

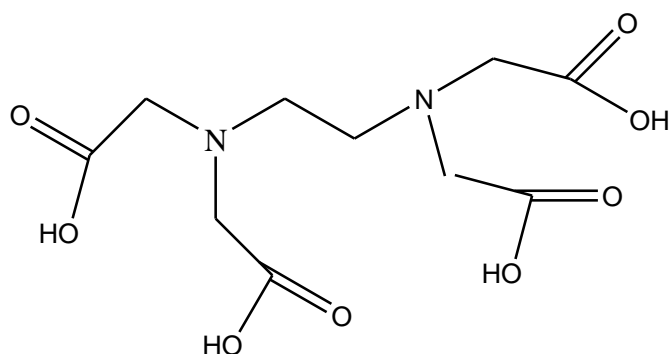
Chapitre VI

VI. TITRAGES COMPLEXOMETRIQUES

I. PRINCIPE

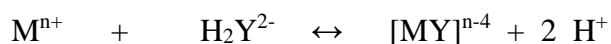
Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelées ligands ou coordinats. Les Ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination. La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc...).

Les acides amino-carboxyliques sont des excellents agents complexants ; le plus utilisé d'entre eux est l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) représenté par H_4Y . Mais EDTA n'est très soluble dans l'eau. On utilise ses sels dissodiques Na_2YH_2 .



Les formes majoritaires de l'EDTA sont respectivement selon les pH croissants : H_4Y ; H_3Y^- ; H_2Y^{2-} ; HY^{3-} ; Y^{4-} . Les pKa des différents couples acide/ base sont respectivement de ; 2,0 ; 2,66 ; 6,16 ; 10,24.

Cette molécule possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et deux groupements amine. L'EDTA est donc un ligand hexavalent. La réaction de l'anion EDTA avec un ion métallique M^{n+} est décrite par l'équation



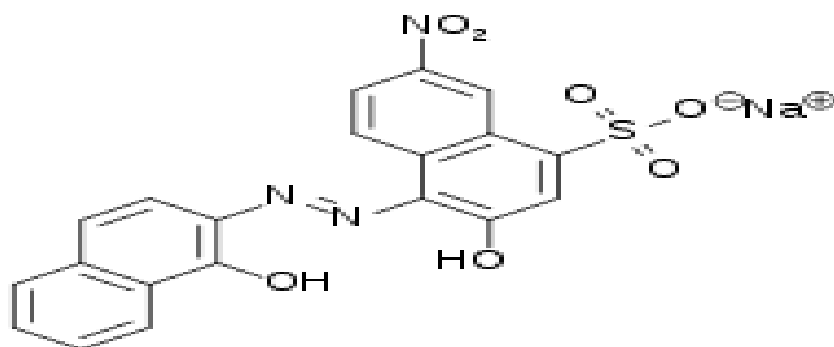
La réaction de complexation libère des ions H^+ . Si le milieu est très acide l'équilibre se déplace dans le sens de la dissociation du complexe. Si le milieu est trop basique il se forme un hydroxyde métallique $M(OH)_2$ qui se précipite. En conséquence, le dosage complexométrique doit se faire dans un milieu ni trop acide ni trop basique. On ajoute alors une solution ammoniacale tampon de $pH = 10$.

Choix de l'indicateur

Pour un dosage complexométrique il est nécessaire d'employer un indicateur coloré afin de visualiser le point équivalent. Nous allons utiliser comme indicateur le Noir d'Eriochrome T (NET) pour le dosage des cations métalliques.

Noir d'Eriochrome T:

3-Hydroxy-[1-hydroxy-2-naphtaleny]azo]7-nitro-naphtaleno-sulfonate de sodium



En présence de cation métallique le NET prend la couleur rouge. A l'absence de cations métalliques, le NET prend la teinte bleue. L'équivalence lors du dosage complexométrique est marquée par le passage de couleur rouge à la couleur bleue.

II. DURETE D'UNE EAU

II.1. Définitions et unités

L'eau contient des substances minérales dissoutes comme le calcium et le magnésium par exemple. La dureté - ou titre hydrotimétrique - d'une eau est une grandeur reliée à la somme des concentrations en cations métalliques, à l'exception de ceux des métaux alcalins (K^+ , Na^+). La dureté d'une eau représente la concentration en ion Ca^{2+} et Mg^{2+} . La dureté s'exprime en degré hydrotimétrique (TH°) qui correspond à une concentration en ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} égale à $C = 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1}$. Un degré hydrotimétrique correspond aussi à un degré français ($1^\circ f$). En

outre il existe d'autres degrés (allemand et anglais) et des correspondances entre les différents degrés : 1° français = $0,56^\circ$ allemand = $0,70^\circ$ anglais

Concentrations en ppm, ppb.

On peut exprimer la concentration d'une eau en utilisant d'autres unités

Exemple : on considère une eau minérale dont la concentration molaire en ion calcium est de 20 mg.L^{-1} . Calculons la concentration molaire. On donne $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{40} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1} \cong 5^\circ \text{TH}$$

Les anglo-saxons utilisent fréquemment les concentrations exprimées en ppm et ppb.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ partie par million} = 1 \text{ mg.kg}^{-1} \cong 1 \text{ mg.L}^{-1} .$$

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ partie par milliard} = 1 \text{ mg.t}^{-1} \cong 1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1} \text{ (one billion=un milliard)}$$

En conclusion, l'eau minérale a une concentration massique égale à 20 mg.L^{-1} , soit 20 ppm ; une concentration molaire égale à $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. Le degré hydrothymétrique est 5°TH ;

Remarques:

Pour l'eau du robinet, la dureté doit-être inférieure à 30°TH , l'optimum se situant entre 12°TH et 15°TH . On distingue les eaux « douces » (moins de 15°f), « dures » (de 15 à 35°f) et « très dures » (plus de 35°f).

Les eaux courantes ont des degrés hydrotimétriques échelonnés entre 0 et 50. Quand une eau possède un degré hydrotimétrique $^\circ \text{TH} > 50$ on dit qu'elle est dure. Les conséquences des eaux dures sont nombreuses et variées :

- entartrent les canalisations ;
- diminuent les propriétés détergentes des lessives et savons qu'il faut alors utiliser en plus grande quantité ;
- provoquent des traces blanches sur la vaisselle ;
- dessèchent la peau et les cheveux
- protègent les canalisations de la corrosion
- facilitent le rinçage
- apportent du calcium dans l'alimentation.

Dans les brochures techniques, on exprime souvent la dureté en mg/L de carbonate de calcium (CaCO_3) ou en partie pour million (p.p.m.) de carbonate de calcium.

la dureté s'exprime en degrés français ; 1°f correspond à 10 mg par litre de carbonate de calcium, correspondant à une concentration molaire de 0,01 mol / L soit 10 mmol.

L'unité internationale est le meq / L correspondant à une concentration de 50 mg L de carbonate de calcium soit 0,5 mmol / L.

II.2. Dureté permanente et dureté temporaire :

Au cours d'une ébullition prolongée, une partie des ions participant à la dureté de l'eau sont éliminés par la précipitation de carbonates de calcium et de magnésium. La dureté de l'eau qui a subi un tel traitement est appelé "dureté permanente". La différence entre la dureté totale et la dureté permanente s'appelle "dureté temporaire" ; c'est à dire la partie des sels précipitables lors de l'ébullition de l'eau.

Dureté totale = dureté permanente + dureté temporaire

II. DOSAGES COMPLEXOMETRIQUES DU Ca^{2+} ET DU Mg^{2+}

II.1. Principe du dosage :

C'est un dosage complexométrique par l'E.D.T.A. les ions métalliques se combine avec L'EDTA dans un rapport 1:1 indépendamment de la valeur de leur charge. En fait la solution titrante est la solution dissodique d'EDTA, notée Na_2YH_2 .

L'équation du dosage est $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \leftrightarrow [\text{MY}]^{2-} + 2 \text{H}^+$

Il faut effectuer la réaction dans une solution tampon de pH très voisin de 10.

L'indicateur coloré utilisé est le NET. L'équivalence est repérable par un changement de couleur; le virage d'un indicateur coloré (le NET.) du rose au bleu indiquera la fin des réactions de dosage.

II.2. Mode opératoire :

Détermination de la dureté totale de l'eau minérale : Le montage est schématisé ci-après. Il est impératif d'introduire les composés dans l'ordre indiqué.

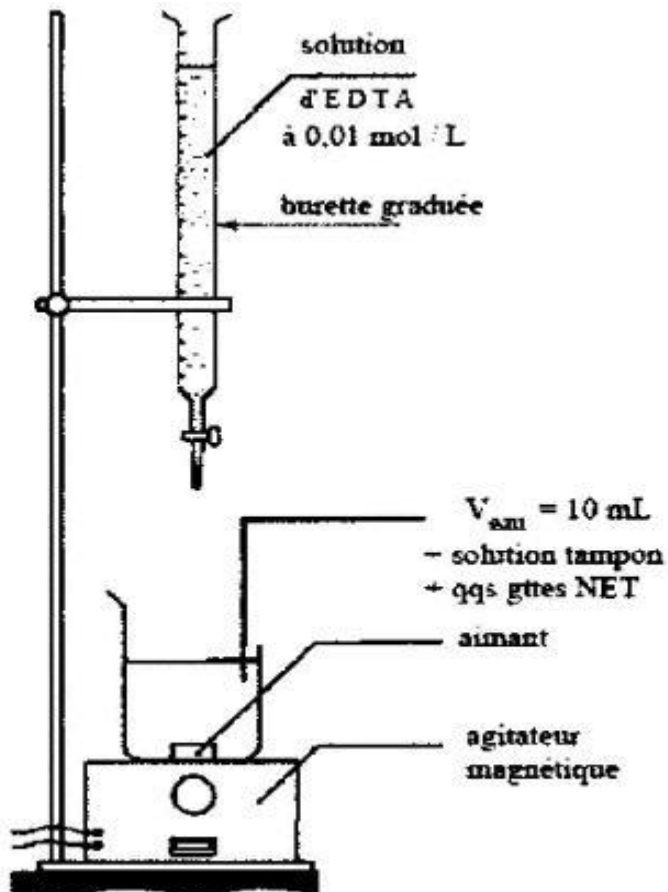
- La solution à doser est constituée par $V_{\text{eau}} = 10 \text{ mL}$ d'eau minérale. L'introduire dans un bécher.
- Introduire 20 mL de la solution tampon pH = 10 dans le bécher.
- Ajouter une pincée de N.E.T. dans le bécher.
- La burette contient la solution d' EDTA. (ajuster au zéro).

Faire un dosage rapide suivi d'un dosage précis. Relever le volume équivalent V_{eq} (dosage précis).

3°) Détermination de la dureté permanente de l'eau de l'eau minérale

Filtrer soigneusement l'eau minérale qui a bouilli afin d'éliminer les dépôts blancs qui s'y sont formés et compléter, avec de l'eau distillée de fraîche date, le filtrat à 100 mL (utiliser une fiole jaugée). Dosier, en procédant comme précédemment, cette eau. Relever le volume équivalent V'_{eq} .

Dispositif expérimental



A l'équivalence, démontrer que la quantité n (en mol) d'ions EDTA est égale au nombre de mol de calcium Ca^{2+} et de magnésium Mg^{2+} . On peut en déduire la concentration C en ions calcium et magnésium de l'échantillon d'eau prélevé. Pour cela $n = C \times V_{\text{eau}} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{eq}}$

$$C = \frac{C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{eq}}}{V_{\text{eau}}}$$

Déterminer, dans chaque cas, et en déduire la dureté totale et la dureté permanente de l'eau minérale.

Dans les brochures techniques, on exprime souvent la dureté en mg/L de carbonate de calcium (CaCO_3) ou en partie pour million (p.p.m.) de carbonate de calcium

Exercice d'application

VII.4. LES CONSTANTES DE COMPLEXATION

On peut justifier la stabilité des complexes formés par les constantes thermodynamiques de complexation.

VII.4. 1. Constante de complexation

VII.4. 1. 1. Constante de formation

Un **complexe** est un **édifice polyatomique ML_n** constitué d'un atome ou d'un **cation central M** entouré de n molécules ou ions (**L**) **appelés ligands**. Le complexe peut être chargé ou non.

l'équation de formation du complexe : $\text{M} + n \text{L} \leftrightarrow \text{ML}_n$

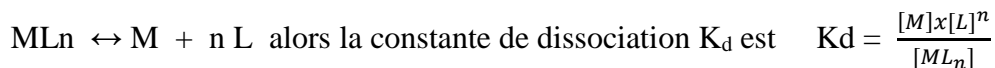
D'après la relation de Guldberg et Waage, la constante de formation du complexe K_f , noté β

est donnée par la relation $K_f = \beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \times [\text{L}]^n}$

VII.4. 1. 2. Constante de dissociation

La constante de dissociation est la constante de réaction associée à la dissociation d'un composé chimique.

Si un complexe de formule A_xB_y se dissocie selon la réaction



Remarque :

- La constante de formation est l'inverse de la constante de dissociation $K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{1}{\beta_n}$
- On définit aussi le $\text{p}K_d$ comme étant : $\text{p}K_d = -\log K_d$

VII.4. 2. Stabilité des complexes :

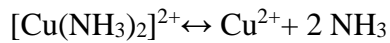
- K_d et $\text{p}K_d$ dépendent du complexe considéré et de la température.

- **Un complexe est d'autant plus stable** qu'il est peu dissocié, donc que la réaction de dissociation est peu avancée, donc que **Kd est petite, et pKd grande**.

Plus le pKd est grand plus le complexe est stable. On considère si le pKd > 4, on néglige la réaction de formation

Exemples :

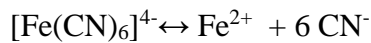
L'équation de dissociation de l'ion complexe diamminecuivre (II) est :



La constante de dissociation est $Kd = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{NH}_3]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]} = 10^{-7,6}$

pKd = 7,6 donc le complexe est considéré comme stable

L'équation de dissociation de l'ion complexe hexacyanoferrate(II) est :



La constante de dissociation est $Kd = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = 10^{-31}$

pKd = 31 donc le complexe de fer est considéré comme stable d'ailleurs il est plus stable que celui du cuivre car son pKd est plus grand

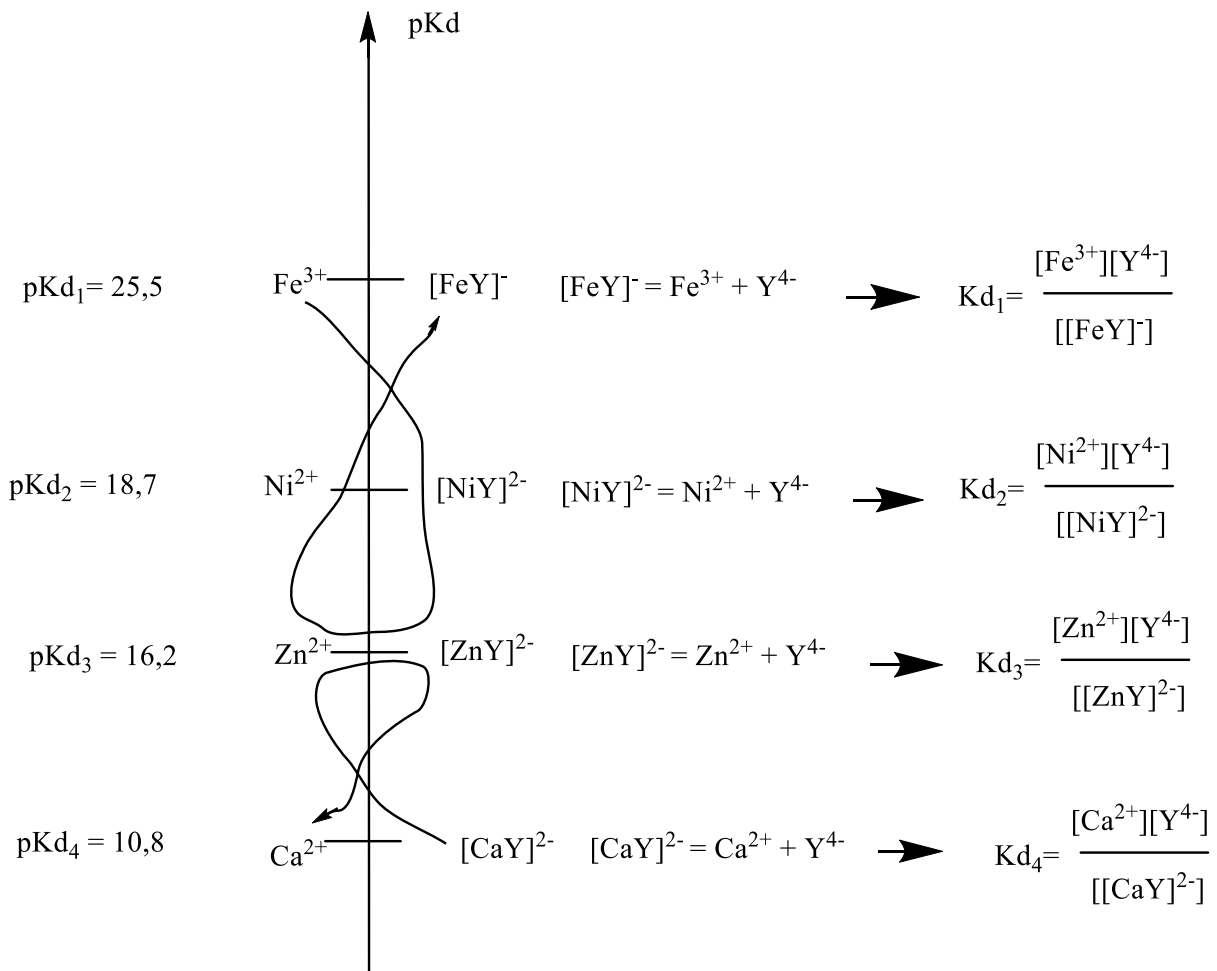
VII.4. 3. Sens des réactions des échanges : la règle gamma

La connaissance des valeurs des pkd permet de prévoir le sens des échanges de ligands entre un complexe et un cation.

Exemples :

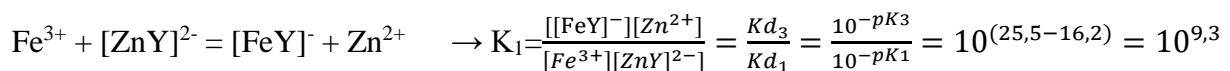
Considérons les couples : $[\text{NiY}]^{2-}/\text{Ni}^{2+}$: pKd = 18,7 ; $[\text{CaY}^{2-}]/\text{Ca}^{2+}$: pKd = 10,8 ; $[\text{FeY}^-]/\text{Fe}^{3+}$ pKd = 25,5 et $[\text{ZnY}^-]/\text{Zn}^{2+}$ pKd = 16,2

- 1- Construisons l'échelle des pkd associée à ces couples on mettra à droite les espèces les + complexées



2- Considérons la réaction d'échange de ligand de Fe^{3+} avec $[\text{ZnY}]^{2-}$:

Déterminons la constante d'équilibre de cette réaction

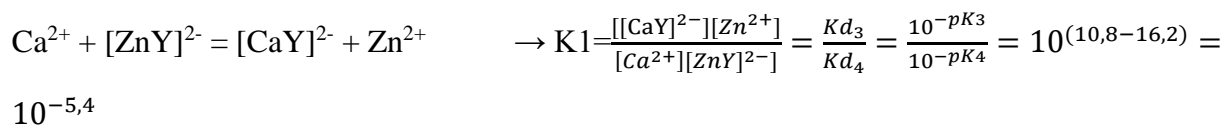


$$K > 10^4$$

→ La réaction est favorisée et totale

3- Considérons maintenant la réaction d'échange de ligand de Ca^{2+} avec $[\text{ZnY}]^{2-}$:

Déterminons la constante d'équilibre de cette réaction ?



→ La réaction est très défavorisée, l'avancement sera quasi-nul

Composition à l'état final

VII.4.4. Composition d'un mélange

Une solution contient des ions Ca^{2+} et le complexe $[\text{MgY}]^{2-}$, tous deux à la concentration de 0,1 mol/L. Prévoyons un éventuel échange de ligand et déterminons la composition de la solution à l'équilibre.

$$\log\beta([\text{CaY}]^{2-}) = 10,6 \text{ et } \log\beta([\text{MgY}]^{2-}) = 8,7 .$$

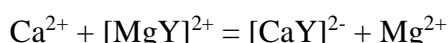
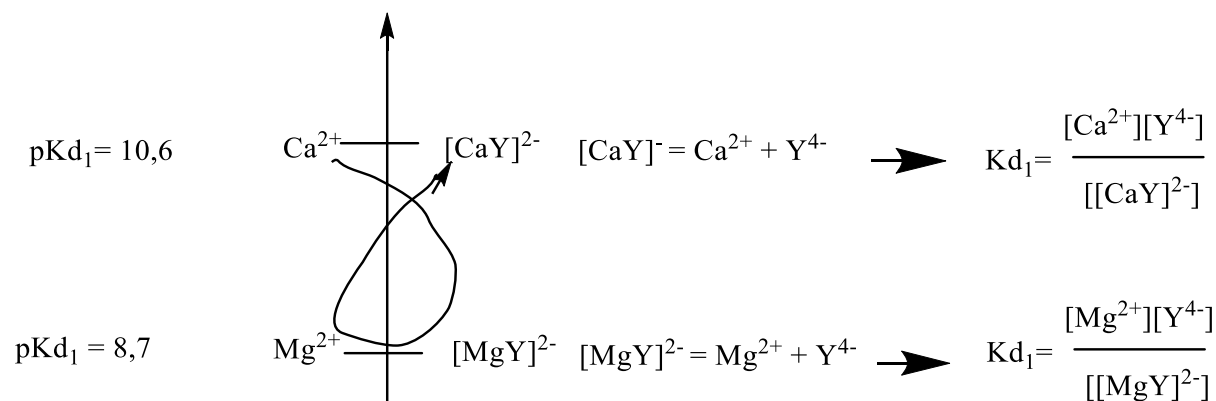
Déterminons les pKd

$$\text{ : } \log\beta([\text{CaY}]^{2-}) = 10,6 \rightarrow \beta = Kf_1 = \frac{1}{Kd_1} \text{ d'où } Kd_1 = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{10^{10,6}} = 10^{-10,6} \text{ d'où}$$

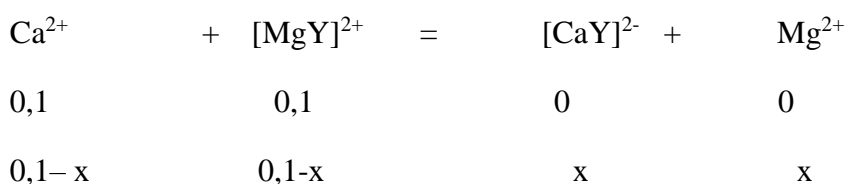
$$\text{pKd}_1([\text{CaY}]^{2-}) = 10,6$$

$$\log\beta([\text{MgY}]^{2-}) = 8,7 \rightarrow \text{pK}_1([\text{MgY}]^{2-}) = 8,7$$

Réaction prépondérante



La réaction est favorisée (règle gamma), déterminons sa constante d'équilibre : $K = 10^{(10,6 - 8,7)} = 10^{1,9} < 10^4$ La réaction est favorisée mais pas totale car $K \leq 10^4$, on a un équilibre.



$$K = 10^{1,9} = \frac{x^2}{(0,1 - x)^2} \rightarrow \sqrt{K} = \frac{x}{0,1 - x} \rightarrow x = \frac{0,1\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = 0,09$$

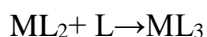
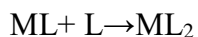
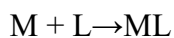
Composition du mélange

$$[\text{Ca}^{2+}] = [[\text{MgY}]^{2-}] = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$[[\text{CaY}]^{2-}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,09 \text{ mol/L}$$

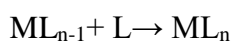
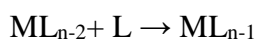
VII.4. 2. Constantes successives

On considère une suite d'équilibres successifs dont les équations des réactions sont données ci-après



.....

.....



Chacune des réactions $ML_{i-1} + L \rightarrow ML_i$ est caractérisé par une constante d'équilibre K_{di}

$$K_{di} = \frac{[ML_{n-1}]x[L]}{[ML_i]}$$

Ecrivons les équilibres successifs de formations et donnons pour chaque équilibre la constante de formation K_{fi} .

Réactions de complexation	Constantes de Complexation successives
$NH_3(aq) + Cu^{2+}(aq) = [Cu(NH_3)]^{2+}(aq)$	$K_{f1} = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}]}{[NH_3]x[Cu^{2+}]}$
$NH_3(aq) + [Cu(NH_3)]^{2+}(aq) = [Cu(NH_3)_2]^{2+}(aq)$	$K_{f2} = \frac{[[Cu(NH_3)_2]^{2+}]}{[NH_3]x[[Cu(NH_3)]^{2+}]}$
$NH_3(aq) + [Cu(NH_3)_2]^{2+}(aq) = [Cu(NH_3)_3]^{2+}(aq)$	$K_{f3} = \frac{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}]}{[NH_3]x[[Cu(NH_3)_2]^{2+}]}$
$NH_3(aq) + [Cu(NH_3)_3]^{2+}(aq) = [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$	$K_{f4} = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[NH_3]x[[Cu(NH_3)_3]^{2+}]}$

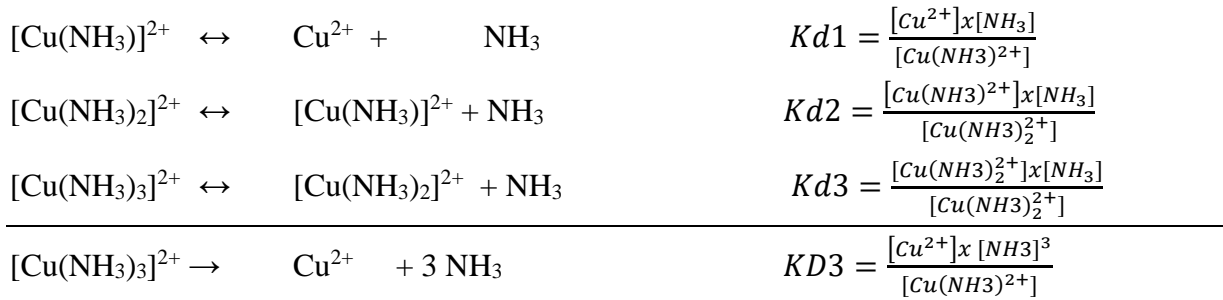
VII.4. 3. Relation entre constantes successives K_{di} et constante globale de dissociation K_D

La constante de dissociation globale K_D d'une réaction de complexation globale est liée aux constantes de dissociation successives K_{di} .

Exemple :

On donne les constantes de dissociation successives pour les complexes de l'ion cuivre (II) avec le ligand NH_3 : $\text{pKd}_1 = 4,1$; $\text{pKd}_2 = 3,5$; $\text{pKd}_3 = 2,9$.

Quelle est la valeur de la constante de dissociation globale KD_3 du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, et sa constante de formation globale $\text{Kf}_3 = \beta_3$?



On constate que

$$\text{Kd}_1 \times \text{Kd}_2 \times \text{Kd}_3 = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]} \times \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]} \times \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} = \text{KD}_3$$

La constante de dissociation globale est donnée par : $\text{KD}_3 = \text{kd}_1 \times \text{kd}_2 \times \text{kd}_3 = 10^{-\text{pkd}_1} \times 10^{-\text{pkd}_2} \times 10^{-\text{pkd}_3}$

$\text{KD}_3 = 10^{-4,1} \times 10^{-3,5} \times 10^{-2,9} = 3,16 \cdot 10^{-11}$. La constante de formation globale est

$$\beta_3 = \frac{1}{\text{KD}_3} = \frac{1}{3,16 \cdot 10^{-11}} = 2,78 \cdot 10^{10}$$

généralisation

passage des constantes de dissociation Kd aux constantes de dissociation globale KD : pour passer de Kd à KD on fait le produit des Kdi : $\text{KD} = \prod_{i=1}^n \text{Kdi}$

$$\text{pKD} = \text{pKD} = \sum_{i=1}^n \text{pKi} = \log \text{Kfi} \quad \text{car} \quad \text{pKi} = -\text{pKfi} = \log \text{Kfi} = \log \beta_i$$

VII.4. 4. Diagramme de prédominance des complexes

1. Potentiel ligand pL

Tout comme la concentration en ions H^+ influence les équilibres acido-basiques, la concentration en ligand L influence les équilibres de complexation. Par analogie avec le pH , on définit le potentiel ligand pL comme: $\text{pL} = -\text{Log L}$

Pour des complexes successifs, il s'agira d'indiquer sur un diagramme la forme prédominante (0 ligand, 1ligand, 2 ligands...) en fonction de pL .

Si on considère un équilibre suivant $\text{ML}_{i-1} + \text{L} = \text{ML}$

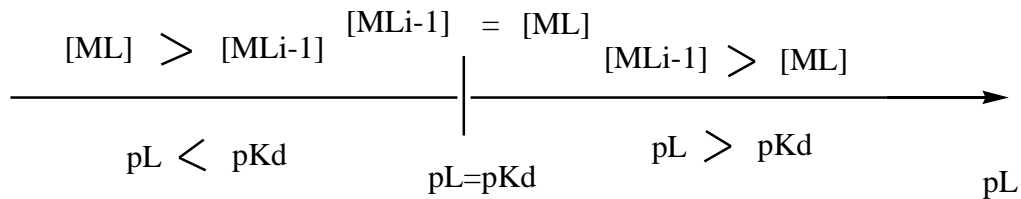
$$\text{Kf} = \beta = \frac{[\text{ML}]}{[\text{ML}_{i-1}][\text{L}]} = \frac{1}{[\text{Kdi}]} \quad \text{or} \quad \text{pL} = -\text{Log L} \quad \text{donc} \quad \text{pL} = \text{pKi} + \frac{[\text{ML}_{i-1}]}{[\text{ML}]}$$

Si $pL = pKd$, alors on a $[ML_{i-1}] = [ML]$

Si $pL > pKd$ alors on a $[ML_{i-1}] > [ML]$

Si $pL < pKd$ alors on a $[ML_{i-1}] < [ML]$

Le diagramme de prédominance est



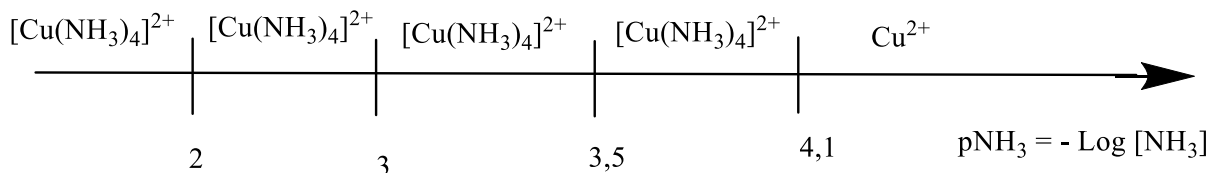
Dans un diagramme de prédominance, plus pL augmente, plus $[L]$ diminue et moins l'ion métallique est complexé. Le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de pL .

Rappel de la règle pour tracer les diagrammes de prédominance :

- Si $pL > pK_{dn} + 1 \rightarrow [M_{i-1}]$ prédomine
- Si $pL < pK_{dn} - 1 \rightarrow [M_n]$ prédomine

On commence donc par placer les pKd , et plus pL est grand moins il y a de ligands donc c'est la forme qui a le moins de ligand qui prédomine logiquement.

Diagramme de prédominance des complexes de cuivre



Remarque :

Comme les valeurs de pKd sont très proches, il n'existe pas de domaine où les complexes intermédiaires prédominent et sont présent à 100 % dans la solution (voir diagramme de distribution).

VII.4. 4. Diagramme de distribution

Un diagramme de distribution est un graphique sur lequel on représente le % de la concentration de chaque complexe en fonction de pL (ici pNH_3)

Associons chaque complexe à sa courbe de distribution sur le graphique présenté ci-dessous.

Identification des courbes (même principe que les diagrammes de prédominance) :

1 $\rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

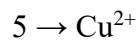
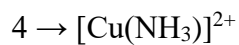
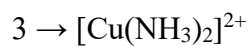
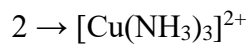
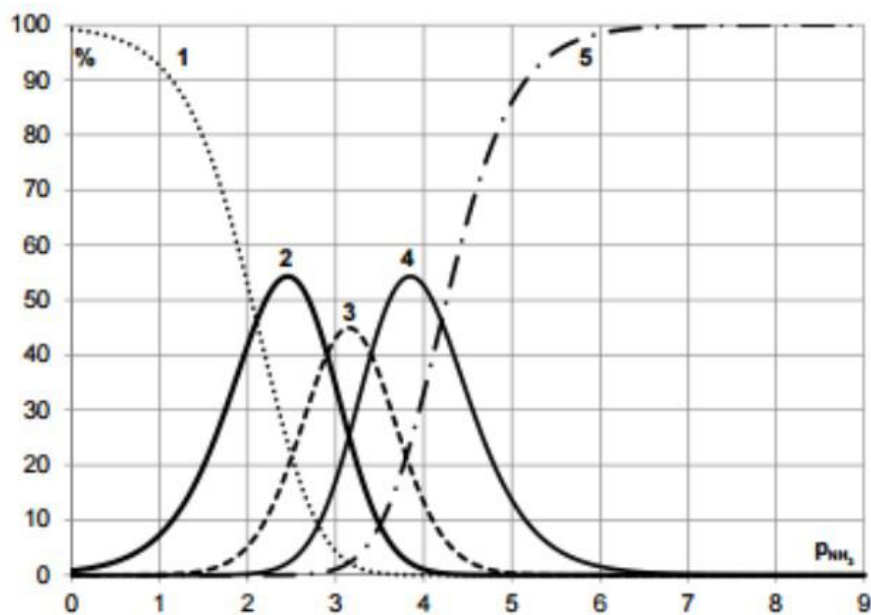


Diagramme de distribution des différents complexes successifs du cuivre avec l'ammoniac



Expliquons comment retrouver la valeur des constantes de formation K_f sur le diagramme

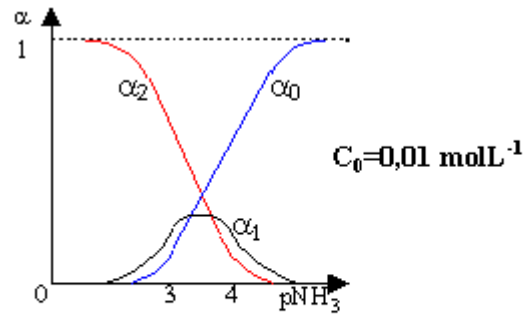
Les pK_d sont donnés par les abscisses des points d'intersection des courbes.

- Les courbes 5 et 4 se croisent en un point d'intersection d'abscisse 4,1, ce qui correspond au pK_d4
- Les courbes 4 et 3 se croisent en un point d'intersection d'abscisse 3,5, ce qui correspond au pK_d3
- Les courbes 3 et 2 se croisent en un point d'intersection d'abscisse 3, ce qui correspond au pK_d2
- Les courbes 2 et 1 se croisent en un point d'intersection d'abscisse 2, ce qui correspond au pK_d1

On peut retrouver K_f connaissant pK_d car $K_f = 1/K_d$

Exemple :

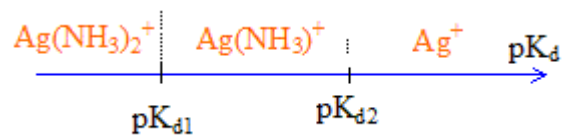
cas des amminocomplexes de l'ion Ag^+ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ $\text{pK}_{d1}=3,2$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $\text{pK}_{d2}=3,83$



$$\alpha_0 = \frac{[\text{Ag}^+]}{0,01} ; \alpha_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{0,01} ; \alpha_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{0,01}$$

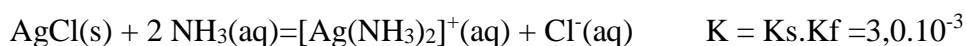
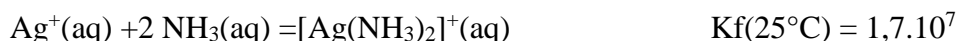
le complexe de coordination le plus élevé est majoritaire si $\text{pNH}_3 < 2$ ou $[\text{NH}_3] < 0,01 \text{ molL}^{-1}$.

Ce diagramme donne les % des différentes entités en fonction de $[\text{NH}_3]$ libre.



VII.4. 5. L'effet d'un complexe sur la solubilité d'un sel

On considère une solution de chlorure d'argent saturé, on a l'équilibre $\text{AgCl(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ avec $K_s(25^\circ\text{C}) = 1,77 \cdot 10^{-10}$. On ajoute de l'ammoniac dans la solution précédente. On observe la dissolution du chlorure d'argent. L'ammoniac forme un complexe avec le cation $\text{Ag}^+(\text{aq})$ selon $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$ avec $K_f(25^\circ\text{C}) = 1,7 \cdot 10^7$. La grande valeur de K_f diminue de façon importante la concentration des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ en solution et par conséquent conduit à la dissolution de AgCl(s) . Les deux équations de réaction précédentes peuvent s'ajouter pour donner :



On a $K = 1,7 \cdot 10^7 K_s$. L'ajout d'ammoniac augmente la solubilité du chlorure d'argent de 17 millions, ainsi ce dernier qui est quasi-insoluble devient relativement soluble.

Constantes de formation successives et globales des complexes courants

Mesurées à 25°C

Ligand	Cation	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
Acétate (CH_3COO^-)	Ag^+	0,73	-0,9				
	Ca^{2+}	1,18					
	Cd^{2+}	1,93	1,22				
	Cu^{2+}	2,21	1,42				
	Fe^{3+}	3,38	3,1	1,8			
	Hg^{2+}	8,45					
	Mg^{2+}	1,27					
	Pb^{2+}	2,68	1,40				

Ammoniac (NH ₃)	Ag ⁺	3,31	3,91				
	Cd ²⁺	2,55	2,01	1,34	0,84		
	Co ²⁺	1,99	1,51	0,93	0,64	0,06	- 0,74
	Cu ²⁺	4,04	3,43	2,80	1,48		
	Hg ²⁺	8,8	8,6	1,0	0,7		
	Ni ²⁺	2,72	2,17	1,66	1,12	0,67	- 0,03
	Zn ²⁺	2,21	2,29	2,36	2,03		
Bromure (Br ⁻)	Ag ⁺	7,5		Ag ⁺ + 2 Br ⁻ = AgBr ₂ ⁻			
	Hg ²⁺	9,00	8,1	2,3	1,6		
	Pb ²⁺	1,77					
Chlorure (Cl ⁻)	Ag ⁺	5,25		0,37	Ag ⁺ + 2 Cl ⁻ = AgCl ₂ ⁻ AgCl ₂ ⁻ + Cl ⁻ = AgCl ₃ ²⁻		
	Cu ⁺	5,5		Cu ⁺ + 2 Cl ⁻ = CuCl ₂ ⁻			
	Fe ³⁺	1,48	0,65				
	Hg ²⁺	7,30	6,70	1,0	0,6		
	Pb ²⁺	1,8		Pb ²⁺ + 3 Cl ⁻ = PbCl ₃ ⁻			
	Sn ²⁺	1,51	0,74	-0,3	-0,5		
Cyanure (CN ⁻)	Ag ⁺	20,48		Ag ⁺ + 2 CN ⁻ = Ag(CN) ₂ ⁻			
	Cd ²⁺	6,01	5,11	4,53	2,27		
	Hg ²⁺	17,00	15,75	3,56	2,66		
	Ni ²⁺	30,22			Ni ²⁺ + 4 CN ⁻ = Ni(CN) ₄ ²⁻		
	Zn ²⁺	11,07		4,98	3,57		
EDTA (Y ⁴⁻)	Al ³⁺	16,13					
	Ag ⁺	7,32					
	Ba ²⁺	7,76					
	Ca ²⁺	10,70					
	Cd ²⁺	16,46					
	Co ²⁺	16,31					
	Cu ²⁺	18,80					
	Hg ²⁺	21,80					
	Fe ²⁺	14,33					
	Fe ³⁺	25,1					
	Mg ²⁺	8,69					
	Mn ²⁺	13,79					
	Ni ²⁺	18,62					
	Pb ²⁺	18,04					
	Sr ²⁺	8,63					
Th ⁴⁺	23,2						
V ³⁺	25,9						

	Zn ²⁺	16,50					
Fluorure (F ⁻)	Al ³⁺	7,0					
	Fe ³⁺	5,18	3,89	3,03			
Hydroxyde (OH ⁻ , HO ⁻)	Al ³⁺	33,4			Al ³⁺ + 4 OH ⁻ = Al(OH) ₄ ⁻		
	Cd ²⁺	3,9	3,8				
	Cu ²⁺	6,5					
	Fe ²⁺	4,6					
	Fe ³⁺	11,81	11,5				
	Hg ²⁺	10,60	11,2				
	Ni ²⁺	4,1	4,9	3			
	Pb ²⁺	13,9		Pb ²⁺ + 3 OH ⁻ = Pb(OH) ₃ ⁻			
	Zn ²⁺	15,5			Zn ²⁺ + 4 OH ⁻ = Zn(OH) ₄ ²⁻		
Iodure (I ⁻)	Cd ²⁺	2,28	1,64	1,0	1,0		
	Cu ⁺	8,9		Cu ⁺ + 2 I ⁻ = CuI ₂ ⁻			
	Hg ²⁺	12,87	10,95	3,8	2,2		
	Pb ²⁺	3,9		Pb ²⁺ + 3 I ⁻ = PbI ₃ ⁻			
		4,5			Pb ²⁺ + 4 I ⁻ = PbI ₄ ²⁻		
Oxalate (C ₂ O ₄ ⁻)	Al ³⁺	5,97	4,96	5,04			
	Ca ²⁺	3,19					
	Cd ²⁺	2,73	1,4				
	Fe ³⁺	7,58	6,23				
	Mg ²⁺	3,42					
	Pb ²⁺	4,20	2,11				
Sulfate (SO ₄ ⁻)	Al ³⁺	3,89					
	Ca ²⁺	2,13					
	Cu ²⁺	2,34					
	Fe ³⁺	4,04	1,34				
	Mg ²⁺	2,23					
Thiocyanate (SCN ⁻)	Cd ²⁺	1,89	0,89	0,1			
	Cu ⁺	11,6		Cu ⁺ + 2 SCN ⁻ = Cu(SCN) ₂ ⁻			
	Fe ³⁺	3,02	0,62				
	Hg ²⁺	17,26		2,7	1,8		
	Ni ²⁺	1,76					
Thiosulfate (S ₂ O ₃ ²⁻)	Ag ⁺	8,82	4,7	0,7			
	Cu ²⁺	6,3					
	Hg ²⁺	29,23		1,4			