

ETUDE DE PRECISION DES MESURES DE L'ACIDITE D'ECHANGE PAR KCL N DANS LES SOLS

M. Pansu *, R. Gavinelli * et P. Espiau **

Résumé :

Cette présentation s'inscrit dans le cadre d'une réflexion, menée dans les laboratoires d'analyses durant la dernière décennie, concernant la nécessaire évolution de la chimie analytique vers la chimiométrie. Un cas concret est exposé pour souligner deux aspects complémentaires d'une orientation pouvant faire progresser la caractérisation des milieux naturels :

- la nécessité de ne pas se contenter de déterminer un résultat d'analyse mais aussi de prendre en compte d'une part l'intervalle de confiance provenant de l'erreur aléatoire, d'autre part les éventuels facteurs correctifs liés à des différences systématiques entre variantes du mode opératoire et enfin les risques d'erreurs accidentelles ;
- la nécessité d'étudier au plus près non seulement l'erreur globale mais aussi les différentes causes possibles de cette erreur.

Cet exemple souligne également le besoin d'une relation étroite entre le laboratoire et la discipline demandeuse de l'analyse. Il n'est quelquefois pas possible de comprendre l'amplitude ou l'existence même de certaines erreurs (en particulier accidentelles) sans s'intéresser en amont aux principes susceptibles de régir le phénomène mesuré ; à l'inverse, une étude fouillée de la mesure et de ses différentes causes d'erreurs peut conduire à éclairer ou enrichir ces principes.

Ainsi en est-il des courbes de titrage présentées ici. Conformément à la théorie, on observe bien un seul point équivalent dans la plupart des cas où le pH initial est supérieur à 4,25 ; ce point peut donc correspondre au titrage du cation aluminium hexahydraté ($pK_{25^{\circ}}=4,98$) souvent cité comme forme prépondérante de l'aluminium en solution. Pourtant, l'allure générale des courbes de titrage s'avère plus complexe et reste difficile à interpréter ; cette observation coïncide avec les théories récentes de la chimie de l'aluminium. Ainsi, quelquefois, le point équivalent n'est pas unique et la courbe dérivée fournit deux ou plusieurs pics très rapprochés. On identifie à ce phénomène trois causes qui peuvent éventuellement intervenir en combinaison : une cause due à l'appareillage (traitement du signal), une autre provenant des réactifs (carbonatation de la soude) et enfin, une cause déjà connue mais mal expliquée provenant du comportement de l'aluminium en solution.

En l'absence de ces erreurs accidentelles, on constate que la méthode d'extraction ne procure pas une erreur aléatoire plus importante que la mesure titrimétrique. La précision pour des répétitions d'extractions sur un même sol s'avère satisfaisante avec un coefficient de variation de 1% ; elle est toutefois dix fois moins bonne que pour un titrage classique acide fort-base forte ; ce coefficient passe à 2,2% pour des répétitions sur une série d'extraits provenant de divers horizons d'un profil de sol. Une telle erreur reste encore acceptable puisqu'elle permet de bien différencier les horizons par la mesure de l'acidité d'échange ; il n'en est pas de même pour la mesure du pH initial où les différences observées ne sont pas significatives devant l'erreur expérimentale.

Enfin, la comparaison de nos résultats avec ceux provenant d'une autre technique d'extraction nous a conduits à proposer une relation d'équivalence entre les deux méthodes qu'il reste à valider avec d'autres types de sols.

PRINCIPE DU DOSAGE.

La méthode employée est celle proposée par ESPIAU et PEYRONEL (1976). Dans un extrait au KCl N en milieu aqueux, ces auteurs déterminent l'aluminium échangeable par colorimétrie et les protons

* ORSTOM, BP 5045, 34032 Montpellier Cedex 01

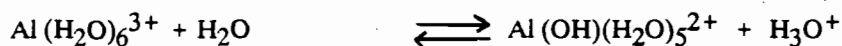
** Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'école normale, 34 Montpellier

par titrimétrie directe à la soude. Ils indiquent également, une voie de détermination titrimétrique simultanée des deux espèces, aluminium échangeable et protons.

Lorsque les deux espèces sont présentes en solution, le premier point d'inflexion de la courbe de titrage correspond aux protons.

Opérant avec un titrimètre de première génération, ESPIAU et PEYRONNEL proposent, pour une méthode de routine, de fixer à 4,25 la valeur du pH de fin de titrage des protons en milieu KCl N. Par la suite, mettant en oeuvre une deuxième génération d'appareil permettant d'enregistrer simultanément la courbe directe et la courbe dérivée, ESPIAU et PEDRO (1980) prennent comme point de repère le premier pic de la courbe dérivée.

L'hydrolyse du cation aluminique hexahydraté engendre des protons selon la réaction :

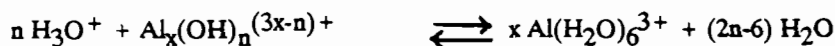


Le pK de cette réaction étant voisin de 5 (SCHOFIELD et TAYLOR, 1954), il suffit d'une faible quantité de protons pour déplacer totalement l'équilibre vers la gauche. C'est la situation dans laquelle on se trouve avec la plupart des extraits de sols.

Les pK des réactions d'hydrolyse correspondant à la formation des trois monomères hydroxylés $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (GUILLET et SOUCHIER, 1979) ne présentent pas des différences suffisantes pour que l'on puisse obtenir des courbes de titrage présentant trois paliers successifs comme dans le cas de la neutralisation de certains triacides.

En outre, les monomères ne sont pas les seuls produits hydroxylés à se former au cours de la neutralisation. De nombreux hydroxopolymères ont été signalés parmi lesquels les plus sûrement caractérisés sont le dimère $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (GELOSO et FAUCHERE, 1948 ; KENTAMAA, 1955 ; KUBOTA, 1956 ; JOHANSON, 1962) et un polymère en Al_{13} (JOHANSON, 1960 ; AKITT et al., 1972 ; BOTTERO, 1979).

ROUILLET et al.(1980) soulignent également les relations de dépendance entre les hydroxopolymères d'aluminium et les autres espèces acides des sols ; en notant $\text{Al}_x(\text{OH})_n^{(3x-n)+}$ l'état polymérisé de l'aluminium en solution, ils représentent ces relations par l'équation suivante :



Il résulte de ces phénomènes d'hydroxylation que les courbes de titrage demeurent difficiles à interpréter. En particulier, il n'existe pas de point singulier correspondant exactement au point équivalent de neutralisation des trois valences de l'aluminium. Ainsi, les courbes de neutralisation lente de solutions aluminiques font apparaître deux points d'inflexion en fin de titrage qui précèdent ou encadrent le point équivalent (ESPIAU et PEDRO, 1980 ; ESPIAU, 1986) selon les conditions de titrage (vitesse, concentration). Toutefois, l'adoption du dernier point d'inflexion comme repère de fin de titrage semble devoir apporter une précision suffisante pour des déterminations de routine.

Notre propos consiste à déterminer la faisabilité de tels dosages avec un titrimètre du commerce de troisième génération par rapport à ceux utilisés par les auteurs précités.

II. EXPERIMENTATION DE PRECISION.

1. Description.

Elle concerne l'étude de trois réponses de l'appareil : le pH initial avant titration, le pH au point d'équivalence, le titre mesuré. Elle est formée de trois séries d'expériences :

- titrage de la soude environ N/100 par HCl N/100 préparé au titrisol : six répétitions pour tester la reproductibilité du titrimètre dans des conditions idéales de dosage acide fort/base forte ;
- comparaison des variabilités procurées par les extractions KCl 1N et par l'appareil de mesure dans le cas simple de pH initial supérieur à 4,3 où l'on n'espère qu'un seul point de virage. Sept extractions sont réalisées sur un même sol. Elles sont suivies de deux dosages par extraction dans un ordre aléatoire ;

- étude des variabilités entre deux séries d'extractions sur 8 sols d'un même profil. Comparaison des résultats avec des extraits obtenus par percolation de 200 ml KCl N sur 20 g de sols.

2. Conditions opératoires :

- **Extractions :**
 - pesée 5 g de sol séché à l'air et tamisé à 2mm,
 - ajout 50 ml de KCl N,
 - agitation modérée 30 mn à l'agitateur va et vient (160 pulsations/mn),
 - centrifugation 10 mn à 4000 t/mn,
 - nouvelle extraction du culot selon le même protocole et réunion des extraits.
- **Titrimètre.**

On utilise un titrimètre-ionomètre Tacussel TT processeur 2 avec une burette automatique EBX3.

Par rapport à celui utilisé précédemment (ESPIAU, 1986), cet appareil détermine automatiquement les points équivalents. Le signal est digitalisé, il peut être lissé par une moyenne mobile réglable de 3 à 41 points de mesure et les traitements peuvent être réajustés en différé après la saisie. Deux autres paramètres très importants concernent la vitesse d'ajout du réactif : une vitesse minimum aux environs du point équivalent et une vitesse maximum, toutes deux réglables avec des chiffres de 1 à 9. Nous avons utilisé :

DOSAGE	Paramètre lissage	Vitesse minimum	Vitesse maximum
HCl	6	4	8
Extrait sol	12	3	7

Traitement des données :

La saisie et une partie des calculs est effectuée par le logiciel MIDAS (PANSU et LOUSTALAN/ORSTOM, 1989). Les données nécessaires sont ensuite transférées vers le logiciel STATGRAPHICS (Société UNWARE) pour la suite des calculs et vers WORD 5 (MICROSOFT Corp.) pour les tableaux de ce document.

III. RESULTATS.

1. Variabilité du titrage de la soude.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour les six répétitions de dosage : pH_i = pH initial, pH_v = pH au point équivalent, C = normalité trouvée pour la soude.

Paramètres Distribution	pH_i	pH_v	C eq/l
moyenne	2,47	6,62	0,00980
médiane	2,47	6,60	0,00980
ec. type	0,03	0,07	0,00001
CV %	1,1	1,1	0,01
étendue	0,06	0,16	0,00003

La précision fournie pour la normalité de la soude est excellente avec un coefficient de variation de 0,1 %. Nous n'avons pas assez de répétitions pour tester la normalité de la distribution mais le fait que la médiane soit égale à la moyenne est un indice d'une distribution symétrique ; en outre, la faible valeur de l'étendue montre qu'aucun point ne semble s'écarter significativement d'une loi normale.

La précision fournie pour les pH tant initiaux (pHi) qu'au virage (pHv) est un peu moins bonne mais néanmoins très acceptable avec un coefficient de variation de l'ordre de 1 %. De même que pour C, aucun point ne semble s'écarter significativement d'une distribution normale.

Il existe cependant une petite anomalie : lors du titrage d'un acide fort par une base forte, le pH espéré pour le point équivalent est de 7. Nous avons donc une légère erreur systématique par défaut qui peut peut-être s'expliquer par une carbonatation rapide de la soude même avec nos solutions fraîchement préparées.

Au départ, le pH initial était mesuré dans une cuve contenant 10 ml HCl N/100 + 15 ml d'eau distillée. le pH initial espéré était donc de 2,40 et l'erreur est ici plutôt par excès. Ces écarts n'affectent pas les résultats de calculs en concentration mais devront être pris en compte si l'on désire identifier des espèces dosées.

2. Variabilité du titrage d'un extrait KCl

Les résultats des 14 mesures effectuées dans un ordre aléatoire correspondant à deux répétitions sur 7 extraits d'un même sol sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

ECH	N°	pHi	ml	pHv	CH
1	1	4,66	5,16	6,63	2,02
1	14	4,62	5,19	6,56	2,04
2	2	4,64	5,19	6,62	2,04
2	13	4,58	5,22	6,58	2,05
3	8	4,67	5,07	6,64	1,99
3	11	4,68	5,09	6,68	2,00
4	3	4,58	5,25	6,57	2,06
4	9	4,76	4,13	6,62	1,62 *
5	5	4,64	5,08	6,55	1,99
5	12	4,62	5,17	6,58	2,03
6	6	4,67	5,19	6,66	2,04
6	7	4,73	5,15	6,56	2,02
7	4	4,78	5,15	6,63	2,02
7	10	4,66	5,24	6,59	2,05
F (6,7)		0,80		0,90	0,73 (N.S.)
\bar{X}		4,66		6,60	1,998
M		4,66		6,60	2,025
s		0,06		0,04	0,111
\bar{X}_c			5,17		2,027
s _c					0,023
CV %		1,3		0,6	1,1

- Ech = numéro de l'extrait,
 N° = numéro aléatoire de la mesure,
 pHi = pH initial,
 ml = volume en ml de soude N/100 correspondant au seul virage observé,
 pHv = pH au point équivalent,
 CH = Acidité de la solution en méq/l devant correspondre au titrage des ions $Al(H_2O)_6^{3+}$ (Cf ci-dessous),

F (6,7)	=	test de FISCHER-SHEDECOR de comparaison de la variance entre extractions (6 degrés de liberté) par rapport à la variance intra des mesures (7 ddl) N.S. = non significatif,
\bar{X}	=	moyenne des répétitions pour chaque variable,
M	=	médiane des répétitions pour chaque variable
s	=	écart type retenu pour la moyenne des répétitions,
CV	=	coefficient de variation,
\bar{X}_c et s_c	=	moyennes et écart-types après élimination de valeur aberrante.

Discussion :

- Les faibles valeurs des tests F montrent qu'il n'est pas possible de refuser l'hypothèse d'égalité des variances entre mesures du titrimètre et extractions au KCl. L'extraction ne procure donc pas une erreur plus grande que l'appareil et il sera possible de ne travailler que sur une extraction par échantillon (pour des sols de qualité semblable à celui testé). En conséquence, l'écart type de la moyenne est calculé à partir de la variance totale des 14 mesures.
- Une des mesures de l'acidité (CH) notée * pour l'échantillon 4 s'écarte de la distribution. Nous n'avons pas compris la cause de cette mesure aberrante et l'écart n'est pas significatif dans le cas de pHv et pH_i.
- L'élimination de ce résultat donne une moyenne corrigée très proche de la médiane indiquant la probabilité d'une distribution normale. Il en est de même de la distribution des autres mesures (pH_i et pHv) sans élimination de résultat.
- Le coefficient de variation du titrage de l'acidité d'échange n'est pas très élevé mais tout de même 11 fois plus fort que pour le titrage de la soude par HCl. Bien que nous ayons procédé à une addition plus lente du réactif, la mesure du volume au point d'inflexion dans le cas du titrage d'un acide faible par une base forte est beaucoup moins précise que celle du titrage acide fort/base forte.
Il n'en est pas de même des mesures des pH où les précisions sont équivalentes.
- Les valeurs de CH en méq/l doivent être multipliées par deux pour exprimer le résultat par rapport au sol sec initial en méq/100 g soit ici : $4,05 \pm 0,05$ méq/100 g.

3. Reproductibilités entre deux séries d'extractions sur 8 horizons d'un profil de sol.

Les résultats, concernant deux séries d'extractions effectuées à des jours différents sur 8 horizons d'un sol du RWANDA, ont été regroupés dans le tableau ci-dessous avec :

- ECH.	=	référence de l'échantillon,
- CH	=	acidité d'échange moyenne des deux extraits en meq/100g,
- δ CH	=	différence entre les deux mesures d'acidité d'échange,
- pHv	=	pH moyen au point équivalent,
- δ pHv	=	différence entre les deux mesures de pH au point équivalent,
- pH _i	=	pH moyen initial des 2 extraits,
- δ pH _i	=	différence entre les deux mesures de pH initial,
- X _m	=	moyennes des différences,
- s _d	=	Ecart-type des différences,
- t	=	test de STUDENT de nullité de la moyenne des différences (NS = moyenne non significativement différente de 0 ; * = moyenne non nulle (risque 5%)),
-F(7,8)	=	test de FISHER-SNEDECOR de comparaison des variances entre échantillons (7 degrés de liberté) et répétitions (8 ddl) *** = refus de l'hypothèse d'égalité au risque de 1°/oo NS = Non significatif,
- s _m	=	écart-type intra des répétitions (F significatif), écart-type global de toutes les mesures (F non significatif),
- CV%	=	coefficient de variation calculé avec s _m et la moyenne.

ECH	CH	δ CH	pHv	δ pHv	pHi	δ pHi
T1-B	5,79	0,02	6,56	-0,17	4,22	-0,35
T1-2	3,98	0,08	6,89	-0,14	4,76	-0,29
T1-3	5,69	0,10	6,59	0,01	4,44	0,05
T1-4	5,57	0,26	6,64	0,03	4,46	-0,47
T1-5	5,35	0,14	6,61	0,04	4,50	-0,15
T1-6	4,70	0,24	6,53	0,04	4,56	-0,25
T1-7	3,19	0,02	6,23	-0,01	4,77	0,04
T1-8	2,74	0,00	6,68	-0,11	4,52	0,15
Xm		0,08		-0,04		-0,16
s _d		0,12		0,09		0,22
t		1,9		2,1		1,3
		NS		*		NS
F(7,8)	280 ***		16,2 ***		1,9 NS	
s _m	0,10		0,06		0,22	
CV%	2,2		1,0		4,8	

Discussion :

- les tests t sur les différences par paires montrent qu'il n'existe pas d'erreur systématique entre les deux séries de mesure, au moins pour le pH initial et la concentration.
- les tests F montrent une égalité entre les pH initiaux des extraits KCl de nos horizons. Il est pourtant possible que les différences éventuelles soient masquées par la variabilité importante de ces mesures (CV proche de 5 %).
La mesure du pH d'extraits KCl n'est donc ni une mesure très fiable, ni une mesure permettant des différenciations fines entre les sols.
- par contre les différences entre échantillons sont très supérieures à l'erreur de mesure pour le pH au point équivalent (différences qualitatives entre formes acides mesurées ?) mais surtout pour la quantification de l'acidité d'échange. La mesure est donc apte à différencier les horizons de notre profil.
- le coefficient de variation de la mesure du pH au point équivalent a légèrement augmenté par rapport à la valeur trouvée pour les répétitions sur un même sol.
Celui de la mesure de l'acidité d'échange a exactement doublé. On aurait probablement encore une augmentation avec des mesures sur des sols ne provenant pas d'un même profil.

III. DISCUSSION DES COURBES DE TITRAGE DES EXTRAITS SOLS.

1. Valeurs des pH initiaux et au point équivalent.

La valeur moyenne du pH au point équivalent de 6,61 est assez inférieure à celle indiquée par ESPIAU et PEYRONEL (1976) pour les ions Al^{3+} seuls à une concentration égale à la notre ($2 \cdot 10^{-3}N$) et dans le même milieu KCl N. Elle est approximativement égale à celle trouvée pour le titrage soude/HCl. A l'erreur systématique près signalée dans ce cas, elle est voisine de 7 soit la valeur indiquée par les mêmes auteurs en milieu eau.

Cependant, ESPIAU (1986) fournit une courbe titrimétrique d'une solution synthétique en milieu KCl N que nous reproduisons (fig. 1). Cette courbe montre deux points équivalents très rapprochés pour l'ion aluminium à des pH de 6,15 et 7,5 donc plus proches de notre valeur.

2. Allure des courbes de titrage.

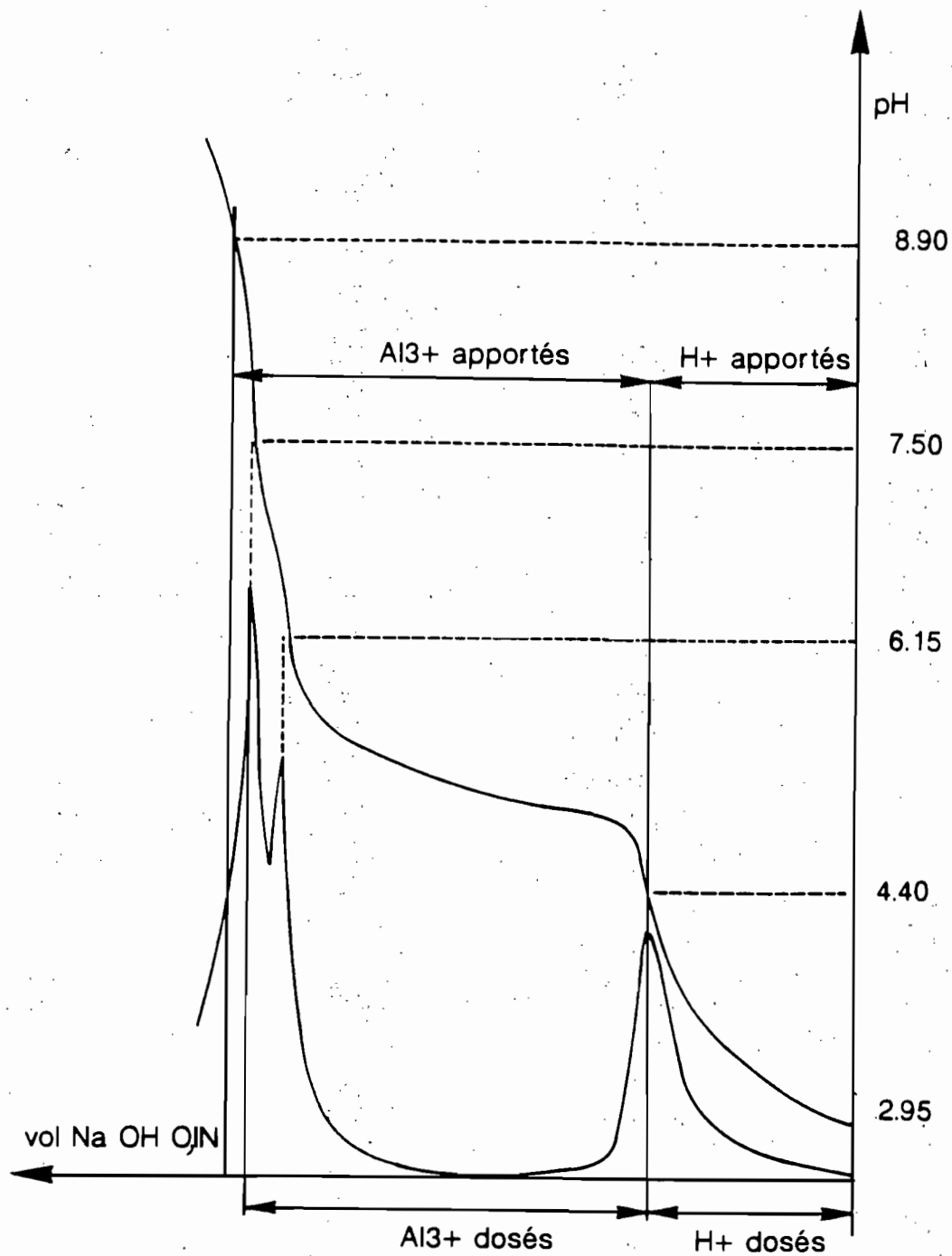


FIG : 1 TITRIMETRIE DES PROTONS ET DE L'ALUMINIUM SUR UNE SOLUTION SYNTHETIQUE EN MILIEU KCL N.COURBE DIRECTE ET COURBE DERIVEE. (D'APRES ESPIAU, 1986)

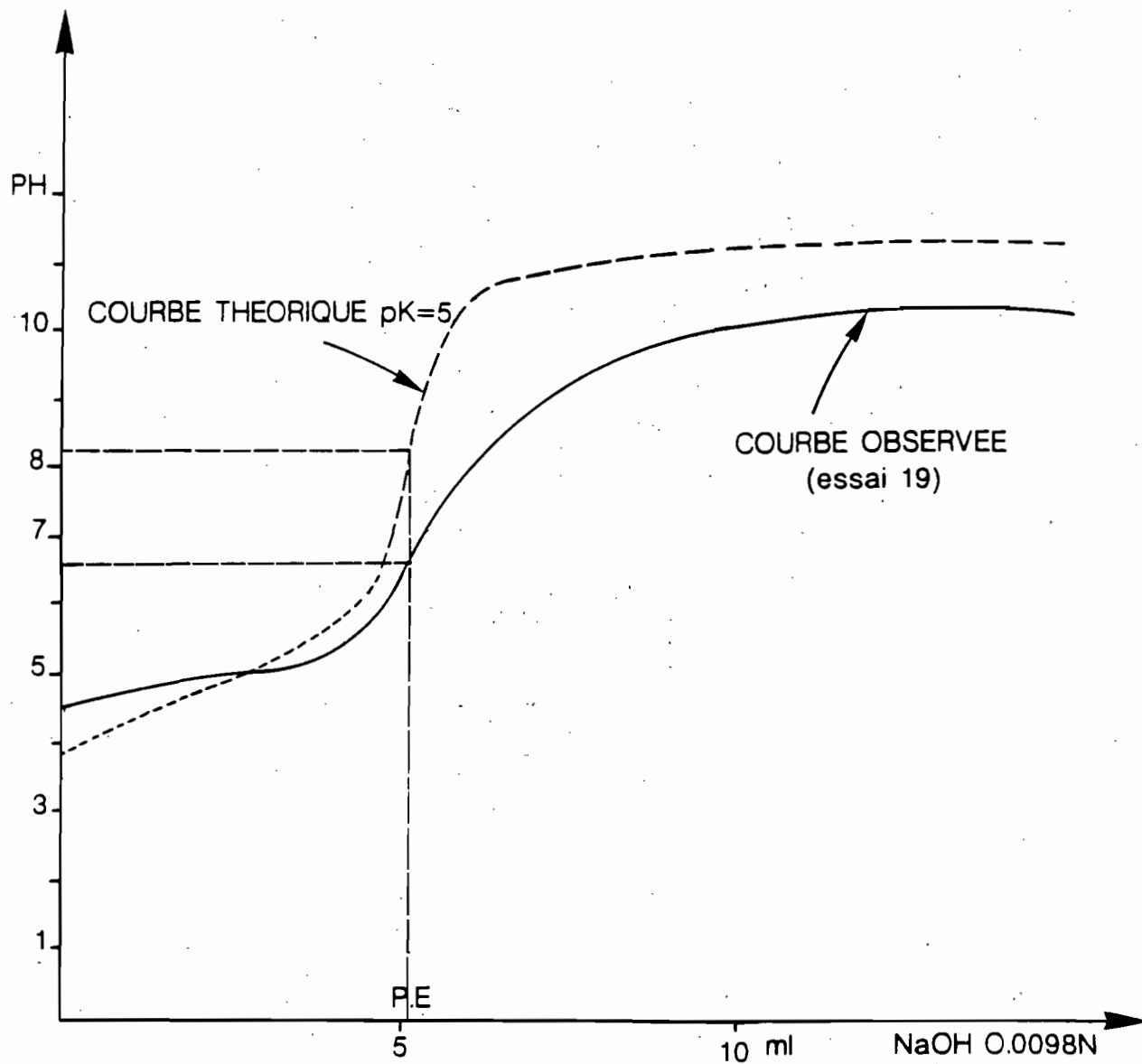


FIG : 2 COURBE EXPERIMENTALE DE TITRAGE ET COURBES
 THEORIQUES SIMULEES POUR UN ACIDE FAIBLE DE $pK=5$
 (cation aluminique hexahydrate)

La figure 2 présente une comparaison entre la courbe expérimentale obtenue et la courbe théorique que nous avons simulée pour un acide faible de pK voisin de celui signalé pour l'ion aluminium hexahydraté (SCHOFIELD et TAYLOR, 1960).

Les courbes théoriques et expérimentales présentent des différences assez importantes. Le saut de pH mesuré au virage est beaucoup plus faible que celui des valeurs théoriques. De plus, le pH en fin de virage dans les solutions met beaucoup plus de temps à se stabiliser jusqu'à un niveau pourtant inférieur à celui de la courbe théorique. Ce grand domaine de virage correspond certainement à plusieurs des nombreuses formes hydroxylées de l'aluminium signalées ci-dessus sans qu'il soit actuellement possible de plus préciser lesquelles.

3. Risques d'erreurs.

Sur la figure 3 nous avons représenté la superposition des courbes de titrage direct et dérivé dans le cas des essais n° 2 et 14 ayant présenté quelques anomalies :

- Croissance de la courbe dérivée au point équivalent :
l'essai 2 a été conduit avec un lissage faible de 6. l'appareil détermine alors 3 points équivalents. Les deux premiers sont peut être dûs au bruit de fond et sont éliminés par un paramètre de lissage de 12 avec cependant parfois une distorsion du pic (essai 14). Il est toutefois impossible d'éliminer un de ces deux pics si l'on travaille avec de la soude carbonatée et il est impératif de protéger la solution de titrage du CO₂ atmosphérique avec un piège. Nous utilisons pour cela de l'amiante sodée (LECO).
- Décroissance de la courbe dérivée après le point équivalent :
Nous observons une forte dissymétrie. Le pic est toujours traînant en fin de dosage et en observe parfois un épaulement (essai 14) avec la détermination d'un second point équivalent comme celui trouvé par ESPIAU (fig. 1) sur des solutions synthétiques. Un lissage plus important peut conduire à un seul point équivalent situé entre les deux indiqués. Mais nous avons alors une forte déformation du signal et, compte tenu de l'ensemble des résultats, il semble plus juste de ne prendre en compte que le premier pic pour l'acidité d'échange. Il semblerait qu'une diminution de la vitesse d'addition de la soude conduite à une observation systématique des deux points équivalents signalés ci-dessus (ESPIAU 1986) et également observés par ROUILLET et al. (1980).

IV.COMPARAISON DE DEUX METHODES D'EXTRACTION

Tous les échantillons du profil ci-dessus ont été analysés également sur le centre ORSTOM de BONDY. Le protocole d'extraction était différent de celui employé ici. Une percolation était réalisée par 200 ml de KCl N sur 20 g de sol. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

ECH	CH	CHP	δCH	rCH
T1-A	4.05	4.84	0.79	1.20
T1-B	5.79	6.67	0.88	1.15
T1-2	3.98	4.60	0.62	1.16
T1-3	5.69	6.91	1.22	1.21
T1-4	5.57	6.49	0.92	1.17
T1-5	5.35	6.26	0.91	1.17
T1-6	4.70	5.63	0.93	1.20
T1-7	3.19	4.03	0.84	1.26
T1-8	2.74	3.00	0.26	1.09

- ECH : référence échantillon du profil,
- CH : acidité d'échange par la méthode classique de double extraction (rappel),
- CHP : acidité d'échange par la méthode de percolation,
- δCH : différences entre paires de mesures percolation/extraction,
- rCH : rapports entre paires de mesures percolation/extraction.

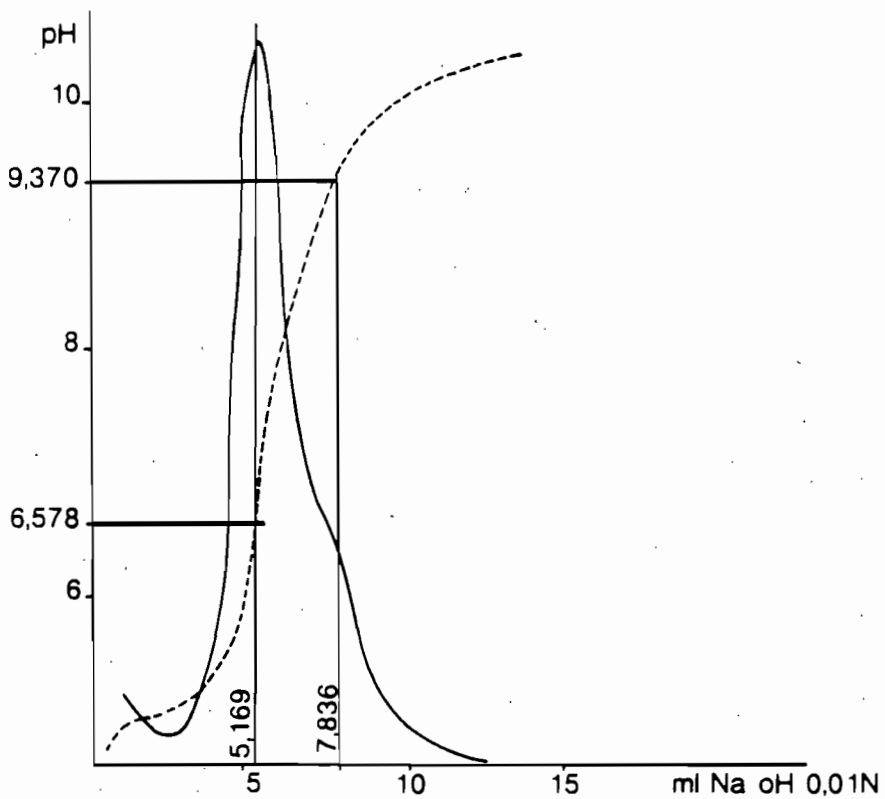
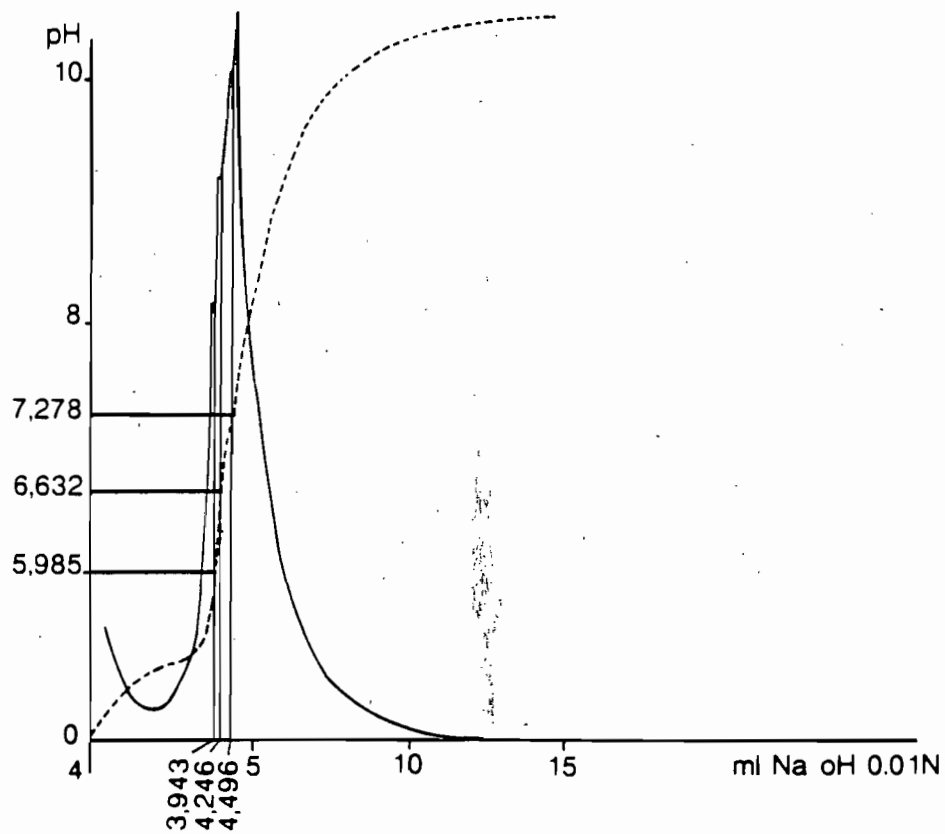


FIG : 3 COURBES DIRECTES ET DERIVEES DE DEUX EXTRAITS
KCl N DU SOL T.A'EXEMPLES D'ANOMALIES AU POINT EQUIVALENT.

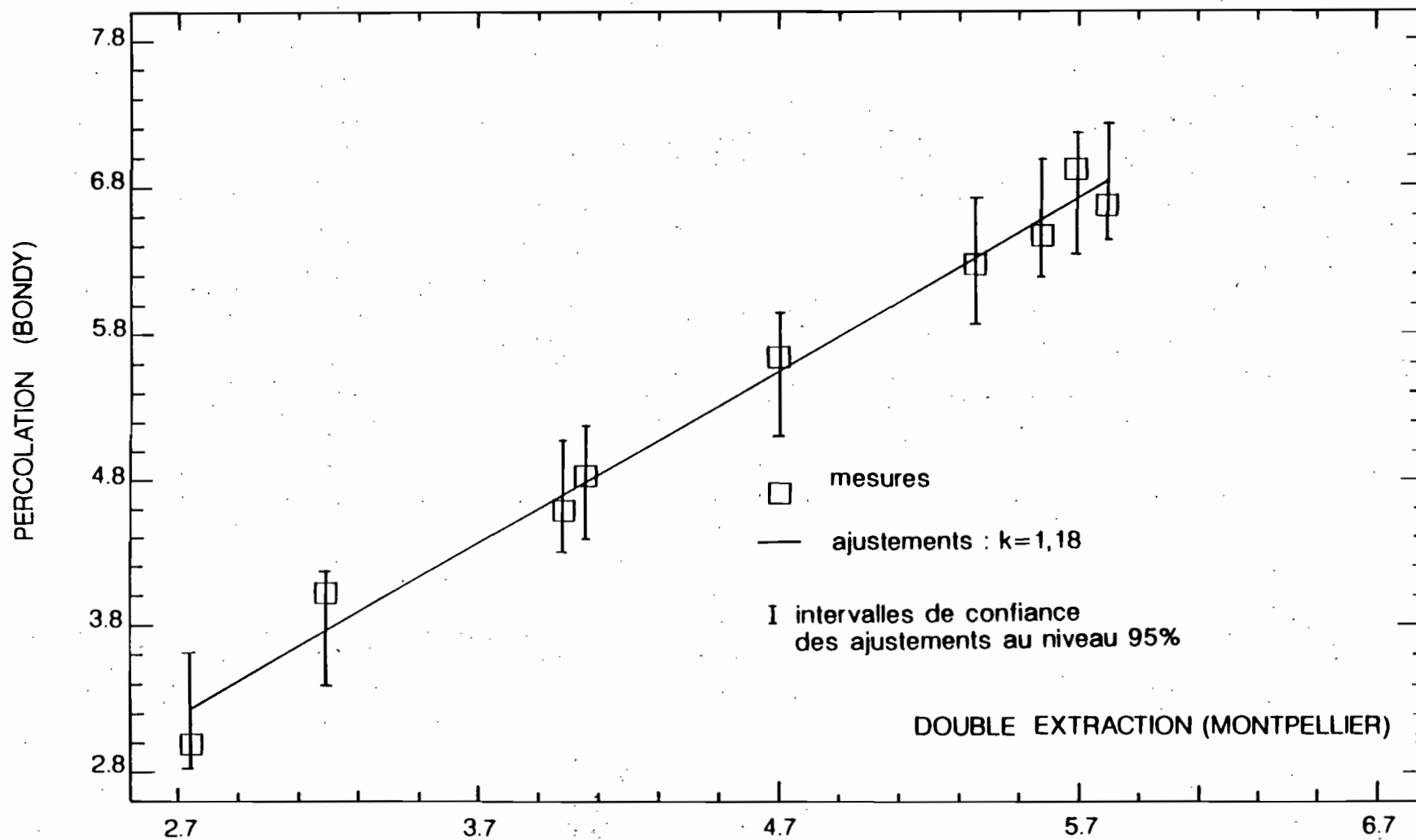


FIG 4 : ACIDITE D'ECHANGE (meq/100g) percolation = K (extraction)

Discussion

- Les rapports entre paires de mesures percolations/extractions sont beaucoup plus constants que leurs différences. L'erreur ne provient probablement pas d'un décalage entre appareillages mais bien plutôt des différences entre les méthodes d'extraction ou percolation.

La percolation fournit une valeur systématiquement plus importante pour l'acidité d'échange. Ceci est conforme à la théorie : dans la percolation, nous avons un renouvellement permanent du solvant pur et donc un déplacement d'équilibre vers la phase liquide. Ce phénomène peut toutefois se voir entravé par la formation de canaux d'écoulements préférentiels limitant les processus d'échange. Il reste donc à vérifier ces constatations sur d'autres types de sols.

- L'étude de la droite de régression $CHP=f(CH)$ confirme l'observation ci-dessus. L'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de 0 et le calcul avec le seul coefficient de pente nous fournit finalement le modèle suivant :

$$CHP = (1.18 \pm 0.01) CH \quad t(8)=90 \quad R^2=0.999***$$

La figure 4 représente les valeurs expérimentales et les valeurs prédites pour les percolations à partir des extractions avec leurs intervalles de confiance à 95%. Nous disposons donc d'une relation d'équivalence entre les deux méthodes qui reste à vérifier avec d'autres types de sols.

CONCLUSIONS.

La méthode préconisée (ESPIAU et PEYRONEL, 1976) fournit des variations dues aux extractions non supérieures à celles dues au titrimètre. La précision de ce dernier est pourtant très satisfaisante : 0,1 % pour un titrage acide fort/base forte et 1% pour nos titrages de type acide faible/base forte.

Les différenciations observées sur un même profil sont très significativement supérieures à l'erreur expérimentale pour l'acidité d'échange mais pas pour le pH de l'extrait KCl. L'erreur expérimentale pour les déterminations entre les divers horizons est de 2,2%.

Toutefois, la courbe de titrage est complexe. Elle ne correspond pas à une courbe classique de titrage acide base et peut conduire à des erreurs ou difficultés d'interprétation par la détermination d'un seul ou plusieurs points équivalents. Ces phénomènes pourraient être mieux appréhendés par des titrages thermostatés à vitesse très lente et à l'abri des carbonates.

Le temps d'analyse rendrait alors la méthode inapplicable à de nombreuses comparaisons entre échantillons de sols. La durée d'un titrage par la méthode mise au point est actuellement de 20 mm et fournit un chiffre d'acidité d'échange globale (Al + H).

L'étude nous a permis d'établir une relation d'équivalence entre deux méthodes de mesures de l'acidité d'échange au KCl N : la double extraction et la percolation. Il reste à vérifier cette relation sur d'autres types de sols

BIBLIOGRAPHIE :

- AKITT J.W., GREENWOOD N.N., KHANDELWAL B.L. & LESTER G.D., 1972 - A nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo-aluminium (III), *J. of Chem. Soc. Dalton*, 604-610.
- BOTTERO J.Y., 1979 - *Etude de l'hydrolyse des solutions aqueuses de chlorure d'aluminium*. Thèse doct. pro-sci., Institut National Polytechnique, Ecole Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de prospection minière, 113 p.
- ESPIAU P. & PEYRONEL A., 1976, L'acidité d'échange dans les sols-Méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables, *Sci. du Sol*, 3, 161-175.
- ESPIAU P. & PEDRO G., 1980 - Caractérisation du complexe d'échange des sols acides. Le taux d'acidité d'échange et sa signification pédogénétique sous climat tempéré, *Ann. Agro.*, 31, 4, 636-653.

- ESPIAU P., 1986, *Contribution à l'étude du complexe absorbant des sols acides à charges mixtes*, Thèse d'état, Un. Sci. Techn. du Languedoc, Montpellier.
- GELOSO M. & FAUCHERE J., 1948 - Sur l'hydrolyse du nitrate d'aluminium, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 227, 200-202.
- GUILLET B. & SOUCHIER B., 1979, "Les oxyhydroxydes amorphes et cristallins dans les sols" in *Pedologie* 12, DUCHAUFUR et SOUCHIER ed., Masson.
- JOHANSON G., 1960 - On the crystal structure of some basic aluminium salts, *Acta Chem. Scand.*, 14, 3, 771-773.
- JOHANSON G., 1962 - The crystal structure of $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$, *Acta Chem. Scand.*, 16, 2, 403-420.
- KENTTAMAA J., 1955 - The hydrolysis of aluminium chloride, *Acad. Sci. Fen. Ann.*, Ser. A, Sec. II, 67.
- KUBOTA H., 1956 - Properties and volumetric determination of hydroxylation of aluminium ion. University Microfilms international, *Ann. Arbor.*, Michigan, 127 p.
- PANSU M. & LOUSTALAN B., 1990, *Le logiciel MIDAS de gestion de l'information analytique*, ORSTOM coll. LogORSTOM, 80 p/2 disquettes.
- ROUILLER J., GUILLET B. & BRUCKERT S., 1980, Cations acides échangeables et acidité de surface - Approche analytique et incidence pédogénétique, *Sci. du Sol*, 2, 161-175.
- SCHOFIELD R.K. & TAYLOR A.W., 1954 - The hydrolysis of aluminum salt solutions, *J. Chem. Soc.*, 4445-4448.