

METHODES DE DETERMINATION DE LA CAPACITE D'ECHANGE ET DU pH D'UN SOL

RELATIONS ENTRE LE COMPLEXE ABSORBANT ET LE pH

C. OLLAT et A. COMBEAU

Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, IDERT, Bondy

L'acétate d'ammonium a été le sel le plus employé dans les techniques de mesure de la capacité d'échange. Dès 1929, Bray et Wilhite l'employèrent ; Schachschabel l'utilisa dans une méthode publiée en 1941 et que Leenheer modifia en 1941. La technique officielle américaine de mesure de capacité d'échange comporte la saturation du sol par l'acétate d' NH_4 . C'était aussi la méthode utilisée jusqu'à ce jour dans nos laboratoires : saturation du complexe par une solution d'acétate d'ammonium normal à pH 7, lavage à l'alcool de l'excès d'acétate, percolation par une solution de ClK et enfin dosage par distillation de NH_3 , des ions NH_4^+ fixés sur le complexe puis déplacés par ClK et recueillis dans le percolat.

Bien que cette dernière technique ait été utilisée, elle présente deux sortes d'inconvénients :

1) Elle est longue et coûteuse : le lavage à l'alcool demande souvent beaucoup de temps ; la quantité d'alcool nécessaire est relativement importante ; la distillation d' NH_3 représente plusieurs manipulations et occasionne une dépense d'énergie non négligeable.

2) L'emploi de l'ion NH_4^+ pour la saturation du complexe n'est pas satisfaisant : les humates d'ammonium solubles passent en solution, ce qui fausse le résultat. Riem l'avait signalé dans un travail de comparaison de méthodes de mesure de T. Dans une étude semblable Barrovs et Drosdoff font la même remarque, en insistant sur le fait qu'à la distillation une partie de l'azote de ces humates est entraînée ; ils attirent d'autre part l'attention sur le faible pouvoir de remplacement de NH_4 par rapport à H^+ dans les sols kaolinitiques et organiques.

Afin d'éviter ces difficultés nous avons mis au point une technique qui élimine le premier inconvénient, puisque sont supprimés, le lavage à l'alcool et la distillation, et pallie le second en remplaçant l'ion NH_4^+ par l'ion Ca^{++} , ce dernier ayant été choisi parce qu'il est en général l'ion dominant dans le complexe absorbant des sols.

Le principe de cette méthode consiste à saturer le complexe absorbant de calcium à l'aide d'une solution normale de chlorure de calcium tamponnée

à pH 7. Ensuite, sans lavage préalable, on lessive avec une solution de nitrate de potassium. Le percolat obtenu contient le calcium provenant du complexe, plus celui provenant de l'excès de chlorure de calcium.

En dosant d'une part la totalité du calcium, et d'autre part le chlore, on obtient par différence le calcium réellement fixé sur le complexe. Le calcium est dosé par complexométrie, le chlore est dosé par argentimétrie.

Un mode opératoire détaillé est donné en annexe de cet article.

Cette nouvelle technique a été comparée à celle utilisant l'acétate d' NH_4 dans les conditions suivantes :

La capacité d'échange est déterminée par les deux méthodes, sur 71 sols ferrallitiques d'Oubangui (42 de la région de Bambari, 29 des environs de Grimari) et 51 sols Beige de Guinée. Tous ces échantillons sont des horizons de surface, les prélèvements ont été faits entre 0 et 20 cm.*

D'une part, les deux séries de résultats ont été mis en corrélation avec la teneur en Argile et en Matière Organique de ces sols ; d'autre part, l'état de saturation V, calculé d'après chacune des 2 valeurs de T, est mis en relation avec le pH de la terre.

Ces deux corrélations nous ont servi de critères pour tester la valeur des deux techniques : les corrélations les plus étroites permettant de choisir la meilleure méthode.

I. RELATION ENTRE LA CAPACITE D'ECHANGE, L'ARGILE ET LA MATIERE ORGANIQUE

1) Dans un premier essai, nous avons envisagé d'étudier le rôle de l'humus sur la capacité d'échange. Nous avons constaté que les composés humiques extraits par les méthodes classiques étaient en corrélation moins étroite avec la capacité d'échange que la matière organique totale, déterminée à partir du taux de carbone (dosé par la méthode Walkley et Black). C'est ainsi que, sur vingt-trois échantillons de Guinée, les coefficients de corrélation obtenus entre la capacité d'échange et les matières humiques totales, acides humiques et acides fulviques (extraction au fluorure de sodium) ainsi qu'avec la matière organique totale (calculée d'après le taux de carbone) sont les suivantes :

$T_{\text{Ca}}/\text{Ac. Humiques}$. . .	$r = 0,881$. . .	Graphique (1)
$T_{\text{NH}_4}/\text{Ac. Humiques}$. . .	$r = 0,864$. . .	Graphique (2)
$T_{\text{Ca}}/\text{Ac. Fulviques}$. . .	$r = 0,641$. . .	Graphique (3)
$T_{\text{NH}_4}/\text{Ac. Fulviques}$. . .	$r = 0,649$. . .	Graphique (4)
$T_{\text{Ca}}/\text{M.H.T.}$. . .	$r = 0,909$. . .	Graphique (5)
$T_{\text{NH}_4}/\text{M.H.T.}$. . .	$r = 0,903$. . .	Graphique (6)
$T_{\text{Ca}}/\text{Carbone (M.O.T.)}$. . .	$r = 0,949$. . .	Graphique (7)
$T_{\text{NH}_4}/\text{Carbone (M.O.T.)}$. . .	$r = 0,952$. . .	Graphique (8)

* Echantillons fournis par MM. J. Boyer, P. Quantin et R. Fauck, pédologues de l'ORSTOM.

Par ailleurs, sur vingt-neuf échantillons de Grimari, la même comparaison a été effectuée entre T_{Ca} et les matières humiques extraites cette fois par le pyrophosphate à pH 10.* Les coefficients obtenus sont 0,788 et 0,869. Par conséquent la capacité d'échange est liée plus étroitement au taux de carbone qu'au taux de matières humiques, résultat anormal qui souligne la nécessité d'une méthode satisfaisante d'extraction des matières humiques.

Dans ces conditions, nous avons adopté pour valeur du taux de matière organique le chiffre donné par le carbone affecté du coefficient 1,724.

Une étude des corrélations simples met en évidence le fait que la capacité d'échange, déterminée par l'une ou l'autre méthode, est liée à la fois à la teneur en matière organique et au taux d'argile. On constate toutefois que les valeurs du coefficient de corrélation sont meilleures dans le cas de la méthode au calcium qu'avec la méthode classique. Afin de définir les rôles respectifs des deux facteurs retenus, nous avons étudié les variations de la capacité d'échange en fonction de ces deux facteurs. Si Y est la capacité d'échange, X_1 la teneur en argile, X_2 la teneur en matière organique, nous arrivons donc à une expression de la forme $Y = b_1 X_1 + b_2 X_2 + c$.

L'étude statistique des résultats obtenus nous a fourni les valeurs suivantes :

a) T_{Ca} en fonction de (argile %) et de (matière organique %).

Guinée	$Y_1 = 0,129 X_1 + 1,744 X_2 + 2,743$ $t_1 = 2,823$ H.S. (P > 0,99) $t_2 = 19,563$ T.H.S. (P > 0,999)	n = 51	Graphique (9)
Grimari	$Y_1 = 0,079 X_1 + 3,152 X_2 - 0,02$ $t_1 = 2,519$ S $t_2 = 7,630$ T.H.S.	n = 29	Graphique (10)
Bambari	$Y_1 = 0,071 X_1 + 2,431 X_2 + 0,41$ $t_1 = 2,797$ H.S. $t_2 = 6,680$ T.H.S.	n = 42	Graphique (11)

b) T_{NH_4} en fonction de (argile %) et de (matière organique %).

Guinée	$Y_2 = 0,0677 X_1 + 2,185 X_2 + 2,16$ $t_1 = 0,920$ N.S. $t_2 = 15,247$ T.H.S.	n = 51	Graphique (12)
Grimari	$Y_2 = 0,0218 X_1 + 2,920 X_2 + 1,56$ $t_1 = 0,482$ N.S. $t_2 = 4,631$ T.H.S.	n = 29	Graphique (13)
Bambari	$Y_2 = 0,127 X_1 + 2,170 X_2 + 0,20$ $t_1 = 3,342$ H.S. $t_2 = 3,974$ T.H.S.	n = 42	Graphique (14)

L'étude de ces chiffres appelle les conclusions suivantes :

- a) L'une et l'autre méthode mettent en évidence le rôle capital de la matière organique sur la capacité d'échange.
- b) La méthode au calcium rend mieux compte de ce rôle capital que la méthode à l'ammonium, ce qui ressort de la comparaison des coefficients t_2 .

* Chiffres fournis par Mlle Thomann.

- c) La méthode au calcium met en évidence le rôle non négligeable (bien que très inférieur à celui de la matière organique) de la fraction argileuse dans la capacité d'échange; alors que, pour les sols étudiés, la méthode classique à l'ammonium n'en rend compte que pour les sols de Bambari.
- d) les coefficients affectant X_1 et X_2 peuvent varier de façon non négligeable d'un type de sol à l'autre. Ils doivent normalement dépendre du type d'argile et du type de matière organique du sol considéré. Le coefficient b_2 pourrait donc, dans ces conditions, augmenter avec le taux d'humification.

Ces quelques observations nous paraissent suffisantes pour démontrer la supériorité de la méthode au calcium sur la méthode à l'ammonium pour la détermination de la capacité d'échange des sols.

II. RELATION ENTRE pH ET TAUX DE SATURATION

Nous avons jugé intéressant de vérifier ces conclusions en comparant le taux de saturation des sols au pH. La somme S des bases échangeables étant déterminée,* la mesure de la capacité d'échange par les deux méthodes nous conduit à deux taux de saturation différents :

$$\frac{S}{T_{Ca}} = V_{Ca} \quad \text{et} \quad \frac{S}{T_{NH_4}} = V_{NH_4}$$

Les corrélations obtenues entre le pH d'une part (déterminé par la méthode classique, le rapport sol sur eau distillée étant de 1/5) et V_{Ca} ou V_{NH_4} d'autre part, sont peu différentes l'une de l'autre. La corrélation avec V_{Ca} est meilleure dans deux cas sur trois.

Mais nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de déterminer le pH KCl,† dans le complexe absorbant, qui sur ce point pourrait être comparé à un acide faible. Le pH_{H_2O} représente la quantité d'ions H^+ libres ou facilement dissociables en milieu aqueux, et ne tient pas compte des ions H^+ retenus sur le complexe et non dissociés (acidité potentielle). Une partie de ces ions peut être libérée en présence d'un électrolyte tel que KCl et représente l'acidité d'échange. Le pH d'une suspension sol-KCl normal permet ainsi de connaître la valeur de l'acidité actuelle augmentée de l'acidité d'échange. Ce pH doit donc être en relation plus étroite que le pH_{H_2O} avec l'état de saturation du sol. C'est ce que nous avons constaté : les meilleurs coefficients de corrélation correspondant systématiquement à

* Les bases échangeables ont été extraites à l'acétate d'ammonium normal à pH 7 et dosées par spectrographie.

† Technique de mesure exposée en annexe.

la relation pH_{KCl}/V_{Ca} . Pour 51, 29 et 42 échantillons, les valeurs de r sont respectivement :

pH_{KCl}/V_{Ca}	.	.	0,864	0,923	0,816	Graphique (15)
pH_{KCl}/V_{NH_4}	.	.	0,790	0,922	0,684	Graphique (16)
pH_{H_2O}/V_{Ca}	.	.	0,791	0,819	0,811	Graphique (17)
pH_{H_2O}/V_{NH_4}	.	.	0,734	0,888	0,738	Graphique (18)

Les différences sont peu significatives, mais leur constance tend à confirmer la conclusion précédente selon laquelle la méthode au calcium est plus précise que la méthode à l'ammonium. On constate également une certaine supériorité de la méthode de mesure du pH en solution ClK N.

CONCLUSION

De l'ensemble des relations étudiées il ressort que les meilleures corrélations trouvées entre la capacité d'échange d'une part, et les taux d'argile et matière organique et le pH d'autre part, sont celles effectuées avec les valeurs obtenues par la méthode au chlorure de calcium. Ceci permet de penser que cette technique est plus valable que celle à l'acétate d'ammonium ; présentant de plus l'intérêt d'être moins longue et moins couteuse, elle est susceptible de remplacer avantageusement cette dernière.

Par ailleurs en ce qui concerne le pH, le pH_{KCl} a donné des corrélations plus étroites avec l'état de saturation que le pH_{H_2O} : ce qui est normal. Il est donc intéressant de faire systématiquement la détermination du pH_{KCl} , d'autant plus que cette mesure ne demande qu'un supplément très peu important de manipulation.

ANNEXE : TECHNIQUES

DETERMINATION DE LA CAPACITE D'ECHANGE

TERRES NON CALCAIRES

Réactifs

— Solution Cl_2Ca , $2H_2O$ tamponné à pH 7.

Préparation (pour 6 litres de réactif) :

— Solution A

— Verser 90 ml. de triéthanolamine dans 2.800 ml. d'eau distillée.

— Ajouter 30 ml. d'acide nitrique $d = 1,33$.

— Amener à 3.000 ml.

— Solution B :

— Dissoudre 441 g. de Cl_2Ca , $2H_2O$ dans 3.000 ml. d'eau distillée.

Mélanger Solution A et Solution B.

— Amener à l'aide du pHmètre à pH 7, par addition suivant le cas, soit de triéthanolamine soit d'acide nitrique dilué.

- Solution Cl_2Ca , $2\text{H}_2\text{O}$ N/10 non tamponnée.
- Solution NO_3K N.
- Alun de fer et d'ammonium saturé (environ 140 g./l.).
- Nitrate d'argent titré N/20.
- Thyocyanate de potassium N/20.
- Nitrobenzène pur.
- NO_3H environ 6 N.
- Solution étalon de Ca :
 - dissoudre 2,4972 g. de CO_3Ca P.A. (tenir compte des impuretés si nécessaire) dans 25 ml. environ d'HCl au 1/2.
 - amener à 1.000 ml. avec de l'eau distillée :
 - 1 ml. de cette solution correspond à 1 mg. de Ca.
- Solution de Complexon III N/50 :
 - dessécher le complexon à 80°.
 - dissoudre 3,731 g. de Complexon III dans 1.000 ml. d'eau distillée.
 - déterminer le titre exact à partir de la solution étalon de Ca.
- Solution de Soude 5 N.
- Indicateur : Calcéine.

Faire une solution comprenant :

- 0,2 g. calcéine.
- 0,1 g. thymolphthaléine.
- 100 ml. de soude N/10.

Mode Operatoire

— Peser 10 g. de terre (20 g. si le sol est pauvre) passée au tamis module 34 NFX 11 501, qui seront mélangés avec 20 g. de sable calibré aux environs de 1 mm., préalablement lavé à l'acide nitrique et à l'eau distillée, et calciné.

- Introduire dans une colonne à percolation (hauteur 45 cm. \varnothing 2 cm.).
 - un tampon de coton suffisamment tassé sur une hauteur de 2 cm.
 - 10 g. de sable.
 - le mélange : 10 g. (ou 20 g.) de terre + 20 g. (ou 30 g.) de sable.
 - 10 g. de sable.

Le mélange terre + sable doit être le plus homogène possible.
Il est recommandé de l'introduire par petites quantités.

— Percoler lentement, avec la solution de Cl_2Ca N tamponnée jusqu'à 500 ml.

— Percoler ensuite par petites fractions, avec 150 ml. de la solution Cl_2Ca N/10.

— Percoler enfin avec 500 ml. de la solution de NO_3K N et recevoir le percolat dans une fiole jaugée de 500 ml.

Dosage de Cl

— Prélever 50 ml. du percolat.

— Ajouter 5 ml. de NO_3H 6N.

10 ml. de NO_3Ag N/20.

3 ml. de Nitrobenzène.

1 ml. d'Alun de fer et d'ammonium.

— Agiter énergiquement une minute pour coaguler le précipité.

— Titrer l'excès d'argent par SCNK N/20 jusqu'à apparition de la couleur orange qui doit tenir une minute.

Soit V = nombre de ml. de SCNK N/20 employés.

Dosage de Ca^{++}

— Prélever 50 ml. du percolat.

— Ajouter 2 ml. de soude 5 N.

6 gouttes d'indicateur (calcéine).

— Agiter.

— Titrer **immédiatement** par le Complexon III N/50.

Au point terminal la fluorescence disparaît brutalement.

Soit v = nombre de ml. de Complexon III N/50.

Calcul

Dans les conditions de ce mode opératoire pour une prise de 10 g. :

— Si la liqueur de Complexon III est exactement N/50 et les liqueurs de Nitrate d'argent et de Sulfocyanure exactement N/20 appliquer la formule :

$$T \text{ en m.e. pour } 100 \text{ g. de terre} = 2v + 5V - 50.$$

— **N.B.** — Faire un témoin avec une quantité de sable équivalente à celle se trouvant dans la colonne.

TERRES CALCAIRES

Capacité d'échange — Employer la même méthode que pour les terres non calcaires, mais en faisant, en plus, parallèlement au dosage des chlorures, un dosage de carbonates par acidimétrie ; ce qui permettra de connaître la quantité de calcium imputable aux carbonates et donc celle correspondant réellement à la capacité d'échange.

MESURE DU pH

La mesure du pH se fait sur une suspension du sol (rapport sol/solution = 1/2,5) d'abord dans de l'eau distillée rebouillie; puis dans une solution KCl N obtenue en ajoutant 3,79 g. de KCl dans la suspension précédente.

Le pH de ces suspensions est déterminé par la méthode électrométrique "électrode de verre".

Mode Opérateur

pH eau distillée

— Peser au trébuchet 20 g. de sol passé à la passoire module 34 NFX 11501 dans un bécher de 100 ml.

— Ajouter 49 ml. d'eau distillée rebouillie.

— Laisser en contact plusieurs heures en agitant de temps en temps, ou agiter énergiquement pendant quelques minutes à l'aide de l'agitateur magnétique.

— Après étalonnage du pH mètre, introduire avec précaution l'électrode de verre dans la suspension, l'agitateur en marche.

— Lire le pH quand l'aiguille du pH mètre est stabilisée. Dans la plupart des terres, cette stabilisation est réalisée dans la 1^{ère} minute, mais dans certains cas, il est parfois nécessaire d'attendre jusqu'à 4 minutes.

pH dans KCl N

— Après avoir mesuré pH eau distillée, ajouter 3,79 g. de KCl cristallisé broyé fin.

— Agiter 2 à 3 minutes à l'agitateur magnétique.

— Faire la lecture en prenant soin d'attendre que l'aiguille du pH mètre soit stabilisée.

N.B.

Afin d'éviter les pesées de KCl cristallisé, il est bon d'utiliser une "contenance" étalonnée. Mais afin d'avoir une constance satisfaisante des quantités (en g.) ainsi prélevées il est indispensable que le KCl soit à l'état de poudre fine à granulométrie homogène. Le KCl des flacons sera donc broyé et tamisé au moins au tamis 40 ou 50.

De même le remplissage de la "contenance" devra être toujours identique et l'opérateur devra tester sa manière d'opérer afin que la quantité prélevée ne varie pas de plus de 2%.

— Le temps de contact terre-eau n'influe pas sur le résultat si l'on a pris soin de faire une agitation vigoureuse. Par contre le temps de contact suspension-électrode peut avoir une influence.

— Les sols étant rarement saturés, le pH donné par la suspension dans le chlorure de potassium est inférieur en général de 0,3 à 0,5 et parfois de l'unité ou pH dans l'eau.

La précision des résultats est de 0,1 au maximum.

D 237

Sols beiges de Guinée

n = 23

Yellowish Brown Soils of Guinea (Slightly Ferrallitic)

Relation T_{NH_4} / Acides Fulviques (A.F.)
 Acides Humiques (A.H.)
 T_{Ca} / Matières Humiques Totales (M.H.T.)
 Matières Organiques Totales (M.O.T.)

Echant. Sample	T_{NH_4} pour 100 g. de sol	T_{Ca} pour 100 g. de sol	A.F. %	A.H. %	M.H.T. %	M.O.T. % (d'après carbone)
19 105 . . .	9,2	8,1	0,37	0,31	0,68	2,49
3 101 . . .	4,4	5,1	0,25	0,38	0,63	1,90
19 104 . . .	9,0	9,3	0,34	0,35	0,69	2,49
19 107 . . .	19,4	17,2	0,56	0,77	1,33	5,67
19 109 . . .	20,0	18,7	0,56	0,99	1,55	6,46
19 111 . . .	21,4	20,2	0,38	0,99	1,37	7,49
19 501 . . .	10,1	10,7	0,48	0,38	0,86	2,73
23 105 . . .	10,0	11,5	0,56	0,44	1,00	3,60
3 301 . . .	8,1	8,8	0,37	0,43	0,80	2,59
19 301 . . .	6,0	5,7	0,39	0,22	0,61	1,73
19 106 . . .	8,5	8,2	0,40	0,30	0,70	2,42
19 202 . . .	6,5	7,7	0,38	0,33	0,71	1,96
19 401 . . .	6,4	10,2	0,31	0,11	0,42	1,63
19 502 . . .	12,6	11,6	0,37	0,47	0,84	4,47
23 306 . . .	9,9	9,1	0,36	0,23	0,59	2,60
23 308 . . .	6,0	5,3	0,23	0,15	0,38	1,30
23 307 . . .	10,9	10,2	0,48	0,28	0,76	2,90
3 401 . . .	6,4	7,8	0,45	0,17	0,62	1,82
23 203 . . .	10,9	11,5	0,38	0,30	0,68	3,10
19 101 . . .	4,8	6,2	0,24	0,24	0,48	1,61
19 201 . . .	12,6	13,3	0,48	0,57	1,05	4,81
19 103 . . .	5,6	5,7	0,19	0,31	0,50	2,16
23 301 . . .	15,7	10,5	0,50	0,36	0,86	3,70

D 237

Sols Beiges de Guinée

n = 51

Yellowish Brown Soils of Guinea (Slightly Ferrallitic)

Echant. Sample	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	pH _{KCl}	V _{C_a}	V _{NH₄}	T _{C_a}	T _{NH₄}	Argile Clay	M.O.T.	S
			pH _{H₂O}							
2402	5,0	4,5	0,90	7,5	7,9	14,5	13,8	32,9	5,24	1,09
19105	5,4	4,6	0,86	10,9	9,6	8,1	9,2	7,2	2,49	0,88
23103	5,8	5,3	0,91	16,4	20,0	19,0	15,6	16,4	7,10	3,12
37103	5,1	4,3	0,83	5,7	5,5	8,6	8,9	7,7	2,49	0,49
3101	5,1	4,3	0,84	8,2	9,5	5,1	4,4	10,7	1,90	0,42
19104	5,4	4,7	0,87	14,6	15,1	9,3	9,0	8,0	2,49	1,36
19107	5,5	4,8	0,87	11,2	9,9	17,2	19,4	21,1	5,67	1,93
19109	5,4	4,7	0,87	9,5	8,9	18,7	20,0	24,0	6,46	1,78
19111	5,6	4,9	0,88	10,9	10,3	20,2	21,4	14,1	7,49	2,20
19501	5,0	4,2	0,84	4,7	5,0	10,7	10,1	8,2	2,73	0,50
23105	5,1	4,4	0,86	1,8	2,1	11,5	10,0	14,4	3,60	0,21
3301	5,5	4,8	0,87	11,4	12,3	8,8	8,1	13,0	2,59	1,00
19301	5,1	4,2	0,82	1,1	1,0	5,7	6,0	9,9	1,73	0,06
22101	5,3	4,8	0,91	14,5	9,9	27,5	40,2	17,3	14,40	3,99
22102	5,5	5,0	0,90	19,1	15,1	27,3	34,6	19,9	13,60	5,22
22404	5,5	4,9	0,89	15,8	16,9	11,6	10,8	9,5	4,10	1,83
22407	5,1	4,5	0,88	5,0	5,3	14,2	13,4	8,4	5,20	0,71
22409	5,6	4,8	0,86	18,3	21,2	8,8	7,6	7,0	3,30	1,61
22104	5,1	4,8	0,94	26,8	33,6	28,8	23,0	25,0	12,30	7,72
22417	5,3	4,7	0,89	25,8	25,0	11,9	12,3	9,2	3,78	3,07
3201	4,9	4,2	0,86	3,2	3,0	12,3	12,8	16,8	3,23	0,39
19106	5,4	4,5	0,83	8,5	8,2	8,2	8,5	13,1	2,42	0,70
19202	5,0	4,2	0,84	7,4	8,8	7,7	6,5	12,2	1,96	0,57
19401	5,1	4,3	0,84	10,6	17,0	10,2	6,4	10,3	1,63	1,09
19502	6,0	5,4	0,90	32,3	29,8	11,6	12,6	7,6	4,47	3,75
23306	4,9	4,2	0,86	4,1	3,7	9,1	9,9	11,6	2,60	0,37
23308	4,8	4,2	0,88	1,7	1,5	5,3	6,0	11,1	1,30	0,09
23307	5,1	4,3	0,84	4,7	4,4	10,2	10,9	11,8	2,90	0,48
2102	5,6	4,9	0,87	12,5	11,7	6,1	6,5	10,2	2,09	0,76
19101	5,3	4,6	0,86	14,7	19,0	6,2	4,8	10,7	1,61	0,91
19201	5,5	4,8	0,87	16,3	17,2	13,3	12,6	21,0	4,81	2,17
19302	5,9	5,1	0,86	24,7	27,6	8,5	7,6	13,2	2,83	2,10
37302	5,0	4,2	0,84	4,0	3,6	8,2	9,2	7,9	2,47	0,33
37402	5,6	4,9	0,87	19,7	14,9	12,8	16,9	14,4	3,59	2,52
2101	5,5	5,0	0,90	35,2	23,2	7,7	11,7	11,4	3,33	2,71
2201	5,5	4,9	0,88	9,7	8,7	13,5	15,0	14,5	6,43	1,31
2303	5,2	4,5	0,87	7,6	6,6	10,7	12,2	14,9	3,26	0,81
2304	4,8	4,2	0,88	8,4	8,1	10,8	11,3	13,9	3,35	0,91
2401	5,0	4,4	0,88	8,1	7,9	10,9	11,1	31,0	3,54	0,88
2502	5,3	4,6	0,87	14,3	10,5	2,8	3,8	6,3	1,22	0,40
3401	5,0	4,2	0,84	1,5	1,9	7,8	6,4	10,8	1,82	0,12
23203	5,5	4,8	0,86	25,3	26,7	11,5	10,9	16,1	3,10	2,91
23302	5,0	4,3	0,86	2,8	2,1	11,0	14,3	13,9	3,30	0,30
22108	5,9	5,2	0,88	36,3	34,2	19,6	20,8	16,4	6,40	7,11
22411	5,7	5,0	0,87	20,0	24,4	11,7	9,6	14,7	4,10	2,34
22412	5,3	4,6	0,87	7,2	8,0	12,0	10,8	12,5	4,50	0,86
22413	5,6	5,0	0,89	24,7	31,3	9,1	7,2	14,6	3,10	2,25
22109	5,2	4,7	0,90	13,4	12,0	21,6	24,1	13,4	9,40	2,89
22401	5,5	4,8	0,87	17,7	20,9	12,0	10,2	9,0	6,50	2,12
23301	4,9	4,2	0,86	8,4	5,6	10,5	15,7	17,8	3,70	0,88
19103	6,0	5,4	0,90	29,1	29,6	5,7	5,6	9,7	2,16	1,66

D 285 Sols Ferrallitiques de Grimari (République Centrafricaine) n = 29
 Ferrallitic Soils of Grimari (Central African Republic)

Echant. Sample	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	V _{Ca}	V _{NH₄}	T _{Ca}	T _{NH₄}	S	M.O.T.	M.H.T.	Argile Clay
GRI . . . 2	5,75	5,30	56,14	54,3	12,2	12,6	6,85	3,10	8,90	23,9
. . . 3	6,15	5,45	48,23	53,4	11,3	10,2	5,45	2,67	5,15	25,3
. . . 4	6,15	5,45	58,57	58,5	9,1	9,1	5,33	2,31	6,00	15,3
. . . 8	5,85	5,15	48,79	51,9	8,3	7,8	4,05	2,07	4,70	14,7
IV	5,90	5,25	42,90	51,0	10,0	8,4	4,29	2,40	5,25	18,0
XV	5,65	5,10	46,17	48,9	08,9	8,4	4,11	2,10	4,75	28,2
XVI	5,50	4,70	35,40	39,2	12,4	11,2	4,39	2,33	6,80	28,4
XVII	5,15	4,45	32,57	26,5	7,0	8,7	2,28	1,83	4,95	26,8
XXV	5,70	5,05	52,50	54,1	10,0	9,7	5,25	2,41	5,15	22,5
XXVI	5,25	4,65	42,13	43,2	7,5	7,3	3,16	1,58	4,70	17,8
XXVII	5,90	5,40	55,58	54,5	8,2	8,3	4,53	2,34	4,70	15,0
GAM . . . 2	5,90	5,40	64,08	56,0	4,9	5,6	3,14	1,74	3,20	8,4
GOU . . . 1	5,40	4,65	42,64	44,0	12,5	12,1	5,33	3,21	7,80	34,3
GOU . . . 2	5,45	4,80	39,21	39,6	11,4	11,3	4,47	3,58	8,90	27,6
OUA . . . 1	5,10	4,40	18,27	19,4	7,6	7,1	1,38	2,00	4,95	25,1
OUA . . . 2	4,75	4,05	12,05	12,8	6,8	6,4	0,82	1,91	5,40	25,1
OUA . . . 4	5,70	5,15	45,00	49,2	7,0	6,4	3,15	2,22	4,50	15,2
EA . . . 1	5,80	5,10	43,54	50,9	11,0	9,4	4,79	2,55	5,95	27,5
EA . . . 2	5,90	5,30	50,74	51,8	9,4	9,2	4,77	2,48	5,20	25,6
EA . . . 6	5,25	4,45	35,03	36,5	8,3	7,9	2,89	1,91	5,10	24,4
EA . . . 8	5,65	5,00	40,66	35,6	10,5	12,6	4,27	2,48	6,55	23,3
EA . . . 9	5,30	4,65	43,84	41,9	8,6	9,0	3,77	2,10	5,05	27,4
E . . . 1	6,20	5,55	52,10	57,9	10,0	9,0	5,21	2,41	4,90	22,3
E . . . 8	6,15	5,65	61,58	48,4	7,6	9,6	4,65	2,05	4,60	11,9
E . . . 9	6,20	5,60	54,09	59,8	8,3	7,5	4,49	2,14	4,35	15,5
E . . . 10	6,05	5,50	52,00	58,6	7,2	6,4	3,75	1,95	3,65	15,0
E . . . 4	6,00	5,30	50,89	53,9	8,9	8,4	4,53	2,34	4,90	23,5
E . . . 2	5,70	5,00	41,80	38,9	8,0	8,6	3,35	2,22	4,95	21,7
BAM . . . 2	5,90	5,05	44,02	51,1	7,2	6,2	3,17	2,09	3,60	20,3

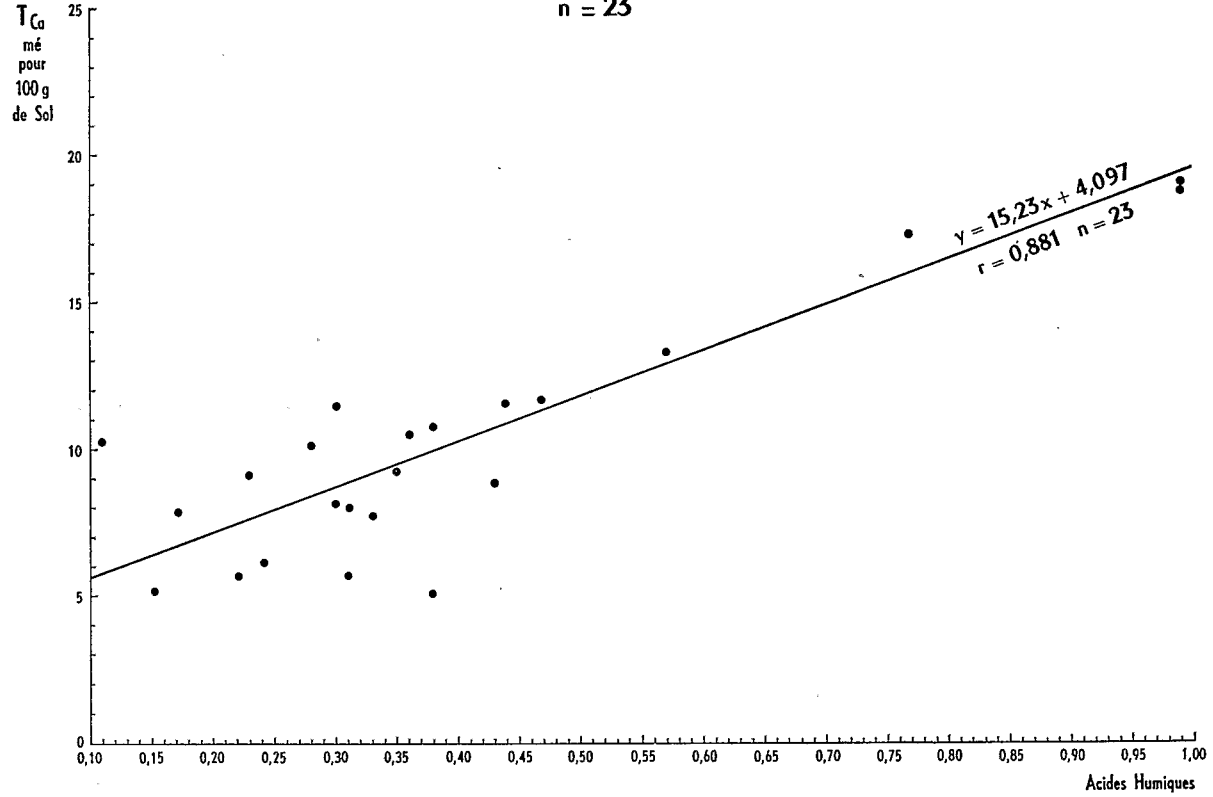
D 285 Sols Ferrallitiques de Bambari (République Centrafricaine) n = 42
 Ferrallitic Soils of Bambari (Central African Republic)

Echant. Sample	pH H ₂ O	pH KCl	pH KCl	Vc _a	V NH ₄	T c _a	T NH ₄	Argile Clay	M.O.T.	S
			pH H ₂ O							
BAM 804 . . .	5,55	4,85	0,87	50,8	88,4	6,5	8,6	30,1	2,3	3,30
805 . . .	5,40	4,50	0,83	35,8	40,0	7,6	6,8	32,0	2,3	2,72
806 . . .	5,30	4,50	0,85	31,7	28,6	8,2	9,1	27,2	2,2	2,60
807 . . .	5,05	4,42	0,88	23,8	20,0	7,4	8,8	27,3	2,1	1,76
808 . . .	5,15	4,60	0,89	37,5	33,7	8,8	9,8	27,7	2,4	3,30
809 . . .	5,45	4,70	0,86	40,3	32,0	6,9	8,7	27,0	2,1	2,78
810 . . .	5,50	4,65	0,85	32,5	24,1	6,9	9,3	32,6	2,2	2,24
811 . . .	6,10	5,15	0,84	38,8	33,7	8,6	9,9	24,7	2,4	3,34
812 . . .	5,92	4,57	0,86	30,7	23,6	7,3	9,5	26,1	2,2	2,24
813 . . .	5,50	4,70	0,85	49,0	41,0	8,2	9,8	26,0	2,4	4,02
814 . . .	5,70	4,80	0,84	50,5	62,5	8,8	7,1	25,1	2,8	4,44
815 . . .	5,27	4,50	0,85	37,3	31,1	8,1	9,7	23,4	2,4	5,02
816 . . .	5,25	4,45	0,85	34,5	28,1	6,6	8,1	23,2	2,1	2,28
817 . . .	5,70	4,75	0,83	43,4	38,0	7,0	8,0	21,6	2,1	3,04
818 . . .	5,92	4,65	0,82	45,5	39,3	7,7	8,9	25,9	2,0	3,50
819 . . .	4,95	4,30	0,87	29,6	26,1	6,7	7,6	25,9	1,8	1,98
820 . . .	4,70	4,10	0,87	19,0	15,9	6,2	7,4	26,2	1,7	1,18
821 . . .	5,25	4,45	0,85	32,1	33,5	6,8	6,5	22,7	1,9	2,18
822 . . .	5,92	4,97	0,84	48,8	48,3	9,3	9,3	25,4	2,9	4,54
823 . . .	5,75	4,72	0,82	40,9	42,4	8,7	8,4	25,4	2,4	3,56
824 . . .	5,25	4,30	0,82	26,7	24,3	6,3	6,9	25,0	1,9	1,68
825 . . .	5,35	4,97	0,93	33,1	35,9	7,3	6,8	25,0	1,8	2,44
826 . . .	4,80	4,07	0,85	30,9	31,4	7,5	6,8	25,9	2,0	2,32
827 . . .	4,85	4,10	0,85	20,9	18,6	6,5	7,3	27,1	1,8	1,36
828 . . .	4,95	4,15	0,84	20,3	21,4	7,4	7,0	27,7	1,8	1,50
829 . . .	5,22	4,40	0,84	19,9	14,8	6,9	6,5	26,5	1,8	0,96
830 . . .	5,52	4,50	0,82	32,4	38,0	8,2	7,0	25,7	2,3	2,66
831 . . .	5,87	4,57	0,85	34,6	39,7	8,5	7,4	25,0	2,3	2,94
834 . . .	5,05	4,30	0,85	29,4	30,3	7,0	6,8	25,6	2,1	2,06
835 . . .	6,05	4,95	0,82	55,2	46,1	6,6	7,9	23,3	2,2	3,64
836 . . .	5,75	4,70	0,82	45,2	42,5	6,1	6,5	23,4	1,6	2,76
837 . . .	6,12	5,00	0,82	54,4	49,7	6,4	6,0	26,4	2,1	3,48
838 . . .	5,50	4,70	0,85	44,7	43,5	7,7	7,9	30,4	2,1	4,06
839 . . .	5,92	4,95	0,84	58,0	52,7	7,0	7,7	29,5	2,1	3,44
840 . . .	6,15	5,20	0,85	70,3	40,9	6,8	11,7	37,7	2,2	4,78
841 . . .	5,60	4,70	0,84	42,4	42,8	9,3	9,2	24,7	2,2	3,94
842 . . .	5,67	4,75	0,84	48,3	42,0	8,0	8,2	23,3	2,5	3,86
843 . . .	6,17	5,25	0,85	48,6	43,9	9,3	10,3	45,8	2,4	4,52
844 . . .	5,90	5,07	0,86	52,4	46,9	10,7	11,9	47,7	2,6	5,58
845 . . .	6,05	5,20	0,86	60,4	50,0	9,1	11,0	36,6	2,6	5,50
846 . . .	5,62	4,75	0,85	33,0	29,3	8,6	9,7	31,3	2,1	2,84
847 . . .	6,00	5,22	0,87	35,6	35,3	9,6	9,7	28,3	3,0	3,42

Relation Capacité d'Echange (Ca) / Acides Humiques

Graphique 1

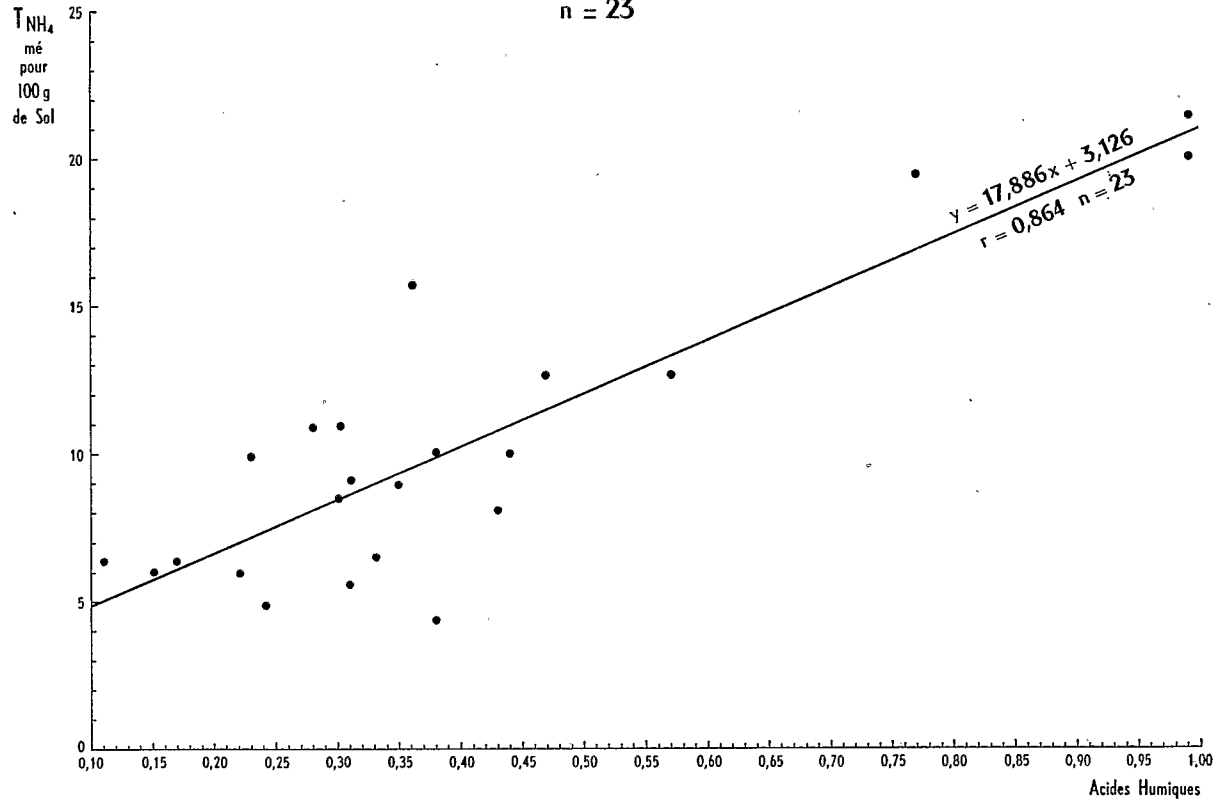
n = 23



Relation Capacité d'Echange (NH₄)/Acides Humiques

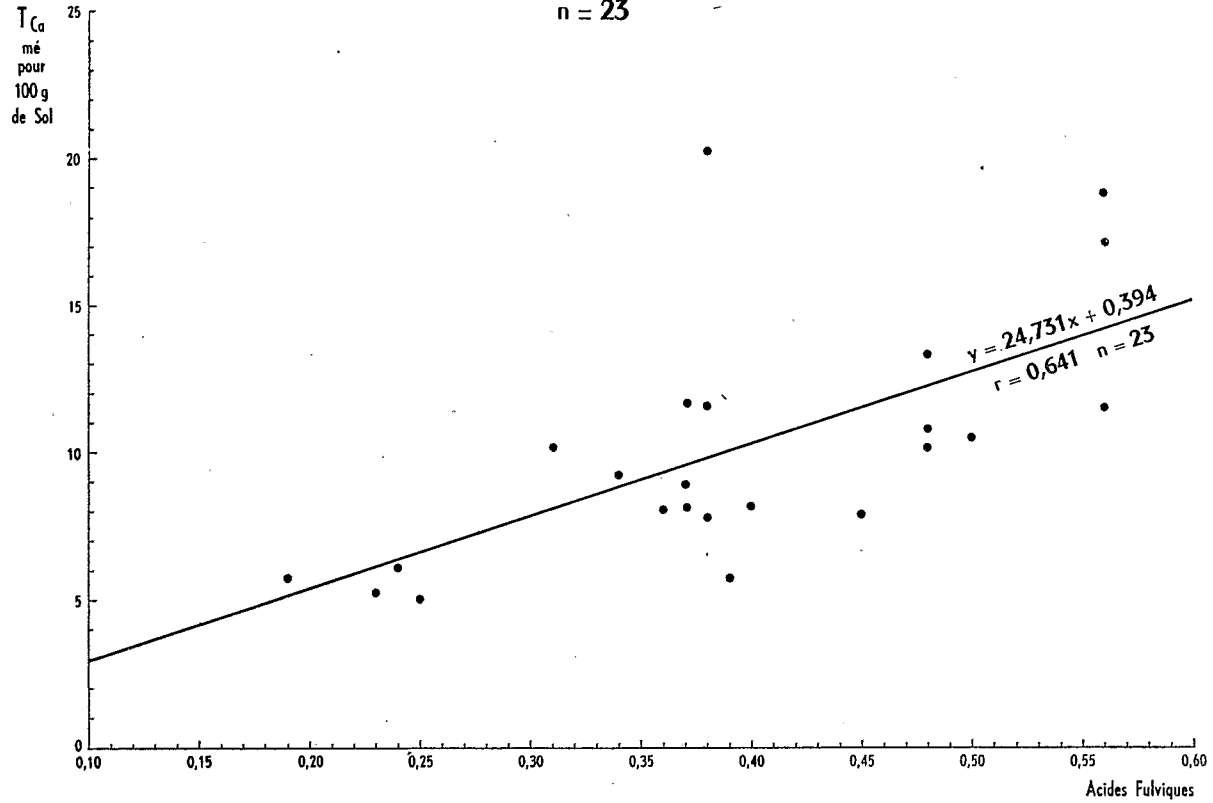
n = 23

Graphique 2



Relation Capacité d'Echange (Ca) / Acides Fulviques
n = 23

Graphique 3

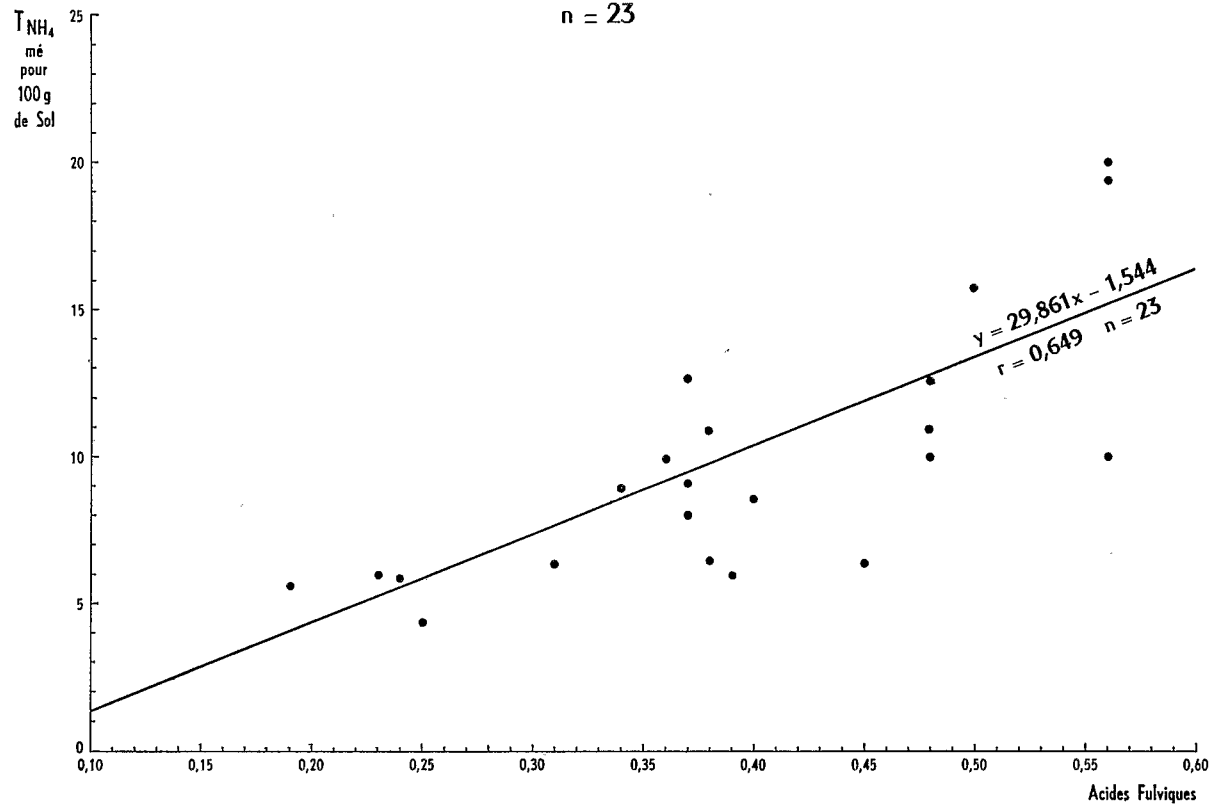


SOLS AFRICAINS

Relation Capacité d'Echange (NH_4)/Acides Fulviques

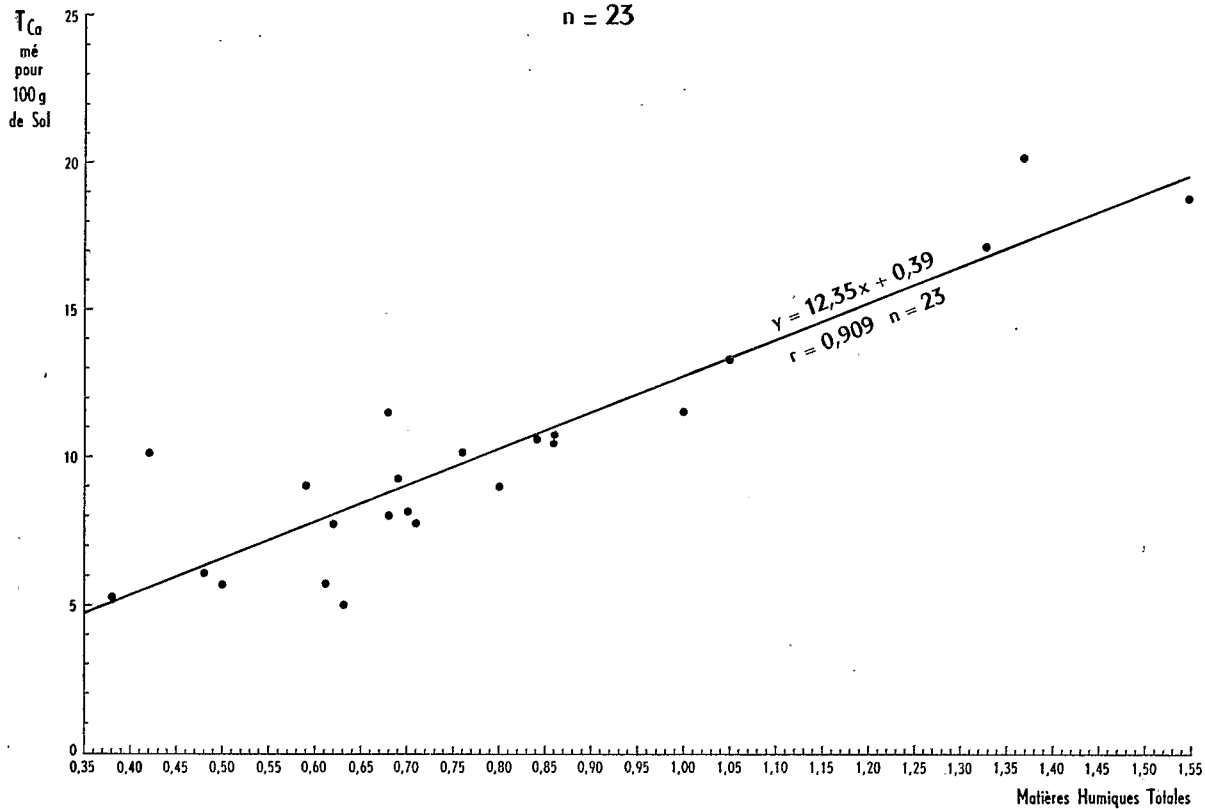
Graphique 4

n = 23



Relation Capacité d'Echange (Ca) / Matières Humiques Totales
 n = 23

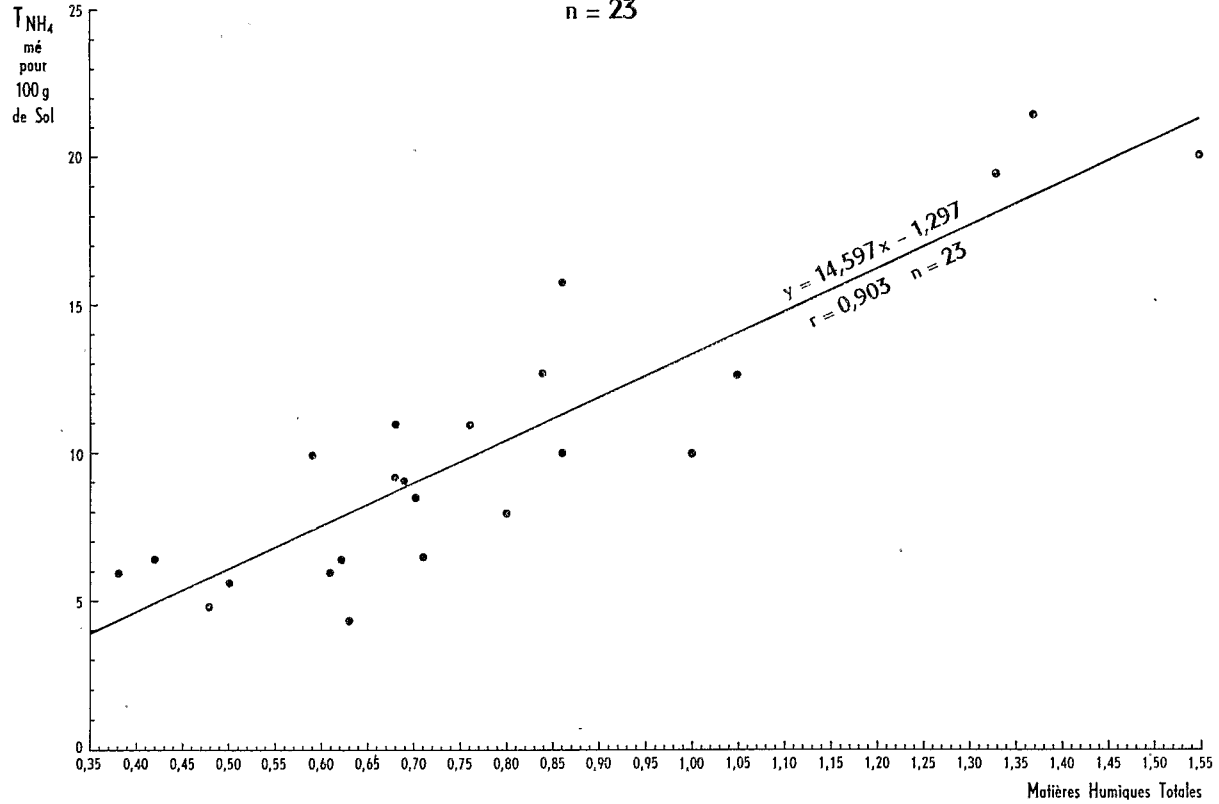
Graphique 5



Relation Capacité d'Echange (NH₄) / Matières Humiques Totales

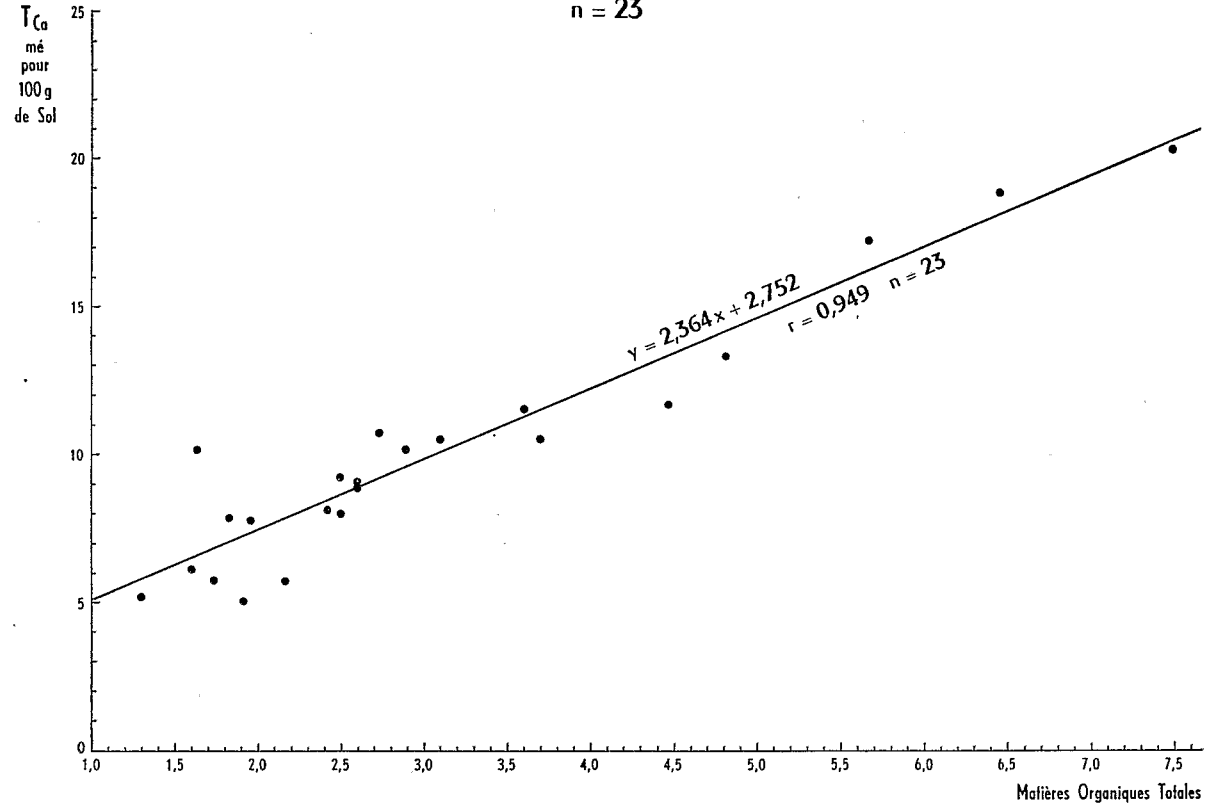
Graphique 6

n = 23



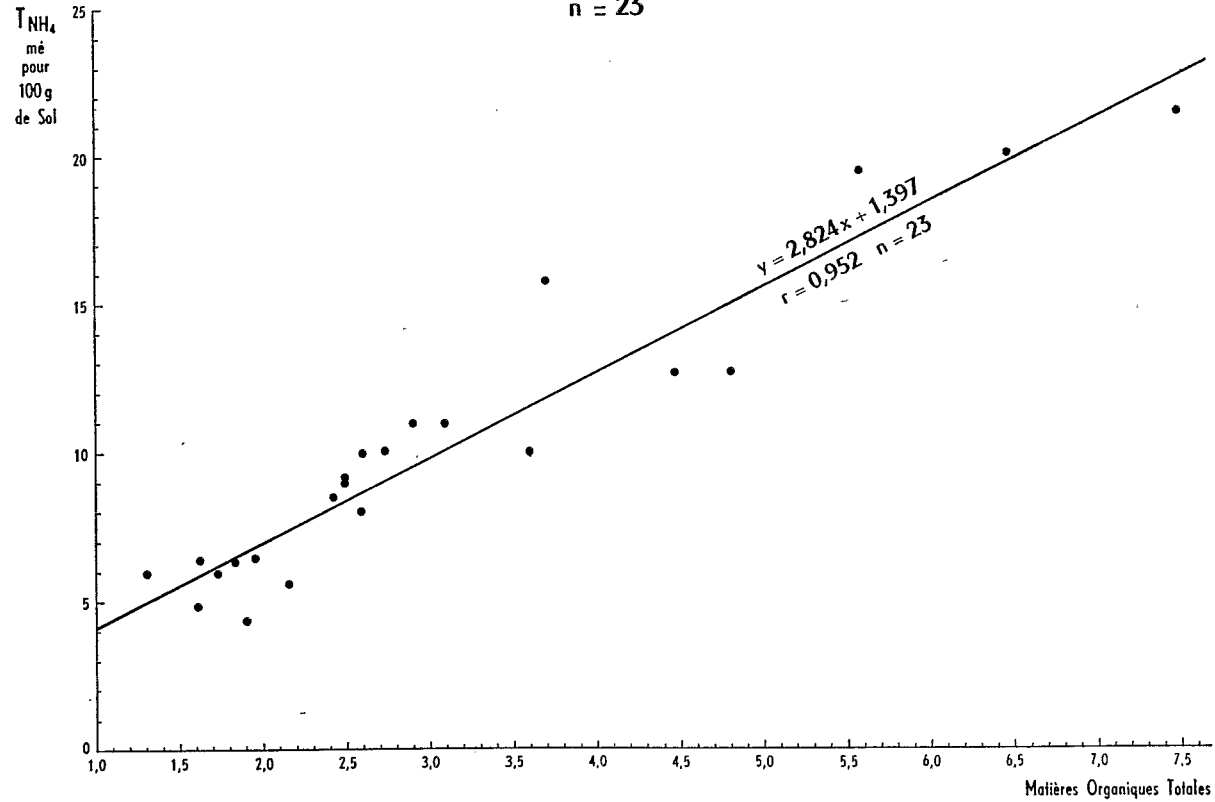
Relation Capacité d'Echange (Ca) / Matières Organiques Totales
n = 23

Graphique 7



Relation Capacité d'Echange (NH₄)/Matières Organiques Totales
n = 23

Graphique 8

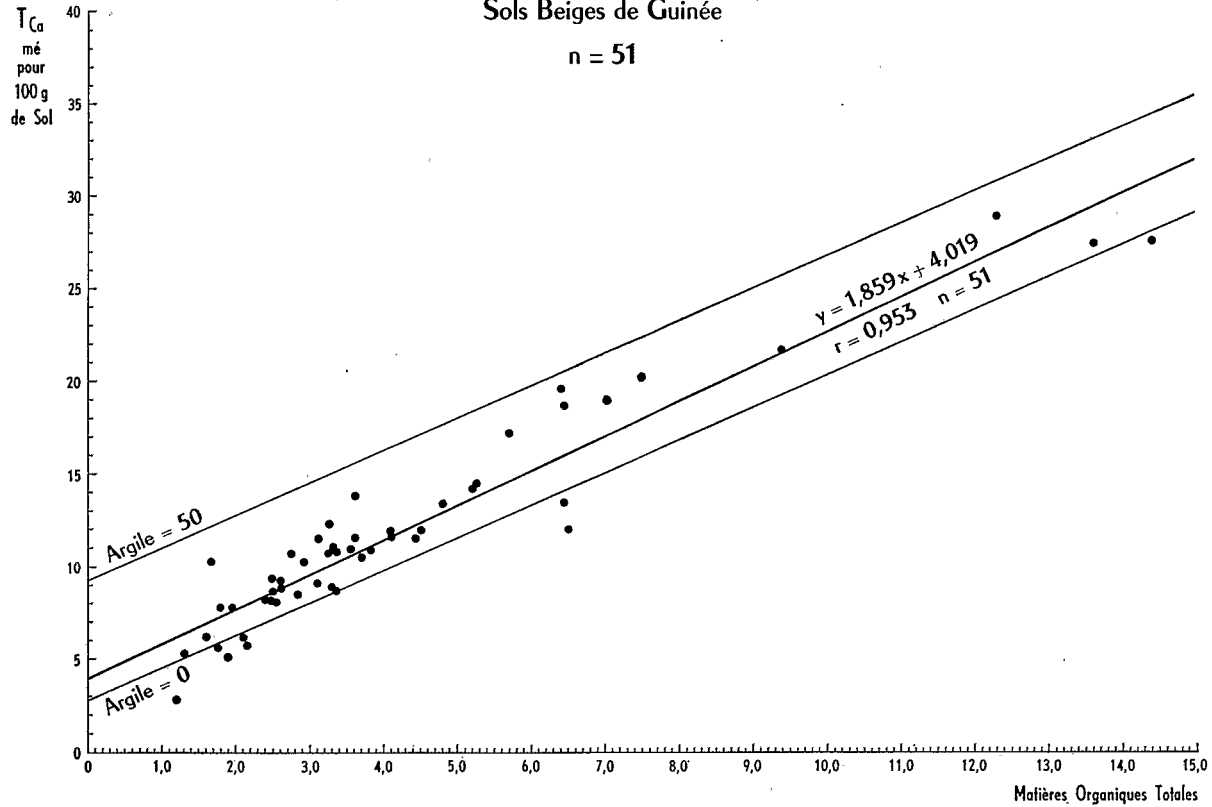


Relation Capacité d'Echange (Ca) / Matières Organiques Totales

Graphique 9

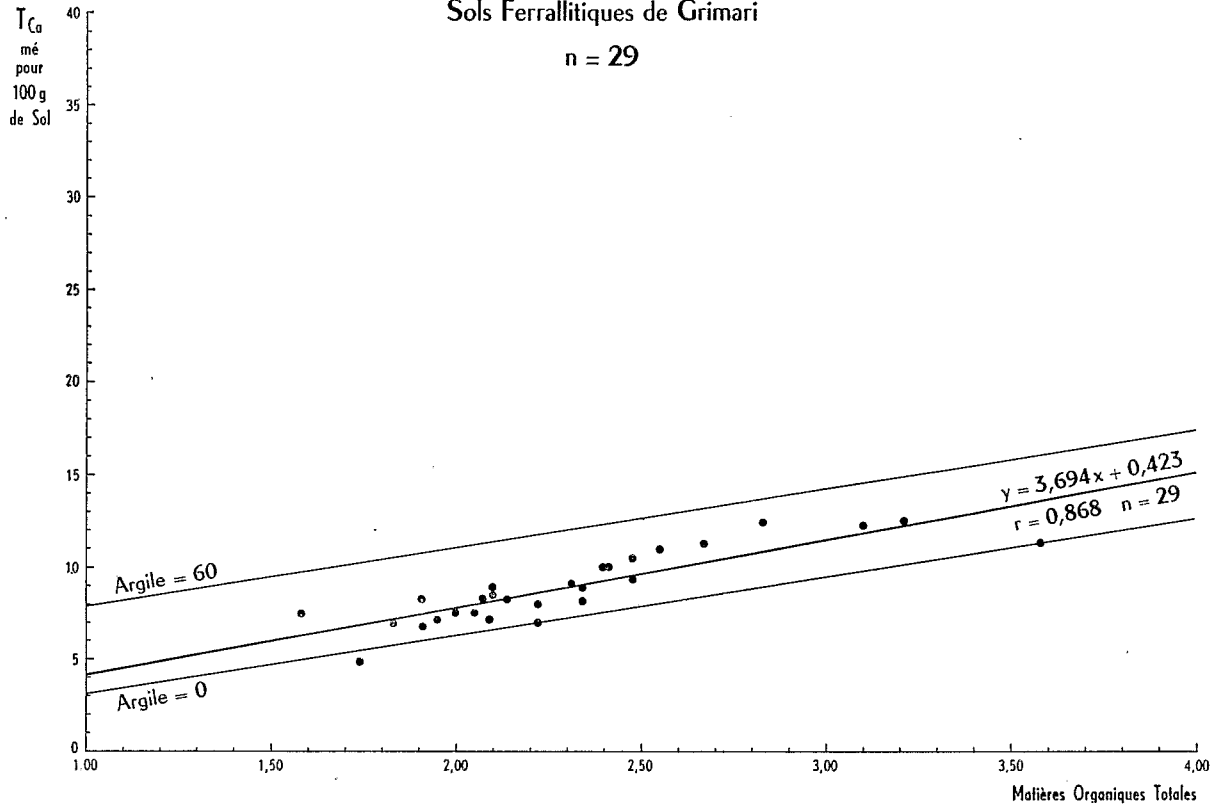
Sols Beiges de Guinée

n = 51



Relation Capacité d'Echange (Ca) / Matières Organiques Totales
Sols Ferrallitiques de Grimari
n = 29

Graphique 10

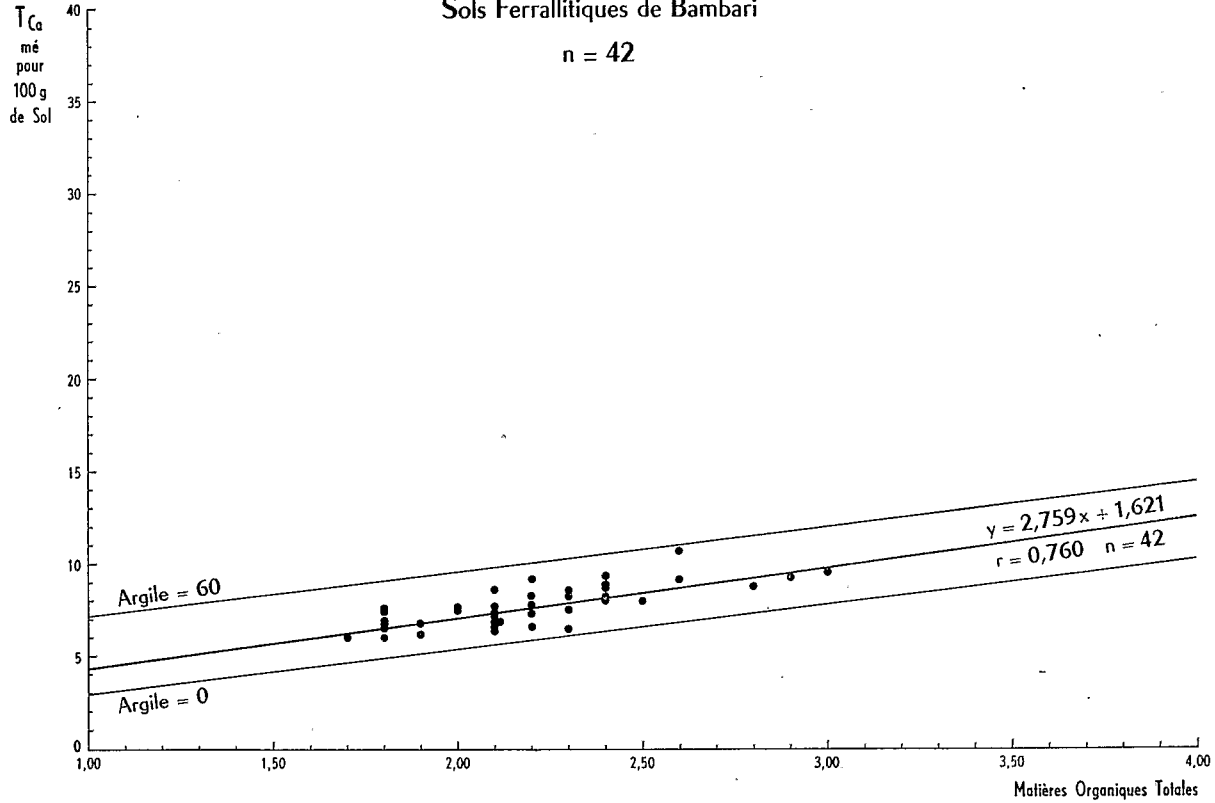


Relation Capacité d'Echange (Ca) / Matières Organiques Totales

Graphique 11

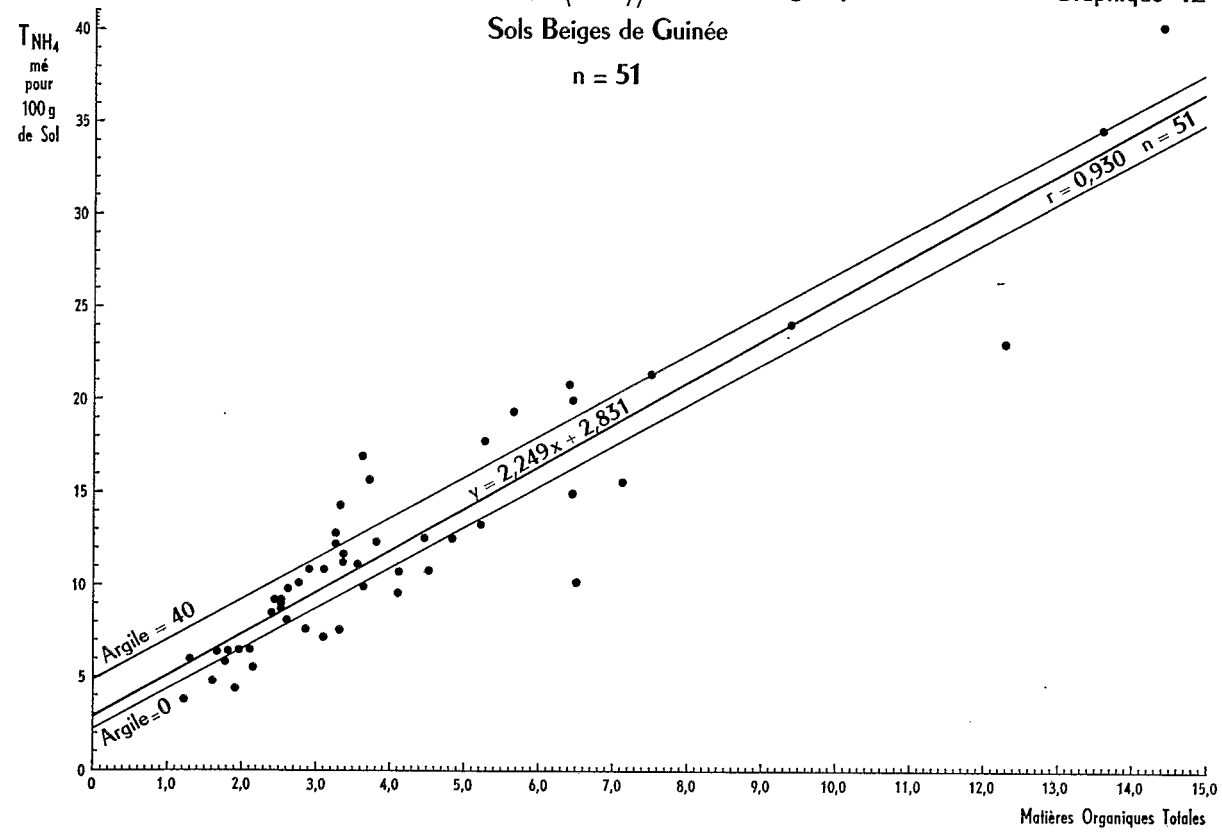
Sols Ferrallitiques de Bambari

n = 42



Relation Capacité d'Echange (NH₄)/Matières Organiques Totales
Sols Beiges de Guinée
n = 51

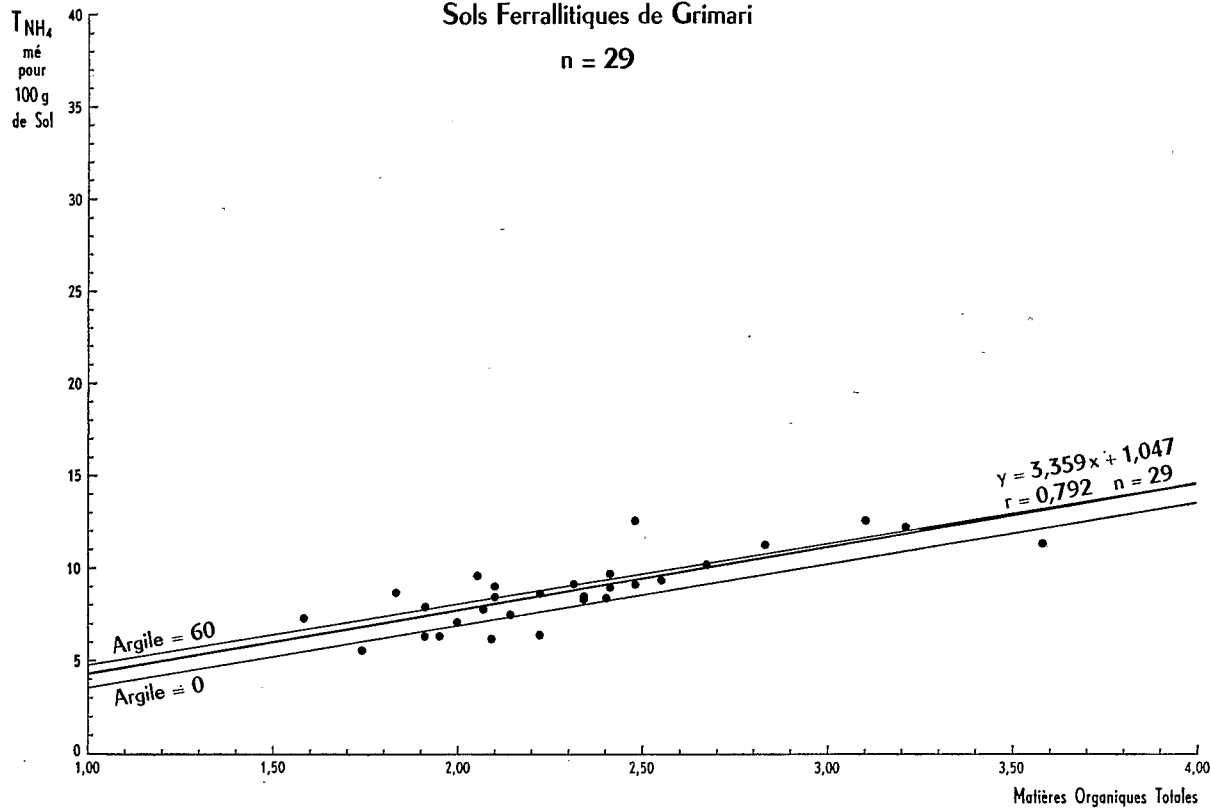
Graphique 12



Relation Capacité d'Echange (NH₄)/Matières Organiques Totales
Sols Ferrallitiques de Grimari

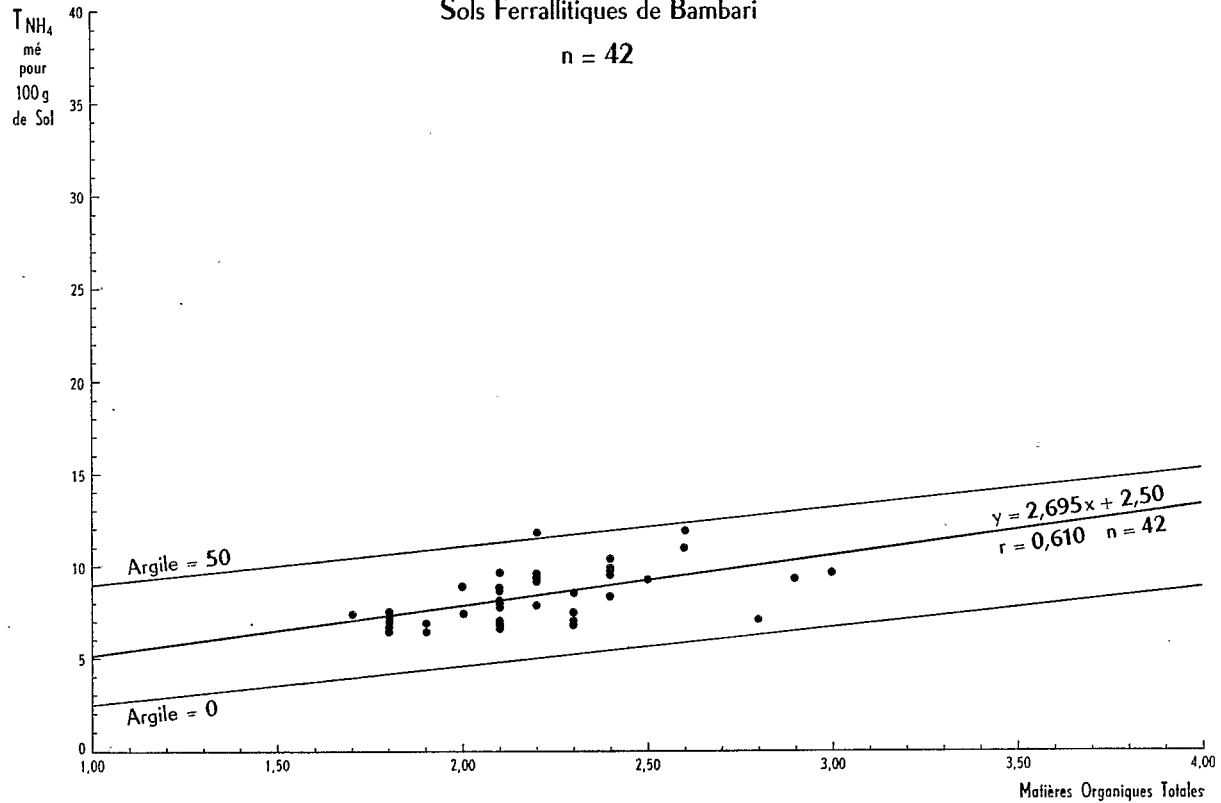
Graphique 13

n = 29



Relation Capacité d'Echange (NH₄)/Matières Organiques Totales
Sols Ferrallitiques de Bambari
n = 42

Graphique 14



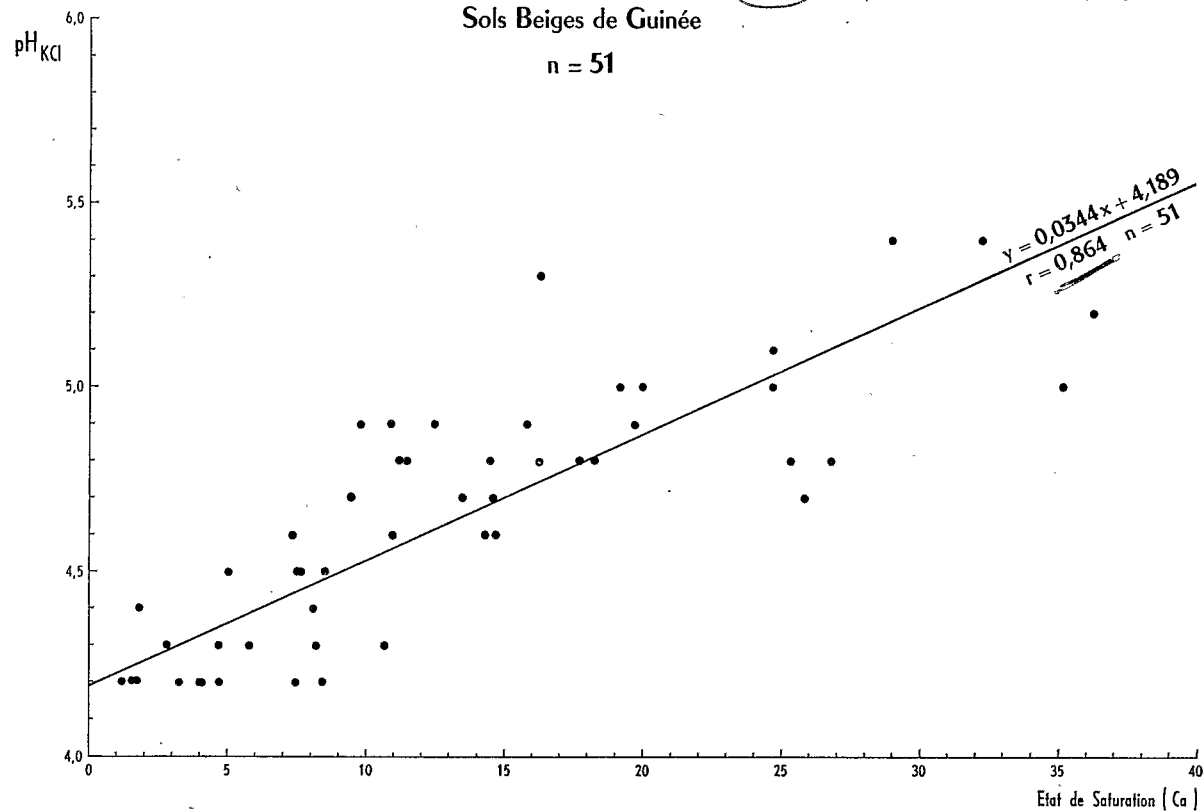
Relation pH_{KCl} / Etat de Saturation (Ca)

Sols Beiges de Guinée

n = 51

Graphique 15

X

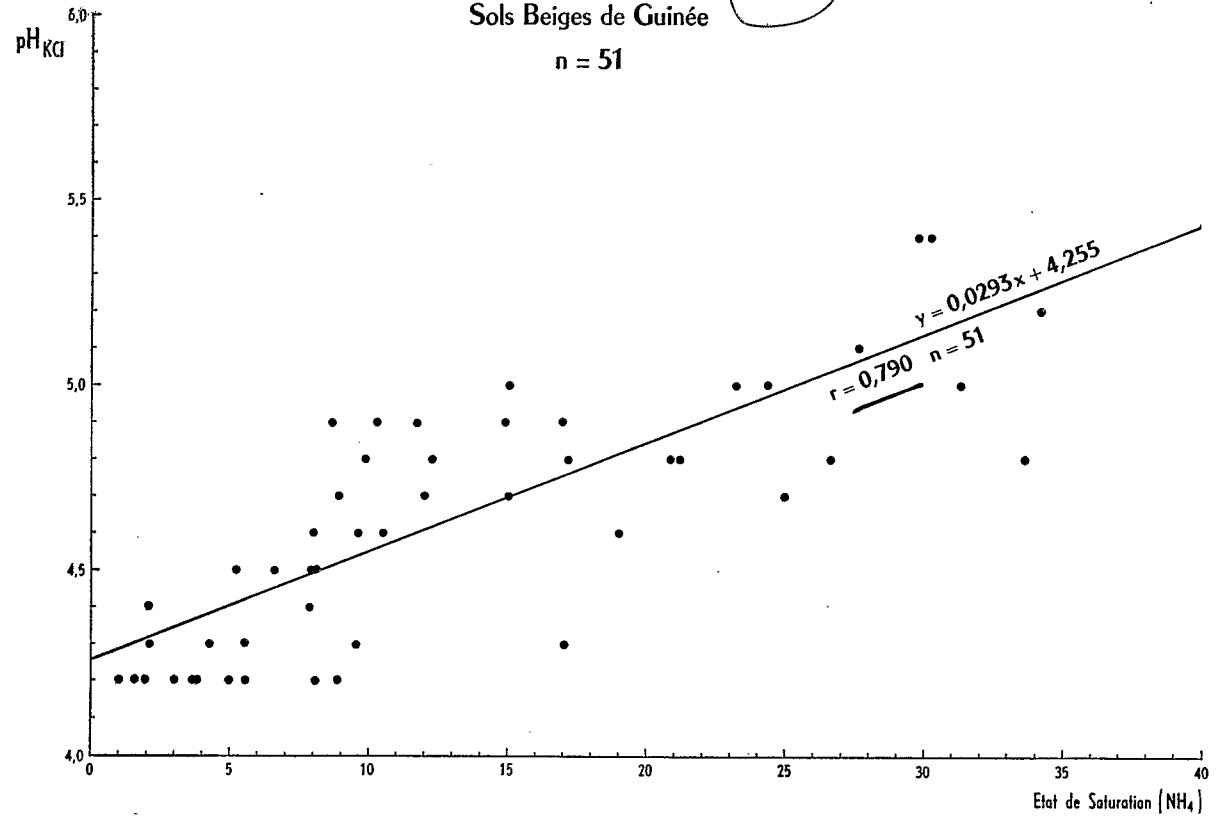


SOLS AFRICAINS

369

Relation pH_{KCl} / Etat de Saturation (NH_4)
Sols Beiges de Guinée
 $n = 51$

Graphique 16



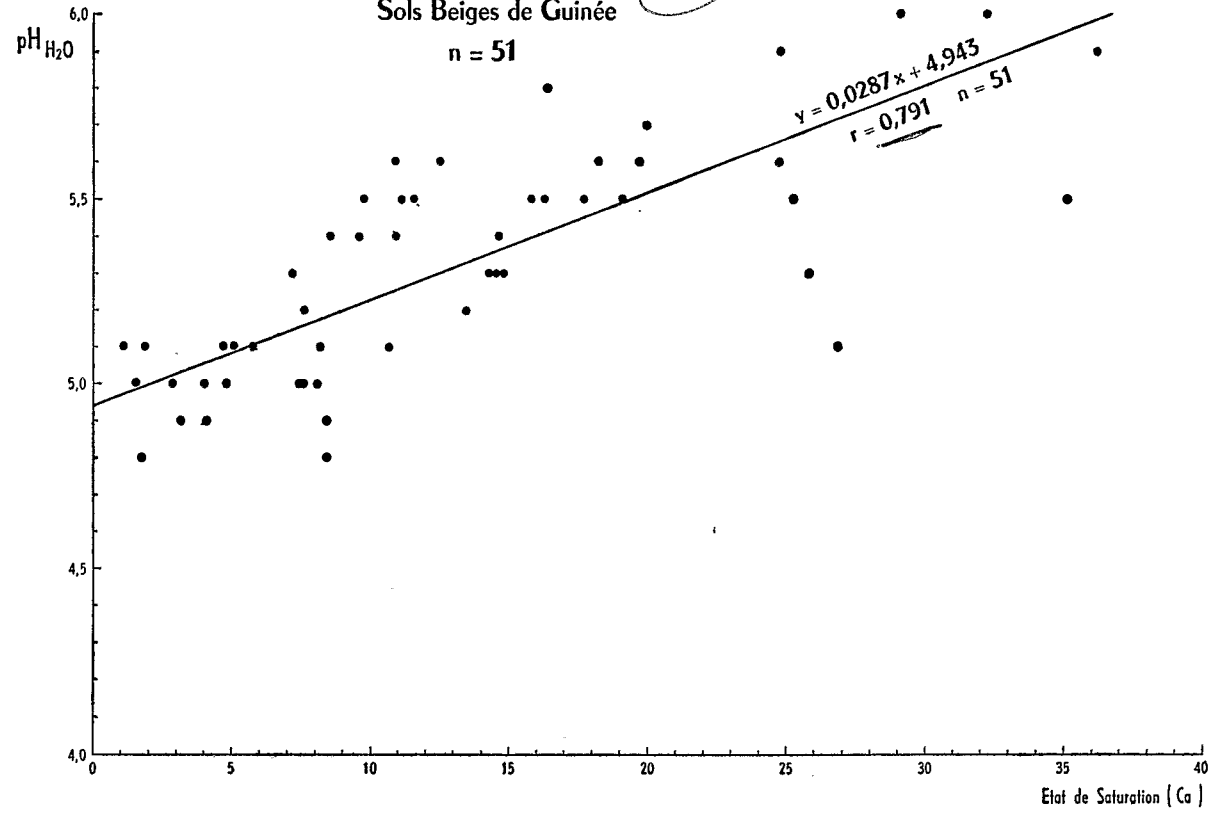
X

Relation $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ / Etat de Saturation (Ca)

Sols Beiges de Guinée

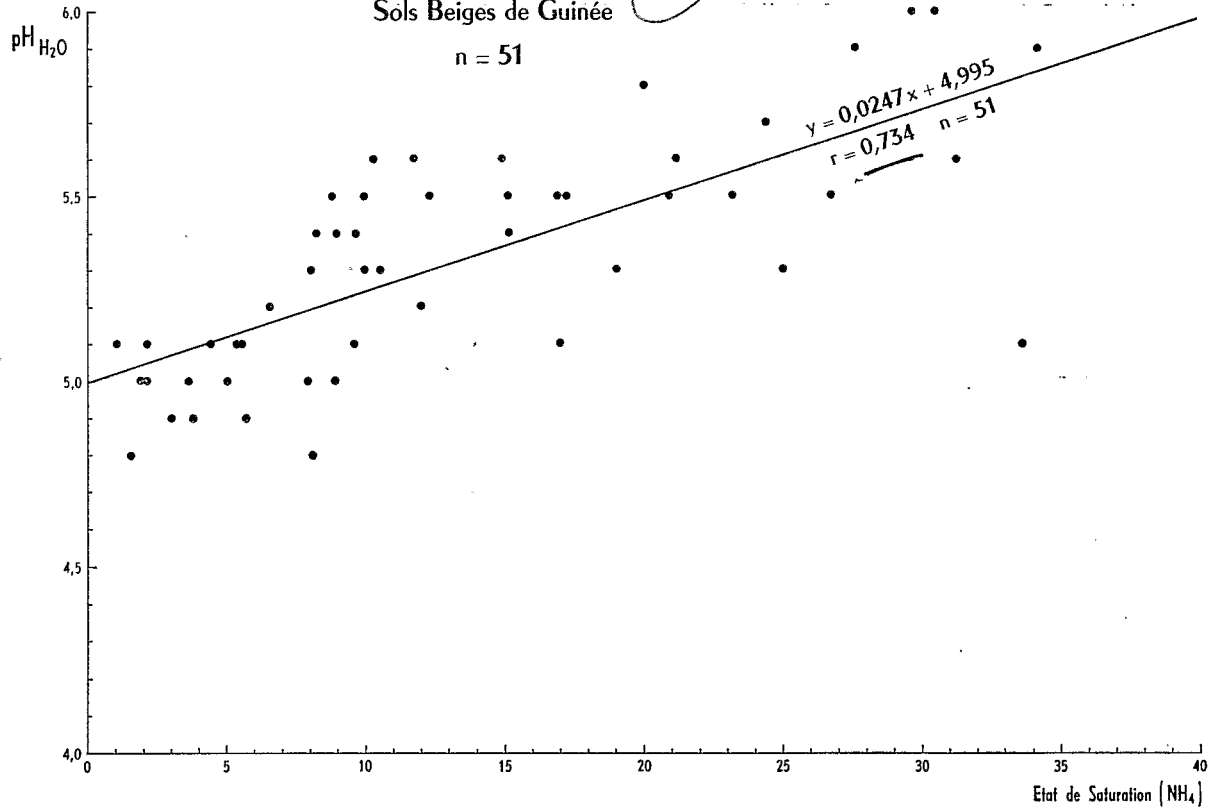
n = 51

Graphique 17



Relation $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ / Etat de Saturation (NH_4)
Sols Beiges de Guinée
 $n = 51$

Graphique 18



**METHODS OF DETERMINING THE EXCHANGE CAPACITY
AND pH OF A SOIL
RELATIONSHIP BETWEEN THE ABSORBENT COMPLEX
AND pH**

C. OLLAT and A. COMBEAU

Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, IDERT, Bondy

Ammonium acetate has been the salt most used in techniques for measuring exchange capacity. As early as 1929 it was used by Bray and Wilhite; Schachschabel used it in a method published in 1941 and modified the same year by Leenheer. The official American technique for measuring exchange capacity involves saturation of the soil with the acetate NH_4 , and this method was also used in our laboratories up to the present. It consists in: saturating the complex with a solution of ordinary ammonium acetate at a pH of 7, extraction of the excess acetate with alcohol, percolation with a solution of ClK and, finally, titration by distillation of NH_3 from the NH_4^+ ions firstly fixed in the complex, then removed with ClK and collected in the percolate.

Although this technique has been used it presents two drawbacks:

(1) It is long and costly: extraction with alcohol often requires a lot of time; quite a considerable amount of alcohol is necessary; distillation of NH_3 involves several manipulations and a considerable expenditure of energy.

(2) The use of the ion NH_4^+ for saturating the complex is not satisfactory: the soluble humates of ammonium enter into the solution and distort the result. Riem pointed this out in a comparative study of methods of measuring T. Barrovs and Drosdoff make the same remark in a similar study, stressing the fact that, at distillation, part of the nitrogen contained by these humates enters the solution; furthermore, they point out the low replacement capacity of NH_4 compared with H^+ in kaolinitic and organic soils.

In order to avoid these difficulties a technique has been perfected which eliminates the first drawback by doing away with alcohol extraction and reduces the second drawback by replacing the ion NH_4^+ with the ion Ca^{++} , this latter being chosen because it is generally the dominant ion in the absorbent complex of soils.

This technique consists in saturating the absorbent complex with calcium by means of a normal solution of calcium chloride at pH 7. Then, without preliminary washing, the complex is leached with a solution of

potassium nitrate. The percolate obtained contains the calcium from the complex plus that from the excess calcium chloride.

By measuring total calcium on one hand and total chlorine on the other the difference between them gives the calcium actually fixed in the complex. The calcium is measured with a "complexometer" and the chlorine with a "silvermeter".

A detailed method of procedure is set out in an appendix to this paper.

A comparison was made between this new technique and that using acetate of NH_4 under the following conditions:

The exchange capacity was determined by both methods for 71 ferrallitic soils of the Central African Republic (42 from the Bambari area and 29 from around Grimari) and 51 yellowish brown (= slightly ferrallitic) Guinea soils. All the samples were taken from the top soil between 0 and 20 cm.*

The results from both series of tests were correlated with the Clay and Organic Matter contents of these soils on one hand, and on the other hand the state of saturation V, calculated according to each of the two values of T, is linked with soil pH.

These two correlations served as criteria for testing the value of both techniques—the closer correlations indicating the better method.

I. RELATIONSHIP BETWEEN EXCHANGE CAPACITY, CLAY AND ORGANIC MATTER

(1) The first test envisaged a study of the effect of humus on exchange capacity. It was found that the humic compounds extracted by traditional methods were in less close correlation with exchange capacity than was total organic matter, determined from carbon content (measured by Walkley and Black's method). Thus for twenty-three samples of Guinea soils the following coefficients of correlation between exchange capacity and total humic matter (humic acids and fulvic acids—extraction with sodium fluoride) and total organic matter (calculated according to carbon content) were obtained:

T_{Ca} /Humic acids	$r = 0.881$	Graph (1)
T_{NH_4} /Humic acids	$r = 0.864$	Graph (2)
T_{Ca} /Fulvic acids	$r = 0.641$	Graph (3)
T_{NH_4} /Fulvic acids	$r = 0.649$	Graph (4)
T_{Ca} /T.H.M.	$r = 0.909$	Graph (5)
T_{NH_4} /T.H.M.	$r = 0.903$	Graph (6)
T_{Ca} /Carbon (T.O.M.)	$r = 0.949$	Graph (7)
T_{NH_4} /Carbon (T.O.M.)	$r = 0.952$	Graph (8)

Moreover, for the twenty-nine Grimari soils, the same comparison was made between T_{Ca} and humic matter, extracted this time with

* Samples furnished by Messrs J. Boyer, P. Quantin and R. Fauck—ORSTOM Soil Research Officers.

pyrophosphate at pH 10.† The coefficients obtained were 0.788 and 0.869. Consequently exchange capacity is more closely linked with carbon content than with humic matter content. This result is abnormal and clearly shows the need for a satisfactory method of extracting humic matter.

Under these circumstances the organic matter content value adopted was the figure obtained for carbon and multiplied by the coefficient 1.724.

A study of the simple correlations brings out the fact that the exchange capacity, determined by either method, is linked both with organic matter content and clay content. However, it is found that the values of the coefficient of correlation are more satisfactory with the calcium method than with the traditional method. In order to define the respective roles of the two factors under consideration the variations of exchange capacity were studied in relation to these two factors. If Y is the exchange capacity, X_1 the clay content and X_2 the organic matter content the equation may be expressed as $Y = b_1 X_1 + b_2 X_2 + c$.

Statistical study of the results obtained provided the following values :

(a) T_{Ca} in relation to (clay %) and (organic matter %).

Guinea	.	.	$Y_1 = 0.129 X_1 + 1.744 X_2 + 2.743$	$n = 51$	Graph (9)
			$t_1 = 2.823$ H.S. ($P > 0.99$)		
			$t_2 = 19.563$ T.H.S. ($P > 0.999$)		
Grimari	.	.	$Y_1 = 0.079 X_1 + 3.152 X_2 - 0.02$	$n = 29$	Graph (10)
			$t_1 = 2.519$ S		
			$t_2 = 7.630$ T.H.S.		
Bambari	.	.	$Y_1 = 0.071 X_1 + 2.431 X_2 + 0.41$	$n = 42$	Graph (11)
			$t_1 = 2.797$ H.S.		
			$t_2 = 6.680$ T.H.S.		

(b) T_{NH_4} in relation to (clay %) and (organic matter %).

Guinea	.	.	$Y_2 = 0.0677 X_1 + 2.185 X_2 + 2.16$	$n = 51$	Graph (12)
			$t_1 = 0.920$ N.S.		
			$t_2 = 15.247$ T.H.S.		
Grimari	.	.	$Y_2 = 0.0218 X_1 + 2.920 X_2 + 1.56$	$n = 29$	Graph (13)
			$t_1 = 0.482$ N.S.		
			$t_2 = 4.631$ T.H.S.		
Bambari	.	.	$Y_2 = 0.127 X_1 + 2.170 X_2 + 0.20$	$n = 42$	Graph (14)
			$t_1 = 3.342$ H.S.		
			$t_2 = 3.974$ T.H.S.		

The following conclusions are to be drawn from a study of these figures :

(a) Both methods bring out the fundamental role played by organic matter in exchange capacity.

(b) The method with calcium brings out this primordial role better than the method with ammonium as seen from a comparison of the t_2 coefficients.

(c) The method with calcium brings out the not unimportant role played in exchange capacity by the clay fraction (though it is much inferior

† Figures furnished by Miss Thomann.

to that played by organic matter) whereas, for the soils studied, the traditional method with ammonium only brings out this phenomenon in the case of Bambari soils.

(d) The coefficients affecting X_1 and X_2 may vary considerably from one type of soil to another. They will normally depend on the type of clay and the type of organic matter of the soil in question. Under these conditions, the coefficient b_2 could therefore increase with the rate of humification.

These few remarks should suffice to demonstrate the superiority of the method using calcium over the method using ammonium for determining the exchange capacity of soils.

II. RELATIONSHIP BETWEEN pH AND THE RATE OF SATURATION

It was considered of interest to verify these conclusions by comparing the rate of soil saturation with pH. The sum S of exchangeable bases being determined,* the measurement of exchange capacity by two methods gave two different rates of saturation :

$$\frac{S}{T_{Ca}} = V_{Ca} \quad \text{and} \quad \frac{S}{T_{NH_4}} = V_{NH_4}$$

The correlations obtained between pH on one hand (determined by the traditional method, the ratio of soil to distilled water being 1 : 5) and V_{Ca} or V_{NH_4} on the other hand, are not very different from one another. Twice out of three times the correlation is more satisfactory with V_{Ca} .

But it was thought that it might be interesting to determine the pH KCl, † in the absorbent complex, which in this case could be compared to a weak acid. The pH_{H_2O} represents the quantity of H^+ ions either free or easily separable in water and does not take into account the H^+ ions retained in the complex and non-dissociated (potential acidity). Some of these ions may be liberated in the presence of an electrolyte such as KCl. They represent exchange acidity. The pH of a suspension : Soil—normal KCl, will thus give the value of present acidity augmented by exchange acidity. This pH must therefore be more closely related to the state of soil saturation than is the pH_{H_2O} . In fact this proved to be the case : the best coefficients of correlation correspond systematically with the relationship pH KCl/ V_{Ca} . The respective values of r for 51, 29 and 42 samples are :

pH KCl/ V_{Ca}	. . .	0.864	0.923	0.816	Graph (15)
pH KCl/ V_{NH_4}	. . .	0.790	0.922	0.684	Graph (16)
pH H_2O / V_{Ca}	. . .	0.791	0.819	0.811	Graph (17)
pH H_2O / V_{NH_4}	. . .	0.734	0.888	0.738	Graph (18)

* The exchangeable bases were extracted with normal ammonium acetate at pH 7 and titrated by spectrography.

† Technique of measurement set out in appendix.

The differences are not very significant, but their constancy tends to confirm the preceding conclusion according to which the method using calcium is more precise than the method using ammonium. The method of measuring pH in a solution of ClK N was also found to be superior.

CONCLUSION

It is seen from the totality of relationships studied that the best correlations obtained between exchange capacity on one hand and the clay and organic matter contents and pH on the other, are those performed with the values obtained by the calcium chloride method. Thus it may be assumed that this technique is more valid than that using ammonium acetate and, as it is also quicker and less costly, it could advantageously replace the latter method.

Furthermore, as might be expected, with respect to pH the correlations between the state of saturation were closer with pH KCl than with pH H₂O. It is therefore an advantage to determine systematically the pH KCl, the more so as this measurement only requires a very slight supplementary manipulation.

APPENDIX: TECHNIQUES

DETERMINATION OF EXCHANGE CAPACITY

NON-CALCAREOUS SOILS

Reagents

Solution Cl₂Ca, 2H₂O buffered at pH 7.

Preparation (for 6 litres of reagent).

—Solution A.

—Pour 90 ml. of triethanolamine into 2,800 ml. of distilled water.

—Add 30 ml. of nitric acid $d = 1.33$.

—Bring to 3,000 ml.

—Solution B.

—Dissolve 441 g. of Cl₂Ca, 2H₂O in 3,000 ml. of distilled water.

Mix Solution A and Solution B.

—Using a pH meter bring the resulting solution to pH 7 by adding, as the case may be, either triethanolamine or diluted nitric acid.

- Solution $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ N/10 non buffered.
- Solution NO_3K N.
- Saturated iron and ammonium alum (about 140 g./l.).
- Silver nitrate titrated N/20.
- Thiocyanate of potassium N/20.
- Pure nitrobenzene.
- NO_3H about 6 N.
- Ca standard solution.
 - dissolve 2.49729 of CO_3Ca P.A. (taking impurities into account if necessary) in about 25 ml. of HCl at 1/2.
 - bring to 1,000 ml. with distilled water: 1 ml. of this solution corresponds to 1 mg. of Ca.
- Solution of Complexon III N/50:
 - desiccate the complexon at 80° .
 - dissolve 3.731 g. of Complexon III in 1000 ml. of distilled water.
 - determine the exact strength by means of the Ca standard solution.
- Solution of Soda 5 N.
- Indicator: Calcein.
 - Make up a solution containing:
 - 0.2 g. calcium.
 - 0.1 g. thymolphthalein.
 - 100 ml. of soda N/10.

Method of Procedure

- Weigh 10 g. of earth (20 g. if soil is poor) which has been put through a sieve modulus 34 NFX 11 501. This earth is then mixed with 20 g. of sand calibrated at about 1 mm. and washed beforehand with nitric acid and distilled calcinated water.
 - Place in a percolation column (length 45 cm. ϕ 2 cm.).
 - A cotton plug well packed for 2 cm.
 - 10 g. of sand.
 - the mixture: 10 g. (or 20 g.) of earth + 20 g. (or 30 g.) of sand.
 - 10 g. of sand.
 - The earth + sand mixture must be as homogeneous as possible. It should be introduced in small amounts.
- Percolate slowly with 500 ml. of the buffered solution of Cl_2Ca N.
- Next percolate in small amounts with 150 ml. of the Cl_2Ca N/10 solution.
- Lastly, percolate with 500 ml. of the NO_3K N and catch the percolate in a 500 ml. graduated flask.

Titration of Cl

- Take 50 ml. of the percolate.
 - Add 5 ml. of NO_3H 6N.
 - 10 ml. of NO_3Ag N/20.
 - 3 ml. of nitrobenzene.
 - 1 ml. of alum of iron and ammonium.
 - Shake well for one minute in order to coagulate the precipitate.
 - Titrate the excess silver with SCNK N/20 until the mixture becomes orange coloured. The orange colour should last one minute.
- Let V = the number of ml. of SCNK N/20 used.

Titration of Ca^{++}

- Take 50 ml. of percolate.
 - Add 2 ml. of soda 5N.
 - 6 drops of indicator (calcein).
 - Shake up the mixture.
 - Titrate **immediately** with the Complexon III N/50.
- At the terminal point fluorescence disappears abruptly.
- Let v = the number of ml. of Complexon III N/50.

CALCULATION

Under the conditions of this method of procedure, for an amount of 10 g.:

- If the fluid of Complexon III is exactly N/50 and the fluids of silver nitrate and sulphocyanide are exactly N/20, apply the formula:

$$\mathbf{T \text{ in m.e. for 100 g. of earth} = 2v + 5V - 50}$$

- N.B.**—Prepare a “control” with an amount of sand equal to that contained in the column.

CALCAREOUS SOILS

Exchange capacity—Use the same method as for non-calcareous soils but, in addition to and at the same time as the titration of chlorides, titrate decarbonates with an acidimeter. In this way the amount of calcium imputable to carbonates will be known and therefore the amount which actually corresponds to the exchange capacity.

MEASUREMENT OF pH

The pH is measured in a soil suspension (ratio soil to solution = 1 : 2.5) first in reboiled distilled water, then in a KCl N solution obtained by adding 3.79 g. of KCl to the previous suspension.

The pH of these suspensions is determined by the “glass electrode” electrometric method.

Method of procedure

pH in distilled water

—Weigh into a 100 ml. beaker and with a precision balance 20 g. of earth sieved through a sieve modulus 34 NFX 11501.

—Add 49 ml. of reboiled distilled water.

—Leave for several hours shaking the beaker now and again, or else, using a magnetic shaker, shake up thoroughly for several minutes.

—After checking the pH meter place the glass electrode carefully in the suspension with the shaker still in movement.

—Read the pH when the needle of the pH meter is stationary.

For most soils it will become stationary within the first minute, but in certain cases it is necessary to wait up to 4 minutes.

pH in KCl N

—After measurement of distilled water pH add 3.79 g. of fine-ground crystallised KCl.

—Shake up for 2 or 3 minutes with a magnetic shaker.

—Read the meter taking care to wait until the needle becomes stationary.

N.B.

In order to avoid weighing out the crystallised KCl it is a good thing to use a standardised "content". But in order to obtain a satisfactory degree of invariability of quantities (in g.) thus measured, it is indispensable that the KCl be in the form of fine powder the granules of which are of homogeneous size. Thus the KCl from the bottle must be ground fine and sieved with a 40 or 50 sieve at least.

Likewise, the filling with the standard "content" must always be done in the same way and the operator must test his method of procedure in order that the quantity take does not vary more than 2%.

—The time of contact soil-water does not affect the result if care has been taken to shake up vigorously. On the other hand the time of contact suspension-electrode may affect the result.

—As soils are rarely saturated the pH obtained from the potassium chloride suspension is generally inferior by 0.3 to 0.5, and sometimes by 1, to the pH in water.

The maximum degree of precision for results is 0.1.

Methodes de Determination de la Capacite
d'echange et du pH d'un Sol
Relations Entre le Complexe Absorbant
et le pH

Methods of Determining the Exchange
Capacity and pH of a Soil
Relationship Between the Absorbent
Complex and pH

C. OLLAT et A. COMBEAU

ORSTOM Fonds Documentaire

US N° : 21540

Cote : B M

Reprinted from :

AFRICAN SOILS, Vol. v, No. 3, 1960, pp. 343-380.

17 FEV. 1988

NUM 290