phénoliques, une approche de leurs interactions avec les cations métalliques peut se faire par étapes, en étudiant dans un premier temps des molécules monomères simples et des polycondensats préparés à partir de ces monomères.

Nous avons étudié les interactions du fer (III) avec les acides 2-3, 2-4, 2-6 et 3-4 dihydroxybenzoïques (GÉRARD *et al.*, 1987 ; APLINCOURT *et al.*, 1987). Des molécules modèles plus complexes ont été ensuite utilisées ; ces molécules ont été préparées par auto-condensation en présence d'oxygène, de l'acide 2-3 dihydroxybenzoïque d'une part et de l'acide 3-4 dihydroxybenzoïque d'autre part. Ne pouvant accéder directement à la concentration en Fe^{3+} libre pour cause d'absence d'électrode spécifique, comme cela a pu être fait avec le cuivre (APLINCOURT *et al.*, 1988), nous nous sommes limités à l'analyse de courbes de neutralisation protométrique des polycondensats, en absence et en présence d'ion ferrique. Une tentative d'interprétation des résultats de ces mesures a été faite en envisageant différents types de complexation. Nous avons ensuite discuté les interprétations couramment admises à partir de transposition de la loi d'action de masse à des mélanges de molécules complexes et non parfaitement connues.

I. PARTIE EXPERIMENTALE

Le perchlorate de fer (III) (produit VENTRON) a été recristallisé dans l'acide perchlorique (11,6 mol.l⁻¹), pour éviter les produits d'hydrolyse de l'ion Fe³⁺. Les solutions mères sont préparées à force ionique égale à 1 (NaClO₄) et dosées par l'EDTA (pH voisin de 2,5 - indicateur : acide salicylique). L'acidité forte résiduelle provenant de l'acide perchlorique est dosée en présence d'un excès de maltol (GÉRARD et HUGEL, 1980). Celui-ci forme un complexe Fe(malt)₃ très stable. La réaction



conduit à une courbe de neutralisation présentant un point d'équivalence très marqué pour 3 + x équivalents de soude ; la concentration en Fe³⁺ étant connue, l'excès d'acide fort est obtenu par différence.

Les polycondensats issus de l'acide 2-3 dihydroxybenzoïque et de l'acide 3-4 dihydroxybenzoïque, notés respectivement PC23 et PC34, ont été préparés au Centre de Pédologie Biologique du CNRS de Nancy par ANDREUX et PORTAL selon un processus déjà décrit (APLINCOURT *et al.*, 1988). L'étude avec le fer (III) sera limitée au dialysat du PC23 de masse molaire inférieure à 2000 (noté PC23) et à celui du PC34 dont les masses molaires sont comprises entre 2000 et 4000 (noté PC34b).

La dissolution des polycondensats, difficile en milieu acide, est réalisée vers pH = 9 par addition de soude; les solutions sont ensuite réacidifiées (HClO₄). Les mesures de pH ont été réalisées à 25° ± 0,1°C sous atmosphère d'azote, à l'aide d'une chaîne de titrage comprenant un pH-mètre à microprocesseur METROHM 654 et une microburette automatique METROHM 655 Dosimat.

Les solutions de PC23 contiennent toutes 5 mg de polycondensat et 0,5 ml d'acide perchlorique 0,1 mol.l⁻¹ pour un volume total initial de 50 ml, celles de PC34b contiennent 10 mg de polycondensat et 0,5 ml d'acide perchlorique 0,1 mol.l⁻¹ pour un volume initial de 35 ml. Lorsque le fer (III) est présent, sa concentration varie de 2.10⁻⁵ mol.l⁻¹ à 2.10⁻⁴ mol.l⁻¹.

II. ACIDITÉ DES POLYCONDENSATS

Seule est étudiée ici la fraction PC23, la fraction PC34b ayant été étudiée précédemment (APLINCOURT *et al.*, 1988). Les courbes de titrage par l'hydroxyde de sodium (Fig. 1) ne présentent apparemment qu'un seul point d'équivalence bien marqué. Le plus souvent, on observe deux points d'équivalence, ce qui permet de distinguer deux types d'acidités : celles dites « faibles » attribuées aux groupements carboxyliques et celles dites « très faibles », attribuées aux groupements phénoliques. Dans le cas d'un seul point d'équivalence, celui-ci est considéré comme correspondant à la fin de neutralisation de l'acidité dite « faible ».

La méthode de Mc CALLUM et MIDGLEY (1975) dérivée de celle de GRAN (1952), permet de préciser la part de l'acidité forte et de l'acidité totale titrable (Fig. 2).

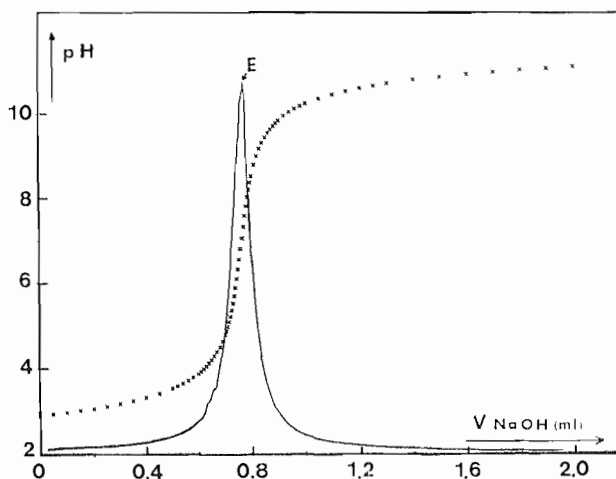


Figure 1 : Courbe de neutralisation du polycondensat PC23 (0,1 g.l⁻¹) par NaOH 0,1 mol.l⁻¹.
 (x) points expérimentaux ; (—) courbe dérivée
Neutralisation curve of the PC23 polycondensate (0.1 g.l⁻¹) with 0.1 mol.l⁻¹ NaOH.
 (x) experimental points ; (—) derivative curve.

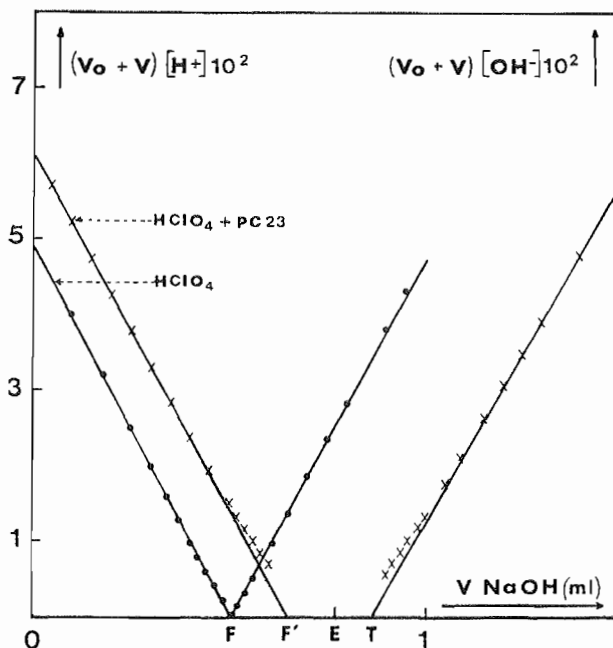


Figure 2 : Représentation de $(V_0 + V)[H^+]$ et $(V_0 + V)[OH^-]$ en fonction du volume de NaOH 0,1 mol.l⁻¹.
 (●) HClO₄ 10⁻³ mol.l⁻¹ ; (x) HClO₄ 10⁻³ mol.l⁻¹ + PC23 0,1 g.l⁻¹
 $(V_0 + V)[H^+]$ and $(V_0 + V)[OH^-]$ plots against the volume of 0.1 mol.l⁻¹ NaOH.
 (●) 10⁻³ mol.l⁻¹ HClO₄ ; (x) 10⁻³ mol.l⁻¹ HClO₄ + 0.1 g.l⁻¹ PC23.

Tant que sont seuls neutralisés les protons provenant de l'acidité forte, la courbe $(V + V_0)[H^+] = f(V)$ (où V et V_0 sont respectivement le volume de NaOH ajouté et le volume initial) suit une droite de pente théorique égale à $-C(\text{NaOH})$; le tracé de la droite permet de connaître le volume $V_{P'}$ de NaOH nécessaire à neutraliser cette acidité. En milieu basique, la fin de neutralisation des acidités dites « très faibles » est observée (volume $V_{T'}$) lorsque la courbe $(V_0 + V)[OH^-] = f(V)$ suit une droite parallèle à celle obtenue pour la neutralisation de HClO_4 seul, de pente théorique égale à $C(\text{NaOH})$. Le point E obtenu sur la courbe de neutralisation (Fig. 1) permet d'obtenir V_E , volume de fin de neutralisation de l'acidité dite faible.

On obtient ainsi pour l'échantillon de PC23 étudié, les concentrations des acidités forte ($V_{P'}-V_{P'}$), faible ($V_E-V_{P'}$, groupements carboxyliques notés AH) et très faible ($V_{T'}-V_{E'}$, groupements phénoliques notés BH), qui sont regroupés dans le Tableau I. L'origine de l'acidité forte présente dans le polycondensat n'est pas connue; elle pourrait se situer dans l'étape finale de préparation, lors de la décationisation des polycondensats, comme l'a indiqué I. LAMY (1986) pour des solutions d'acides fulviques extraits de sols.

Tableau I : Acidité des polycondensats PC23 et PC34b.

Acidic properties of PC23 and PC34b polycondensates.

	Acidité forte	Acidité faible Groupements COOH			Acidité très faible		
	mol.l ⁻¹	C _A (mol.l ⁻¹)	pK _{a1}	n ₁	C _B (mol.l ⁻¹)	pK _{a2}	n ₂
PC23 (0,1 g.l ⁻¹)	2,92.10 ⁻⁴	2,45.10 ⁻⁴	4,55	1,7	1,70.10 ⁻⁴	8,90	1,5
PC34b (*) (0,286 g.l ⁻¹)	1,20.10 ⁻³	9,64.10 ⁻⁴	4,35	1,4	9,07.10 ⁻⁴	8,80	2,1

(*) APLINCOURT et al., 1988.

Le polycondensat PC23 étant un mélange d'espèces de masses molaires inférieures à 2000 avec une distribution inconnue, il est peu probable de rencontrer deux groupements identiques de même constante d'acidité. Nous sommes donc conduits à déterminer des constantes moyennes pour chacun des deux groupes de sites envisagés; en considérant les coefficients de dissociation α_A et α_B respectivement pour les sites carboxylique et phénolique (voir APLINCOURT et al., 1988, pour le polycondensat PC34 b), on utilise la relation d'Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

où n est une constante empirique. α_A et α_B sont obtenus à partir des expressions de conservation de masse et de charge :

$$\alpha_A = \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{X - [AF^-]}{C_A} \quad \text{et} \quad \alpha_B = \frac{[B^-]}{C_B} = \frac{X - [AF^-] - C_A}{C_B}$$

où C_A et C_B sont les concentrations totales respectives des groupements A et B, $[A^-]$ et $[B^-]$ les concentrations respectives des formes déprotonées de ces mêmes sites, $[AF^-]$ celle de l'acidité forte du polycondensat; X représente la somme des concentrations accessibles directement :

$$X = [H^+] - [OH^-] + [Na^+] - [ClO_4^-]$$

La constante d'acidité moyenne est obtenue pour $\alpha = 0,5$ (Fig. 3). Les résultats obtenus pour le polycondensat PC23 sont regroupés Tableau I avec ceux

obtenus pour le PC34b (APLINCOURT *et al.*, 1988) qui sera également étudié dans ses interactions avec le fer (III).

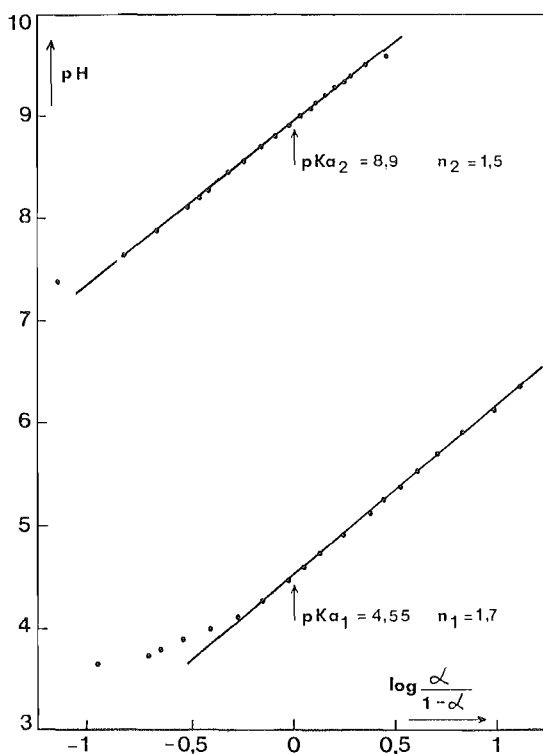


Figure 3 : Représentation d'Henderson-Hasselbalch ; polycondensat PC23.
Henderson-Hasselbalch plots ; PC23 polycondensate.

III. COMPLEXATION AVEC LE FER (III)

Les courbes de neutralisation par l'hydroxyde de sodium (Fig. 4 et 5) de solutions de concentrations constante en polycondensat et variable en fer (III) montrent une complexation de ce dernier avec libération de protons. Aussi bien avec le PC23 que le PC34b, le décalage des points d'équivalence des courbes correspond à la libération d'environ 4 moles de proton par mole de fer (III).

L'étude de cette complexation par des composés de structure mal définie oblige à faire des hypothèses concernant la nature des sites complexants. Pour cela la démarche la plus immédiate consiste à partir de la structure des monomères qui ont été condensés, et à considérer une complexation par les mêmes sites. Pour le PC23 sont considérés les sites carboxyliques AH et phénoliques CH (groupement, en position ortho dont l'acidité est trop faible pour être titrée) donnant un chélate de type salicylate ; pour le PC34b, les sites phénoliques BH et CH sont supposés donner un chélate de type catécolate.

La libération de 4 moles de proton par mole de fer (III) peut correspondre pour le PC23 à la formation des complexes chélatés successifs $FeAC^+$ puis $FeA_2C_2^-$ et pour le PC34b $FeBC^+$ puis $FeB_2C_2^-$.

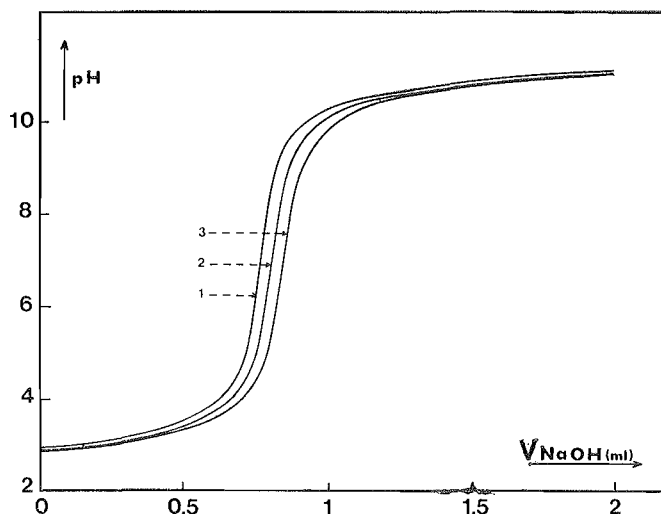


Figure 4 : Courbes de neutralisation par NaOH $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pour le système PC23/Fe(III).
 (1) PC23 $0,1 \text{ g.l}^{-1}$; (2) PC23 $0,1 \text{ g.l}^{-1}$ + $\text{Fe}^{3+} 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$;
 (3) PC23 $0,1 \text{ g.l}^{-1}$ + $\text{Fe}^{3+} 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

Neutralisation curves with NaOH 0.1 mol.l^{-1} for the PC23/Fe(III) system.

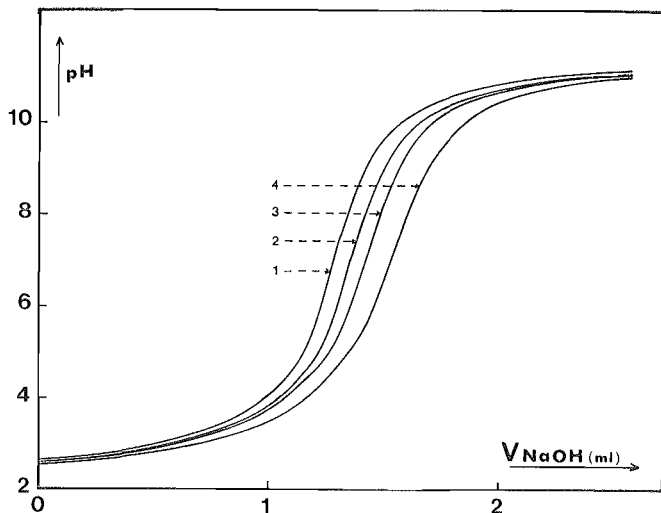


Figure 5 : Courbes de neutralisation par NaOH $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pour le système PC34b/Fe(III).
 (1) PC34b $0,286 \text{ g.l}^{-1}$; (2) PC34b $0,286 \text{ g.l}^{-1}$ + $\text{Fe}^{3+} 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$;
 (3) PC34b $0,286 \text{ g.l}^{-1}$ + $\text{Fe}^{3+} 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
 (4) PC34b $0,286 \text{ g.l}^{-1}$ + $\text{Fe}^{3+} 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

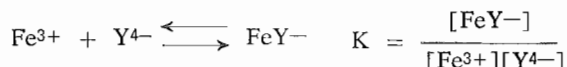
Neutralisation curves with NaOH 0.1 mol.l^{-1} for the PC34b/Fe(III) system.

A) DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

Les choix faits quant à la nature des sites complexants ont des conséquences importantes pour les résultats obtenus dans le calcul de ces constantes, en particulier en ce qui concerne l'effet chélate. La démarche généralement suivie

consiste à considérer dans les calculs des sites complexants A⁻ déprotonés, monodentés et indifférenciés, la concentration totale en sites étant celle de l'acidité totale titrable (TAKAMATSU et YOSHIDA, 1978 ; STEVENSON, 1982 ; BIZRI *et al.*, 1984, 1985 ; LAMY, 1986) ; APLINCOURT *et al.*, 1988) considèrent des sites indépendants, mais en distinguant sites carboxyliques et phénoliques, avec formation de complexes bidentés, ce qui peut paraître contradictoire.

Pour que la loi d'action de masse puisse être correctement appliquée, des sites considérés indépendants doivent appartenir à des molécules différentes. Considérons en effet l'équilibre bien connu entre le fer(III) et l'EDTA (Y⁴⁻) qui se comporte en coordinat hexadenté. L'équilibre et sa constante s'écrivent :



Si par contre, on considère des sites indépendants aminés (notés N) et carboxyliques (notés O⁻), la constante s'écrit :

$$K' = \frac{[\text{FeY}^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{N}]^2[\text{O}^{-}]^4} = \frac{[\text{FeY}^{-}]}{1024[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]^6} = \frac{K}{1024[\text{Y}^{4-}]^5}$$

avec [N] = 2[Y⁴⁻] et [O⁻] = 4[Y⁴⁻]

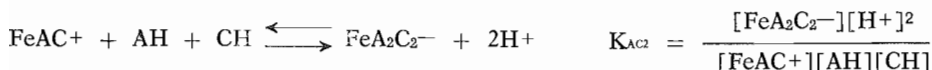
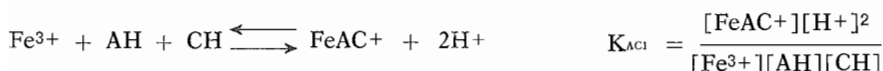
Le résultat obtenu est évidemment très différent, et la « constante » n'en est plus une puisque dépendante de la concentration en Y⁴⁻ donc du pH, phénomène d'ailleurs observé dans les études de complexes de polycondensats et de substances humiques.

Dans ce qui suit, les résultats concernant les complexes du PC23 et du PC34b ont été exploités en faisant successivement trois hypothèses ; nous reprenons tout d'abord celle d'APLINCOURT *et al.* (1988) qui considèrent un coordinat bidenté avec des sites AH (carboxyliques), BH et CH (phénoliques) distincts. Nous considérons ensuite un calcul cohérent avec l'hypothèse de coordinats bidentés, en prenant en compte non plus des sites AH et CH indépendants dans le PC23, BH et CH dans le PC34b, mais des sites bidentés ACH₂ et BCH₂ respectivement. Dans une troisième hypothèse, nous envisageons un seul complexe dans lequel le coordinat serait tétradenté avec libération de 4 moles de protons par mole de fer(III) de type Fe(AC)₂⁻ pour le PC23 et de type Fe(BC)₂⁻ pour le PC34b.

B) COMPLEXATION DU PC23

— Hypothèse 1

Les équilibres envisagés sont :



En tenant compte du monomère de départ qui est l'acide 2-3 dihydroxybenzoïque, on considère que chaque site AH est voisin d'un site CH et on admettra que les concentrations totales C_A et C_C de ces deux sites sont égales ; les équations de conservation de masse et de charge sont les suivantes :

$$C_A = C_C = [AH] + [A^-] + [FeAC^+] + 2 [FeA_2C_2^-] \quad (1)$$

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [FeAC^+] + [FeA_2C_2^-] \quad (2)$$

$$[H^+] + [Na^+] + [FeAC^+] + 3 [Fe^{3+}] = [OH^-] + [FeA_2C_2^-] + [A^-] + [ClO_4^-]_{HClO_4} + [ClO_4^-]_{Fe(ClO_4)_3} + [AF^-] \quad (3)$$

[AF⁻] étant la concentration en acidité résiduelle forte.

En notant X la somme des termes liés aux concentrations mesurables directement :

$$X = [H^+] + [Na^+] - [OH^-] - [ClO_4^-]_{HClO_4} - [AF^-]$$

l'expression (3) devient :

$$X + [FeAC^+] + 3[Fe^{3+}] = [FeA_2C_2^-] + 3C_{Fe} + [A^-]$$

En la combinant avec (1), on obtient :

$$X = 2(2[FeA_2C_2^-] + [FeAC^+]) + [A^-]$$

Puis en combinant avec (2) et en utilisant la relation d'Henderson-Hasselbach :

$$X = 2C_A - 2[AH] - [A^-]$$

$$[AH] = \frac{2C_A - X}{2 + (K_{a1}/[H^+])^{1/n1}}$$

L'expression de \bar{n} , nombre moyen de sites A et C engagés dans les complexes est la suivante :

$$\bar{n} = \frac{2}{C_{Fe}} \cdot (C_A - [AH] - [A^-]) = \frac{2}{C_{Fe}} \cdot (C_A - [CH])$$

$$\bar{n} = \frac{2}{C_{Fe}} \cdot (C_A - [AH] \cdot (1 + (K_{a1}/[H^+])^{1/n1}))$$

Par ailleurs, les sites BH n'interviennent pas dans la zone de pH étudiée (pH < 6). Le tracé des courbes $\bar{n} = f[-\log([AH][CH]/[H^+]^2)]$ permet d'évaluer les valeurs « moyennes » des constantes K_{AC1} et K_{AC2} pour $\bar{n} = 1$ et 3 respectivement. Dans le cas du PC23 (Fig. 6), les valeurs de \bar{n} sont toujours supérieures à 2, ce qui indique, si l'hypothèse est fondée, que le complexe FeAC⁺ est totalement formé et que Fe³⁺ libre a disparu. On ne peut donc calculer que la constante K_{AC2} en calculant les concentrations [FeAC⁺] et [FeA₂C₂⁻] à l'aide des expressions simplifiées de conservation de masse (1) et (2), où [Fe³⁺] = 0

$$[FeA_2C_2^-] = C_A - C_{Fe} - [CH] = C_A - C_{Fe} - [AH] (1 + (K_{a1}/[H^+])^{1/n1})$$

$$[FeAC^+] = C_{Fe} - [FeA_2C_2^-]$$

K_{AC2} est alors calculable pour chaque valeur de pH (Tableau II).

— Hypothèse 2

On considère cette fois les formes libres du coordinat comme étant celles d'un coordinat bidenté qui peut prendre deux formes acidobasiques dans la zone de pH étudiée : ACH₂ et ACH⁻, à la place des formes CH, AH et A⁻ de la première hypothèse.

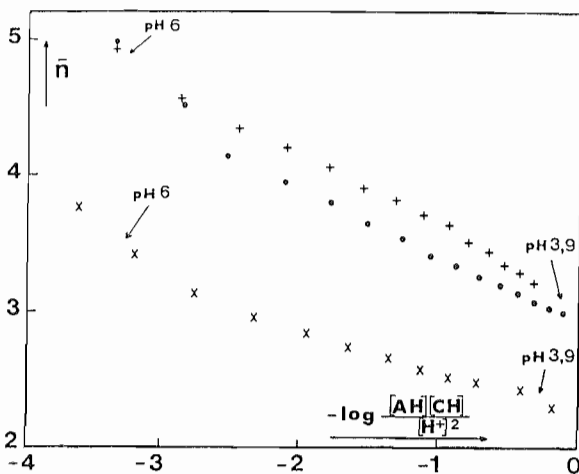


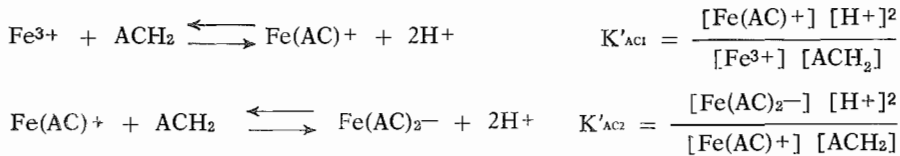
Figure 6 : Courbes de formation pour le système PC23/Fe(III)
 (+) $C_{Fe} = 2.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$; (●) $C_{Fe} = 5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$;
 (x) $C_{Fe} = 7.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

Formation curves for the PC23/Fe(III) system.

pH \ $C_{Fe} \cdot 10^5 \text{ mol.l}^{-1}$	Hypothèse I $\log K_{AC2}$			Hypothèse II $\log K'_{AC2}$			Hypothèse III $\log K''_{AC2}$		
	2	5	7	2	5	7	2	5	7
4,0	-0,2	-0,2	-0,8	-3,9	-3,9	-4,6	-11,4	-11,5	-11,8
4,2	-0,3	-0,4	-1,1	-4,0	-4,2	-4,9	-12,0	-12,2	-12,5
4,4	-0,3	-0,6	-1,4	-4,0	-4,4	-5,2	-12,4	-12,8	-13,3
4,6	-0,2	-0,7	-1,6	-3,9	-4,6	-5,5	-12,9	-13,4	-13,9
4,8		-0,8	-1,8		-4,7	-5,7	-13,4	-13,7	-14,7
5		-0,8	-2,0		-4,7	-5,9		-14,2	-15,4
5,3			-2,4			-6,2			-16,3
5,6			-2,6			-6,5			-17,3
5,9			-2,8			-6,7			-18,3

Tableau II : « Constantes » d'équilibre pour le système PC23/Fe(III) ; Variations avec le pH et la concentration analytique C_{Fe} en Fe(III) ; (PC23 0,1 g.l⁻¹).
 Equilibrium « constants » for the PC23/Fe(III) system ; Variations with the pH and the Fe(III) analytical concentration.
 Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

Les équilibres s'écrivent cette fois :



Les expressions sont établies comme précédemment et conduisent au calcul pour chaque pH d'une constante K'_{Ac2} (Tableau II) à partir de :

$$[\text{ACH}_2] = \frac{2 C_A - X}{2 + (K_{a1}/[\text{H}^+])^{1/n1}}$$

$$[\text{Fe}(\text{AC})_2^-] = C_A - C_{\text{Fe}} - [\text{ACH}_2] (1 + (K_{a1}/[\text{H}^+])^{1/n1})$$

$$[\text{Fe}(\text{AC})^+] = C_{\text{Fe}} - [\text{Fe}(\text{AC})_2^-]$$

— Hypothèse 3

On envisage ici non plus la formation de $\text{Fe}(\text{AC})_2^-$ à partir de 2 sites AC bidentés indépendants, mais d'un seul site tétradenté $(\text{ACH}_2)_2$. On considère alors une hypothèse supplémentaire en supposant que les groupements carboxyliques libres de ces sites sont soit tous deux protonés $(\text{ACH}_2)_2$ soit tous deux déprotonés $(\text{ACH}^-)_2$.

La constante unique est : $K''_{\text{Ac2}} = \frac{[\text{Fe}(\text{A}_2\text{C}_2)^-][\text{H}^+]^4}{[\text{Fe}^{3+}][(\text{ACH}_2)_2]}$

avec $[(\text{ACH}_2)_2] = \frac{2C_A - X}{2(1 + (K_{a1}/[\text{H}^+])^{1/n1})}$

$$[\text{Fe}(\text{A}_2\text{C}_2)^-] = 1/2 C_A - [(\text{ACH}_2)_2] (1 + (K_{a1}/[\text{H}^+])^{1/n1})$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}} - [\text{Fe}(\text{A}_2\text{C}_2)^-]$$

Les résultats obtenus pour des concentrations en fer(III) allant de 2.10^{-5} mol.l⁻¹ à 7.10^{-5} mol.l⁻¹ et pour des valeurs de pH allant de 4 à 6 sont regroupés Tableau II.

C) COMPLEXATION DU PC34b

Les sites intervenant sont cette fois BH et CH tous deux phénoliques et n'existant à l'état libre que sous forme protonée (pH < 6). Les calculs, analogues à ceux effectués pour le PC23 montrent également que, si les hypothèses sont fondées, le fer(III) libre a pratiquement disparu pour l'ensemble de la zone de pH étudiée ; seule la constante de l'équilibre de formation de $[\text{Fe}(\text{BC})_2]^-$ peut être évaluée.

Les valeurs de log (K_{bc2}) pour différentes concentrations en fer(III) et différents pH sont données Tableau III.

Tableau III : « Constantes » d'équilibre pour le système PC34b/Fe(III) ; Variations avec le pH et la concentration analytique en Fe(III) ; (PC34b 0,286 g.l⁻¹).

Equilibrium « constants » for the PC34b/Fe(III) system ; Variations with the pH and the Fe(III) analytical concentration.

		Hypothèse I			Hypothèse II			Hypothèse III		
		log K _{BC2}			log K' _{BC2}			log K'' _{BC2}		
pH	C _{Fe} · 10 ⁺⁵ mol.l ⁻¹	5	10	20	5	10	20	5	10	20
	3,9		-2,1	-2,2	-2,3	-5,2	-5,3	-5,4	-12,4	-12,5
4,2		-2,3	-2,5	-2,6	-5,4	-5,6	-5,8	-13,2	-13,3	-13,4
4,5		-2,7	-3,0	-3,1	-5,9	-6,1	-6,1	-14,4	-14,5	-14,6
4,8		-3,3	-3,5	-3,7	-6,4	-6,6	-6,9	-15,5	-15,6	-15,8
5,1		-4,0	-4,0	-4,1	-7,1	-7,2	-7,3	-16,8	-16,8	-16,8
5,4		-4,5	-4,5	-4,5	-7,6	-7,6	-7,7	-17,9	-17,9	-18,0
5,7		-4,8	-4,9	-4,9	-7,9	-8,0	-8,1	-19,0	-19,1	-19,2

DISCUSSION

Le comportement de ces polycondensats avec le fer(III) est analogue à celui observé pour les polycondensats PC34a et PC34b avec le cuivre(II) (APLINCOURT *et al.*, 1988) ; on constate une diminution des « constantes » d'équilibre quand le pH augmente, quelle que soit la concentration et quelle que soit l'hypothèse envisagée dans notre étude. Ni l'hypothèse 1 qui est la plus proche de celles relevées dans la littérature, ni l'hypothèse 3 correspondant à un effet chélate important ne donnent de « constante » d'équilibre réellement constante, bien que cette dernière hypothèse soit probablement la plus proche de la réalité. APLINCOURT *et al.* (1988) ont montré que la diminution des constantes écrites sous forme de constantes d'équilibre pouvait fort bien correspondre à une augmentation de ces mêmes constantes écrites sous forme de constantes de stabilité. Suit alors la proposition généralement admise et reprise du modèle de GOSH et SCHNITZER (1980), qui suppose un étirement de la macromolécule par répulsion électrostatique des sites chargés négativement, apparaissant quand le pH augmente. Ce phénomène expliquerait l'augmentation de la stabilité par apparition de sites de complexation auparavant masqués. Le problème se pose-t-il uniquement dans ces termes ?

Il est clair que des coordinats basiques sont de plus en plus engagés dans les complexes quand le pH augmente, mais les constantes de formation n'en restent pas moins constantes quand le pH varie. Ne doit-on pas plutôt conclure ici que les hypothèses et simplifications admises ne permettent pas de décrire

correctement les phénomènes intervenant en solution ? Une application fondée de la loi d'action de masse doit conduire à des constantes indépendantes du pH et de la concentration des espèces en solution. L'explication par l'étirement de la molécule quand le pH augmente admet implicitement la fixation de plusieurs ions métalliques par molécule de polycondensat, ce qui n'apparaît pas dans l'expression de la constante d'équilibre la plus couramment utilisée. Peut-on par ailleurs considérer dans les calculs à la fois la formation d'un chélate et des sites A et C indépendants ; ou les sites A et C appartiennent à la même molécule ou ils appartiennent à des molécules différentes. Quelle est dans ces conditions la signification physique de la « constante » d'équilibre ainsi obtenue ? Son rapport avec la stabilité réelle des complexes nous apparaît très discutable.

L'explication de la diminution des constantes d'équilibre quand la concentration en cation augmente, attribuée au fait que les sites disponibles sur le polycondensat deviennent plus difficilement accessibles, pose les mêmes questions : on admet implicitement que plusieurs ions métalliques viennent se fixer sur une molécule du polycondensat, ce qui n'apparaît pas dans l'écriture des équilibres.

Avec ces polycondensats comme avec les substances humiques naturelles, nous sommes en présence d'échantillons qui sont des mélanges de molécules de masses molaires élevées, ayant subi une oxydation sur des sites non identifiés. Dans ces conditions, la complexation des cations métalliques doit se faire par des voies très variées avec des comportements de coordinats parfois monodentés parfois polydentés et variant d'une molécule à l'autre, ce qui explique qu'aucune de nos trois hypothèses, y compris l'hypothèse 3 prenant le mieux en compte l'aspect « macromolécule », ne donne de résultat satisfaisant. N'est-il pas vain dans ces conditions de raisonner par analogie systématique avec les situations bien connues des molécules de masses molaires faibles et de structures parfaitement connues ? Le degré d'engagement des cations métalliques des sols dans les complexes avec des substances humiques est probablement mieux perçu en comparant des mesures directes : par exemple la concentration en métal libre mesurée avec une électrode spécifique, quand elle est disponible, ou bien la comparaison de courbes de neutralisation acidobasique en absence et en présence de cation métallique : une substance humique fixant les cations métalliques avec libération de protons en libèrera d'autant plus que le complexe formé sera plus stable, ce qui peut se déduire directement de courbes de neutralisation. Une étude plus quantitative et plus détaillée des substances humiques naturelles nécessite une approche très différente qui passe notamment par la connaissance de leurs structures moléculaires.

Reçu pour publication : Juillet 1989
Accepté pour publication : Mai 1990

REMERCIEMENTS : Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de l'A.T.P. « Matière organique des sols » du P.I.R.E.N. (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement). Nos remerciements vont au C.N.R.S. et à la région Champagne-Ardenne pour leur aide financière, et à MM. F. ANDREUX et J.-M. PORTAL du Centre de Pédologie Biologique de Nancy (C.N.R.S.) pour la préparation des polycondensats.

BIBLIOGRAPHIE

- APLINCOURT M., BEE A., GERARD C., HUGEL R.P. & PRUDHOMME J.-C., 1987. — Modeling of the interactions of metal cations with soil organic matter. Part 3 : Thermodynamic stability of copper(II) and iron(III) complexes with 3,4-dihydroxybenzoic acid. *J. Chem. Research* (S.) 398 ; (M) 3214-3241.
- APLINCOURT M., BEE-DEBRAS A. et PRUDHOMME J.-C., 1988. — Complexes du cuivre(II) avec des molécules modèles de synthèse et implications pour l'interaction du cuivre avec la matière organique des sols. *Science du sol*, 26, 3, 157-168.
- BIZRI Y., CROMER M., SCHARFF J.-P., GUILLET B. et ROUILLER J., 1984. — Constantes de stabilité de complexes organo-minéraux. Interactions des ions plombés avec les composés organiques hydrosolubles des eaux gravitaires de podzol. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48, 227-234.
- BIZRI Y., CROMER M., LAMY I. et SCHARFF J.-P., 1985. — Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles (acides cafféique et tiron) et naturels (substances humiques). *Analisis* 13, 128-133.
- GÉRARD C. & HUGEL R.P., 1980. — Iron(III) - Complexes of maltol (3-Hydroxy-2-methyl-4-pyrone), including hydroxo-complexes, in an acidic medium. *J. Chem. Research* (S) 314 ; (M) 3927-3957.
- GÉRARD C., NJOMGANG R., PIERRARD J.-C., RIMBAULT J. & HUGEL R.P., 1987. — Modelling of the interactions of metal cations with soil organic matter. Part 2 : Thermodynamic stability of iron(III) and manganese(II) complexes with three dihydroxybenzoic acids. *J. Chem. Research* (S) 294 ; (M) 2516-2535.
- GOSH K. & SCHNITZER M., 1980. — Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.*, 129 (5), 266-276.
- GRAN G., 1952. — Determination of the equivalence point in potentiometric titration. *Analyst*, 77, 661-671.
- LAMY I., 1986. — *Complexation dans les systèmes organominéraux modèles et naturels. Etude comparative des interactions cuivre(II)-ligand(s) monomère(s) et cuivre(II)-polymères*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon.
- McCALLUM C. & MIDGLEY D., 1975. — Linear titration plots for the potentiometric determination of mixtures of strong and weak acids. *Analyt. Chim. Acta*, 78, 171-181.
- STEVENSON F.J., 1982. — *Humus Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 443 p.
- TAKAMATSU T. & YOSHIDA T., 1978. — Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Sci.*, 125, 377-386.