

ROYAUME DE BELGIQUE  
Ministère des Colonies



KONINKRIJK BELGIË  
Ministerie van Koloniën

## BULLETIN AGRICOLE DU CONGO BELGE

### LANDBOUWKUNDIG TIJDSCHRIFT

VOOR

### BELGISCH - CONGO

VOL. XLIV N. 3



Congopresse-Photo DEHEYN.

Exposition de produits maraichers indigènes à Léopoldville.

## BULLETIN D'INFORMATION DE L'INEAC

## INFORMATIEBULLETIN VAN HET NILCO

VOL. II N. 3

JUN  
JUNI 1953

# Bulletin Agricole du Congo belge

## Landbouwkundig Tijdschrift voor Belgisch-Congo

**SOMMAIRE**

Vol. XLIV N° 3

JUN  
UNI 1953

**INHOUD**

	Pages/Blz.
<b>Articles originaux - Oorspronkelijke Artikelen</b>	
L'extraction, le fractionnement et le dosage de la matière humique du sol . . . . .	Frère HENNEBERT, Gr.-L., et LIVENS, P.-J. 453
La périodicité des pluies au Mayumbe et leur relation avec la production de cacao . . . . .	J.-R. MONTI 493
Kondo-Findo et Makore . . . . .	Ed. FRISON 511
Signification pédologique de la « Stone Line » . . . . .	G. WAEGEMANS 523
Les cultures potagères au Congo belge . . . . .	Raymond KROLL 533
Note sur quelques cultures fourragères au Katanga dans la région de Jadotville-Kolwezi et des Bianco . . . . .	Michel SZABUNIEWICZ 597
Au sujet de l'Ecthyma contagieux chez les moutons et les chèvres du nord-ouest du Ruanda et son traitement par la pénicilline . . . . .	D <sup>r</sup> J. MORTELMANS et J. VERCRUYSE 621
Trois années de vaccination antirabique des chiens à Stanleyville . . . . .	D <sup>r</sup> T.-J. WIKTOR 629
<b>Documentation officielle — Officiële Documentatie . . . . .</b>	<b>633</b>
<b>Notes et actualités — Nota's en Actualiteiten . . . . .</b>	<b>657</b>
<b>Bibliographie — Boekbespreking. . . . .</b>	<b>685</b>

## Bulletin d'information de l'INEAC

### Informatiebulletin van het NILCO

**SOMMAIRE**

Vol. II N° 3

JUN  
UNI 1953

**INHOUD**

	Pages/Blz.
L'importation de bétail pakistanais au Congo belge . . . . .	D <sup>r</sup> J. GILLAIN 139
De Veeteelt in Belgisch-Congo. — Invoer van Pakistaanse Rundveerassen . . . . .	180
L'amélioration de l'arachide à Gandajika . . . . .	E. DE PRETER 183
<b>Petites informations</b>	
Catalogue sommaire des plants et semences disponibles dans les stations de l'INEAC . . . . .	197

ROYAUME DE BELGIQUE  
Ministère des Colonies

KONINKRIJK BELGIË  
Ministerie van Koloniën

Direction de l'Agriculture, des Forêts,  
de l'Elevage et de la Colonisation

Directie van Landbouw, Bossen,  
Veeveelt en Kolonisatie

# Bulletin Agricole du Congo Belge

## Landbouwkundig Tijdschrift

voor Belgisch-Congo

VOL. XLIV

N<sup>o</sup> 3

JUN 1953

6 FASCICULES PAR AN  
NUMMERS PER JAAR



Congopresse-Photo DEHEYN.

**Exposition de produits maraichers indigènes à Léopoldville.**

RÉDACTION ET ADMINISTRATION  
Place Royale, 7 - Bruxelles

REDACTIE EN ADMINISTRATIE  
Koninklijke Plaats, 7 - Brussel

Les indications fournies dans les articles paraissant dans le *Bulletin Agricole du Congo Belge* n'engagent pas la Rédaction et ne constituent pas nécessairement des conseils de sa part.

La reproduction des articles est autorisée à condition de mentionner sous le titre : Extrait du *Bulletin Agricole du Congo Belge*.

Les manuscrits non insérés ne sont pas rendus.

De Redactie is niet aansprakelijk voor de aanwijzingen in de artikelen van het *Landbouwkundig Tijdschrift voor Belgisch-Congo*. Men beschouwe ze dus niet noodzakelijk als raadgevingen van harentwege.

Men mag artikelen uit het tijdschrift overnemen, mits men onderaan de titel vermeldt : Overgenomen uit het *Landbouwkundig Tijdschrift voor Belgisch-Congo*.

De niet opgenomen stukken worden niet teruggezonden.



# BULLETIN AGRICOLE DU CONGO BELGE

## LANDBOUWKUNDIG TIJDSCHRIFT

### VOOR BELGISCH-CONGO

VOL. XLIV

N<sup>o</sup><sub>R</sub> 3

JUN 1953

Le **Bulletin Agricole du Congo Belge**, publié bimestriellement par la Direction « Agriculture, Forêts, Elevage et Colonisation », du Ministère des Colonies, a pour but :

- 1) de grouper les documents officiels intéressant l'agriculture de la Colonie;
- 2) de fournir une documentation générale sur l'agriculture du Congo Belge et de faire connaître les résultats scientifiques ou pratiques des études et expériences entreprises par le Service agricole et par l'Institut national pour l'Etude agronomique du Congo Belge.
- 3) de publier les renseignements scientifiques ou techniques sur les progrès accomplis par les Pays Etrangers dans les cultures et les élevages pouvant être pratiqués au Congo Belge.

Het **Landbouwkundig Tijdschrift voor Belgisch-Congo** wordt om de twee maanden uitgegeven door de Directie « Landbouw, Bossen, Veeteelt, Kolonisatie » bij het Ministerie van Koloniën met het doel :

- 1) de officiële stukken aangaande de landbouw in de Kolonie te groeperen;
- 2) een algemene documentatie te verstrekken over de landbouw in Belgisch-Congo en de wetenschappelijke of praktische uitslagen te doen kennen van de studiën en proefnemingen die gedaan werden door de Landbouwdienst en door het Nationaal Instituut voor de Landbouwstudie in Belgisch-Congo.
- 3) wetenschappelijke of technische inlichtingen mede te delen over de in Vreemde Landen gemaakte vorderingen in zake teelt van planten of dieren, die in aanmerking kunnen komen voor Belgisch-Congo.

## L'extraction, le fractionnement et le dosage de la matière humique du sol

PAR

Frère HENNEBERT, Gr.-L., et  
Ing. Agr. Col. Lv.,  
Séminariste « Pères Blancs ».

LIVENS, P.-J.,  
Ing. Chim. Agr. Lv.,  
Maître de Conférences  
à l'Université de Louvain.

### SOMMAIRE

#### INTRODUCTION.

#### I. L'EXTRACTION DE LA MATIÈRE HUMIQUE.

- 1<sup>o</sup> *Les réactifs et les méthodes habituelles d'extraction.*
- 2<sup>o</sup> *La méthode d'extraction employée.*
  - a) La concentration de la solution extractive.
  - b) L'achèvement de l'extraction par filtration et lavage.
  - c) La durée de contact.
  - d) L'emploi du NaF ou NH<sub>4</sub>F.

## II. LE FRACTIONNEMENT DE LA MATIÈRE HUMIQUE.

- 1° *La méthode courante et son principe.*
- 2° *La technique de fractionnement pour l'analyse en série.*
  - a) Obtention de la MHT.
  - b) Obtention de la MHS.
  - c) Obtention de la MHP.

## III. LE DOSAGE DE LA MATIÈRE HUMIQUE EXTRAITE ET FRACTIONNÉE.

- A. *Dosage par le bichromate de potassium.*
  - 1° *Essais de dosage du carbone dans les extraits au NaF.*
  - 2° *Méthode V. N. A.*
    - a) Mode opératoire.
    - b) Principes généraux de la méthode V. N. A.
- B. *Dosage du carbone par le permanganate de potassium.*

La méthode et son emploi par les auteurs.

  - 1° *Essais d'orientation.*
  - 2° *Recherche des conditions expérimentales optimales.*
  - 3° *Méthode C. D. L.*
    - a) Mode opératoire.
    - b) Principes généraux de la méthode C. D. L.

## CONCLUSIONS.

### ADDENDUM.

1. *Combustion humide suivie de gaz-volumétrie.*
2. *Combustion humide suivie de gravimétrie.*

## INTRODUCTION

Les latins entendaient par « humus » la terre végétale, terre chargée de matières organiques végétales et animales en décomposition.

Les pédologues d'aujourd'hui ont démembré la notion latine de l'humus. Ils y distinguent : la terre minérale, les débris de matières organiques non décomposées et les matières organiques décomposées ou « humifiées ».

Il est évident que la décomposition de la matière organique végétale et animale est progressive. Aussi, le critère par lequel il est possible de distinguer les matières organiques décomposées des non décomposées, sera le suivant : les matières organiques décomposées ou humifiées sont des matières organiques dont toute trace de la structure fine du tissu végétal ou animal a disparu. Avec les auteurs, nous appellerons cette matière organique la « matière humique » du sol ou l'« humus ».

Cette matière humique du sol peut être extraite par des solutions basiques ou neutres de cations alcalins, mais seulement en

partie si l'on opère à froid. DEMOLON subdivise, vu ce fait, la matière humique en deux fractions : la partie soluble à froid ou les « colloïdes humiques » et la partie soluble à chaud ou l'« humine ».

DEMOLON fait remarquer au sujet des colloïdes humiques qu'il ne faut pas regarder ces colloïdes comme présentant une homogénéité chimique. En effet, par traitement aux acides minéraux, cette partie de la matière humique se scinde en fractions, de propriétés nettement différentes, mais conservant toujours ce caractère commun à toute matière humique d'être des substances noires <sup>(1)</sup>.

Les pédologues sont d'accord pour faire cette troisième subdivision : les colloïdes humiques se composent d'une fraction précipitable par les acides minéraux et d'une fraction soluble dans ces mêmes acides.

Il est généralement reconnu que la variabilité des propriétés des colloïdes humiques, suivant leur origine et les conditions naturelles de leur formation, est due non pas aux colloïdes humiques précipitables qui posséderaient des propriétés constantes, mais bien aux colloïdes humiques solubles dans les acides.

Notons que cette subdivision de la matière humique du sol est essentiellement fonction des procédés de laboratoire employés pour l'établir. Elle n'a donc de valeur précise qu'en regard de ces mêmes procédés. Si elle répond néanmoins à certaines propriétés de la matière humique, elle en néglige beaucoup d'autres, d'ailleurs encore peu connues.

L'objet de notre étude sera donc la fraction de la matière humique extraite à froid par des solutions neutres de cations alcalins, c'est-à-dire les colloïdes humiques.

Cette extraction donne les « colloïdes humiques totaux » ou MHT dont le fractionnement fournit des « colloïdes humiques précipitables » ou MHP et des « colloïdes humiques solubilisables ou solubles » ou MHS <sup>(2)</sup>.

Nos recherches sur la matière humique ont porté sur un sol rouge tropical ou latosol de la région de Nioka en Haut-Ituri (Congo belge). Près de cent échantillons provenant d'une vingtaine de profils ont été examinés. Une partie seulement des résultats analytiques sont reproduits dans le présent travail. Ils figurent au tableau III de la page 483.

<sup>(1)</sup> DEMOLON A. : *Principes d'Agronomie*. Tome I. *Dynamique du sol*, p. 119. Ed. Dunod, 4<sup>e</sup> éd. Paris 1948.

<sup>(2)</sup> Le terme « acide humique » ne sera jamais employé ici parce que indéfini.

## I. — L'EXTRACTION DE LA MATIÈRE HUMIQUE

### 1. Les réactifs et les méthodes habituelles d'extraction.

En 1930, VINCENT, HERVIAUX et GAUDIN <sup>(1)</sup> ont mis au point une technique déjà connue de solubilisation de la matière humique du sol : 500 cm<sup>3</sup> d'une solution alcaline de NaOH à 1 % sont mis en contact pendant 24 heures avec 20 g de sol. Après floculation par KCl et filtration, cette solution est colorée au jaune or ou brun acajou jusqu'au noir, coloration propre aux colloïdes humiques extraits.

Cependant, la valeur de ce procédé a souvent été infirmée, à juste titre d'ailleurs. BERTRAND <sup>(2)</sup> en 1892 déjà, puis PICHARD <sup>(3)</sup> en 1931 et 1935, enfin CHAMINADE <sup>(4)</sup> en 1946, et d'autres encore <sup>(5)</sup> ont mis en évidence l'oxydabilité très grande de la matière organique lignifiée du sol, en présence de soude caustique et d'oxygène. Il se produit un phénomène analogue à l'humification.

Les taux de colloïdes humiques obtenus de cette façon dépendent, en outre, des conditions expérimentales. Ils augmentent avec la concentration de la solution alcaline, avec le volume de solution utilisé pour un même poids de terre et avec la durée de contact.

Par des procédés différents, mis au point par PICHARD d'une part, et par CHAMINADE d'autre part, la quantité de colloïdes humiques dissoute en conditions anaérobiques est deux fois moins élevée qu'en présence d'oxygène. PICHARD réalise l'absence d'oxygène dans son extraction en bouillant trois fois l'eau et en y ajoutant un corps réducteur tel que le Fe (OH)<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont douteux vu l'interférence des sels de fer. De son côté, CHAMINADE a obtenu par un procédé plus rigoureux — notamment en opérant dans une atmosphère d'hydrogène et sans sels de fer — des taux de colloïdes humiques indépendants des conditions expérimentales citées. Ses résultats nous paraissent indiscutables.

(1) VINCENT, HERVIAUX et GAUDIN : *Recherches sur les matières organiques des sols, leur dosage et leur importance comme réserves azotées*. Ann. Sc. Agron., n° 5, p. 654 (1930).

(2) BERTRAND, C. R. Acad. Sc. T. 114, p. 1402 (1892).

(3) PICHARD G. : *Méthode de séparation et de dosage des principes immédiats contenus dans les tissus lignifiés et dans leurs produits de décomposition*. Ann. Agron., p. 505 (1931). *Dosage du carbone organique dans les terres*. Ann. Agron., p. 553 (1935).

(4) CHAMINADE R. : *Sur une méthode de dosage de l'humus dans les sols*. Ann. Agron., XVI, 2, pp. 119-140 (1946).

(5) BREMMER J.-M. : *Observation sur l'oxydation de la matière organique du sol en présence d'alcali*. Journal of Soil Science (Harpenden), 1, 2 (1950).

Il semble donc que l'inconvénient à l'utilisation de la soude est la présence d'oxygène; il est supprimé dès que l'on fait usage de solutions neutres de sels alcalins. CHAMINADE a fait une étude comparative de l'action de divers agents d'extraction, employés à des concentrations variables, mais en utilisant un même rapport sol/solution (1/5) et une même durée de contact (24 h). Le chiffre de référence est donné par l'extraction alcaline en atmosphère d'hydrogène et est 0,62 % de colloïdes humiques précipitables extraits de l'échantillon, quelles que soient les conditions d'expérience. Nous reproduisons ici ses résultats.

<i>Solution d'extraction</i>	<i>Concentration en %</i>	<i>MHP en %</i>
Carbonate de Na	0,5	0,06
	1	0,28
	2	0,40
	5	0,44
	10	0,50
Citrate de Na	1,25	0,33
	2,50	0,33
	5	0,41
	10	0,50
Citrate de K	1,25	0,12
	2,50	0,20
	5	0,20
	10	0,22
Phosphate disodique	1,25	0,06
	2,50	0,15
	5	0,22
	10	0,30
Phosphate dipotassique	1,25	0,10
	2,50	0,15
	5	0,18
	10	0,45
Oxalate de Na	3	0,29
	5	0,54
	10	0,54
	saturé	0,57
Oxalate de NH <sub>4</sub>	0,375	0,32
	0,75	0,41
	1,50	0,59
	3	0,62
	saturé	0,63
Fluorure de Na	2,5	0,24
	5	0,32
	10	0,47
	15	0,49

CHAMINADE en conclut à la valeur de l'oxalate d'NH<sub>4</sub> utilisé à 3 % en rapport 1/5 et pendant 24 h. Les taux des colloïdes humiques obtenus n'augmentent plus si on concentre la solution, si on abaisse le rapport terre/solution, si on prolonge le contact au-delà de 24 h ou

si on soumet les résidus à de nouvelles extractions. Ils sont toujours égaux aux taux extraits par la soude en atmosphère d'hydrogène.

Cette méthode serait excellente si nous n'avions à formuler plus loin avec D'HOORE et LAUDELOUT des objections sérieuses contre elle (1).

Le fluorure de sodium n'a jusqu'à présent été utilisé systématiquement que par SIMON en 1929 et par CHAMINADE en 1946. Son étude est incomplète.

D'HOORE et LAUDELOUT ont préféré l'emploi du NaF à celui de l'oxalate de  $\text{NH}_4$  pour deux raisons que nous résumons. La première est l'aseptie d'une extraction de 24 heures dans le NaF qui n'existe déjà plus après 9 h 1/2 dans l'oxalate de Na, à fortiori dans l'oxalate d' $\text{NH}_4$ . Si le milieu permet au cours de l'extraction un développement des microorganismes du sol, on risque fort que ces derniers y modifient l'état et la quantité des matières organiques. La seconde raison réside dans l'impossibilité du dosage des colloïdes humiques totaux et solubles vu les grandes concentrations en ion oxalate, tandis que le fluorure de sodium à 1,5 % ne gêne pas le dosage. De plus la floculation du sol dans la solution d'extraction, qui était nécessaire lors de l'emploi d'une solution basique, l'est moins dans le cas d'une extraction à pH 7 ou voisin de 7.

L'emploi de 4 cm<sup>3</sup> de KCl à 10 % pour 100 cm<sup>3</sup> d'extrait ne provoque pas, selon les auteurs (2) un entraînement sensible de l'humus en solution par floculation de l'argile.

Remarquons d'autre part que les sels neutres pouvant servir à l'extraction forment avec le calcium des complexes insolubles, comme l'oxalate de Ca et le fluorure de Ca. Aussi au risque d'abaisser sensiblement la concentration en anions de la solution extractive, il est indispensable, en présence de  $\text{CaCO}_3$ , de procéder à la décalcification préalable du sol par KCl.

D'HOORE fait remarquer que ces sels neutres peuvent donner naissance à des complexes non seulement de Ca, mais aussi de Fe, sous des formes plus ou moins insolubles.

La méthode d'extraction de CHAMINADE est la suivante : 20 g de terre décalcifiée sont mis dans un erlenmeyer en présence de

---

(1) LAUDELOUT H. et D'HOORE J. : *Influence du milieu sur les matières humiques en relation avec la microflore du sol dans la région de Yangambi*. INEAC. Série scientifique, 44 (1949).

(2) JORET G., MALTERRE A. et HIROUX G. : *Facteurs susceptibles d'influencer le dosage de l'humus soluble*. Ann. Agron., 17, pp. 858-862 (1947).

100 cm<sup>3</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ox à 3 %; après agitation mécanique pendant 2 h et repos de 22 h, le mélange est agité une dernière fois et filtré.

La méthode de D'HOORE et LAUDELOUT ne diffère de celle de CHAMINADE que par le réactif, qui est le NaF à 1,5 % au lieu de l'oxalate de NH<sub>4</sub> à 3 %.

## 2. La méthode d'extraction employée.

La technique d'extraction que nous avons employée pour nos essais est la suivante : décalcifier un poids de terre par HCl à 10 % sur filtre, laver et sécher; peser 20 g de terre décalcifiée dans une bouteille d'un demi-litre; y verser 90 cm<sup>3</sup> de NaF à 1,5 % et quelques gouttes d'hexametaphosphate comme peptisant; agiter pendant 2 heures, puis laisser reposer 22 heures; floculer par addition de 4 cm<sup>3</sup> de KCl à 10 %; agiter et filtrer sur Buchner avec filtre dur (Wathman n° 50); laver la bouteille avec le filtrat et reverser celui-ci sur le filtre; laver avec 10 cm<sup>3</sup> de NaF à 1,5 % et porter le filtrat à 100 cm<sup>3</sup> dans un ballon jaugé. C'est ce filtrat qui servira au fractionnement.

Ce mode opératoire est applicable à tous les sols et apporte une amélioration sensible : la filtration rapide sur Buchner, suivie de lavage de la terre.

Cette méthode d'extraction, très semblable à celle de D'HOORE et LAUDELOUT, n'est pas, à notre avis, mise au point. Par suite de l'essai réalisé par CHAMINADE et des essais réalisés par A. WUYTACK (1) nous estimons qu'une étude systématique devra porter sur les points suivants :

### a) *La concentration de la solution extractive.*

A concentration inférieure à 1,5 % de NaF, la peptisation des argiles rend la filtration lente et difficile. A concentration supérieure, et même déjà à celle de 1,5 %, il se forme, lors de l'acidification de l'extrait (en vue de séparer la MHP) un précipité cristallin transparent peu soluble dans l'eau et les acides, plus soluble dans les bases. Le choix de la concentration du NaF serait donc limité.

### b) *L'achèvement de l'extraction par filtration et lavage.*

Nous avons scindé le volume de 100 cm<sup>3</sup> en deux parties : l'une de 90 cm<sup>3</sup> destinée à l'extraction par contact pendant 24 heures,

(1) WUYTACK A. : Thèse 1952, Louvain (inédit).

l'autre de 10 cm<sup>3</sup> destinée au lavage sur filtre de la terre. A la fin de ce lavage, la solution qui percole est encore colorée.

A. WUYTACK a réalisé l'expérience suivante sur deux échantillons différents : après extraction par 100 cm<sup>3</sup> sur 20 g de terre pendant 24 heures, il filtre sur Buchner et dose l'extrait ; il obtient le même % de C dans les deux échantillons. La terre résiduelle est ensuite lavée sur Buchner avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Les eaux de lavage sont dosées et le % total de C extrait du sol différencie maintenant les deux échantillons. Les eaux de lavage contenaient plus d'une demi-fois la teneur en C des premiers extraits. Ceci montrerait l'importance du lavage.

c) *La durée de contact.*

De ce qui précède, il semble que le contact de 24 heures n'est pas suffisant, du moins pour certains sols. Un moyen pour remédier à cet inconvénient serait d'abaisser le rapport poids de terre/volume de solution extractive. Par ailleurs, un autre procédé serait à étudier : l'extraction par percolation.

d) *L'emploi du NaF ou du NH<sub>4</sub>F.*

Comme réactif d'extraction, nous avons préféré le NaF au (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ox, et cela pour diverses raisons. D'une part, pour des raisons inhérentes à l'extraction. L'extraction peut se faire en présence d'oxygène, sans risquer une augmentation du taux de colloïdes humiques par oxydation de la matière organique.

Ceci écarte les inconvénients de l'opération à l'abri de l'oxygène. L'oxalate semble moins indifférent à la présence d'oxygène. De plus, l'extraction par le fluorure s'effectue pendant toute sa durée en milieu aseptique qui n'est pas réalisé par l'oxalate d'NH<sub>4</sub>. Nous avons constaté qu'après peu de temps, les extraits au (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ox étaient troublés par des moisissures. Cet inconvénient pourrait être éliminé par l'addition de formol à la solution extractive d'oxalate. D'autre part, le NaF semble préférable au (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ox pour des raisons inhérentes au dosage du carbone.

La modification de la concentration en NaF dans l'extrait n'a pas d'influence sur le dosage. Par contre, la rétention d'une quantité variable et indéterminable d'ion oxalate dans le sol, sous forme d'oxalates insolubles, rend impossible la détermination du blanco exact. Peut-être, le traitement préalable du sol à l'HCl dilué suffit-il à éliminer tous les cations susceptibles de précipiter avec l'ion oxalate.

Il faut être alors certain que le lavage du sol par l'acide n'entraîne aucune matière humique soluble. Ceci pourrait faire contester la valeur de la décalcification.

De plus, l'ion oxalate est susceptible de complexer le fer, tant ferreux que ferrique, du sol sous des formes stables plus ou moins solubles. Le fer ferreux qui passerait en solution dans l'extrait fausserait le dosage du carbone. L'ion fluorure ne complexant le fer qu'à l'état ferrique, ne présente pas cet inconvénient.

D'autre part, l'emploi du NaF à 1,5 %, qui à cette concentration n'intervient pas dans les réactions d'oxydation, permet d'effectuer les dosages sur les trois fractions : les matières humiques totales, solubles et précipitables. L'oxalate d'ammonium, par contre, qui se retrouve — ainsi que le formol éventuellement ajouté — dans les colloïdes humiques totaux et solubles, n'en permet pas le dosage exact. C'est pour cette raison d'ailleurs que CHAMINADE ne dose que la MHP.

Donc, si selon CHAMINADE, l'oxalate d'ammonium extrait la totalité de la matière humique déplaçable du sol, son utilisation présente des inconvénients qui le déclassent momentanément, au profit du fluorure de sodium. Le mode d'emploi de celui-ci, doit cependant encore être mis au point. Remarquons enfin que, puisque CHAMINADE constate une meilleure extraction lorsqu'il fait usage de l'oxalate d' $\text{NH}_4$  au lieu de l'oxalate de Na, l'emploi du  $\text{NH}_4\text{F}$  serait à envisager.

## II. — LE FRACTIONNEMENT DE LA MATIÈRE HUMIQUE

### 1. La méthode courante et son principe.

Les colloïdes humiques sont tous solubles dans les milieux basiques, tandis qu'en milieu acide ils présentent des propriétés différentes.

Les colloïdes humiques ne sont pas seulement dispersés par les bases fortes, mais ils donnent aussi naissance à des humates alcalins solubles dans l'eau qui se comportent comme de véritables électrolytes. Par acidification, les colloïdes humiques, tout comme les colloïdes argileux, flocculent et abandonnent la matière humique insoluble sous forme de flocons brun-noir. Les acides minéraux n'assurent la floculation que lorsque le pH du milieu atteint 2. Cependant, la précipitation de la matière humique n'est jamais totale, une quantité variable de substances carbonées extraites du sol reste en solution en milieu acide : il s'agit de la matière humique soluble <sup>(1)</sup>.

(1) DEMOLON A. : *Dynamique du sol*. Déjà cité.

Nous connaissons ainsi les trois fractions déjà définies : MHT ou matière humique totale, MHS ou matière humique soluble dans les acides minéraux et MHP ou matière humique insoluble ou précipitable dans ces acides et soluble dans les bases.

VINCENT, ANNE <sup>(1)</sup>, DEMOLON, CHAMINADE, D'HOORE et d'autres encore effectuent la précipitation de la MHP par l'acide sulfurique ajouté en quantité telle que la concentration finale du liquide en acide soit égale à 10 %. Puis ils laissent le précipité se rassembler par un repos d'une nuit et le recueillent ensuite sur filtre où ils le lavent par l'eau sulfurique de pH 1 ( $H_2SO_4$  N/10) jusqu'à disparition de l'oxalate d'ammonium ou du fluorure de sodium. Ils le redissolvent ensuite sur filtre par NaOH 0,5 % ou NaOH N/10. Selon eux, la dissolution de la MHP par la base est rapide et intégrale.

## 2. La technique de fractionnement pour l'analyse en série.

Pour l'analyse en série, nous avons employé un mode opératoire légèrement différent dont les détails sont les suivants :

a) Obtention de la MHT : prélever 20 cm<sup>3</sup> de l'extrait primaire et mettre dans un petit ballon. Une partie aliquote de cette fraction donnera par dosage la MHT. Le dosage de 5 cm<sup>3</sup> correspond au 1/20 de 20 g de terre.

b) Obtention de la MHS : ajouter 8 cm<sup>3</sup> de  $H_2SO_4$  concentré aux 80 cm<sup>3</sup> restant de l'extrait primaire, laisser déposer le précipité brun-noir pendant une nuit, centrifuger dans des tubes de centrifuge de 100 cm<sup>3</sup>, décanter la solution claire dans un ballon jaugé de 100 cm<sup>3</sup>, ajouter 10 cm<sup>3</sup> d'eau sulfurique à pH 1 dans le tube et recentrifuger pour laver, verser l'eau de lavage dans le ballon jaugé que l'on porte au volume de 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée. Une partie aliquote de cette fraction donnera par dosage la MHS. 5 cm<sup>3</sup> correspondent au 1/20 de 16 g.

c) Obtention de la MHP : dissoudre le précipité noir-brun dans un tube avec 25 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,5 % et verser dans un ballon jaugé de 100 cm<sup>3</sup>, laver le tube avec 25 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,5 %, verser dans le ballon et porter au volume de 100 cm<sup>3</sup>. Une partie aliquote de cette fraction donnera par dosage la MHP. 5 cm<sup>3</sup> correspondent au 1/20 de 16 g de terre.

Ce mode opératoire ne s'explique que par la nécessité de pallier la difficulté rencontrée dans la dissolution sur filtre par la soude

---

<sup>(1)</sup> ANNE P. : *Sur le dosage rapide du carbone organique des sols*. Ann. Agron., n° 2, pp. 161-172 (1945).

décinormale de l'humus précipité. Ce mode opératoire ne doit donc pas être généralisé et aurait probablement pu être évité en dissolvant la MHP sur filtre par une solution sodique plus concentrée (normale par exemple).

Par ailleurs, vu que le dosage ne se fait pas sur la totalité de la fraction, mais sur 5 cm<sup>3</sup>, le mode de scission de la MHT en 20 et 80 cm<sup>3</sup> permet d'obtenir des facteurs de calcul voisins, tandis que ceux obtenus dans la scission en 50 et 50 cm<sup>3</sup> sont du simple au double. Cela peut être généralisé.

### III. — LE DOSAGE DE LA MATIÈRE HUMIQUE EXTRAITE ET FRACTIONNÉE

#### A. DOSAGE PAR LE BICHROMATE DE POTASSIUM

Dans les multiples publications sur l'emploi du bichromate de potassium pour doser le carbone total du sol et le carbone extrait du sol, nous avons recherché les principes qui nous ont guidés au cours de cette expérimentation et de la mise au point d'une méthode nouvelle. Voyons d'abord ce que les auteurs disent au sujet du dosage du carbone total du sol.

Trois variantes dans l'application d'un même principe ont donné naissance aux trois premiers procédés de dosage du C total du sol. A partir de celles-ci, de nombreux auteurs ont effectué des études approfondies. Ces méthodes sont les suivantes :

Méthode de SCHOLLENBERGER (1931) <sup>(1)</sup> : mettre 500 mg de terre dans un tube et ajouter 10 cm<sup>3</sup> de K<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à 2 % dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, chauffer à la flamme jusqu'à 175° pendant 90 secondes, refroidir, diluer à 150 cm<sup>3</sup> et titrer avec une solution ferreuse en présence de diphénylamine. Le carbone retrouvé par rapport à la combustion sèche est de 89 % (d'après CROWTHER).

Méthode de WALKLEY et BLACK (1934) <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> : mettre une quantité de terre contenant de 10 à 25 mg de C dans un erlenmeyer de 350 cm<sup>3</sup>, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de K<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, N en solution aqueuse et

<sup>(1)</sup> SCHOLLENBERGER : *Determination of Soil organic matter.* Soil Science 31, pp. 483-486 (1931).

<sup>(2)</sup> WALKLEY A. et BLACK A. : *An examination of the Dedjareff method for determining of soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method.* Soil Sc. 37, pp. 29-38 (1934).

<sup>(3)</sup> WALKLEY A. : *An examination of methods for determining organic carbon and nitrogen in soil.* Journ. Agr. Sc. 25 (1935).

20 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, agiter une minute, refroidir, diluer à 150 cm<sup>3</sup> et titrer avec le sel de Mohr 0,4 N en présence de 5 g de NaF ou de 1 cm<sup>3</sup> de diphénylamine à 0,4 %. Le carbone retrouvé est de 72 à 84 % (d'après CROWTHER) et, en moyenne, de 76 %.

Méthode de TIURIN : mettre 100 à 150 mg de terre dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup>, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de K<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,4 N dans un mélange 1/1 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré et d'eau, bouillir pendant 5 minutes, refroidir, diluer et titrer avec le sel de Mohr 0,1 N, en présence de 2,5 cm<sup>3</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (d = 1,7) et de quelques gouttes de diphénylamine. Le carbone retrouvé est de 87 % (d'après CROWTHER) ou de 90 % (d'après ANNE).

ALLISON (1935) (1) a modifié la méthode de SCHOLLENBERGER en rendant plus précise l'addition du bichromate de potassium. Au lieu d'en faire une solution sulfurique, il fait évaporer 10 cm<sup>3</sup> d'une solution 0,4 N dans un four à 80-85° dans des erlenmeyers auxquels il ajoute ensuite la terre, puis l'acide sulfurique et il continue suivant SCHOLLENBERGER.

ORIEN BAKER (1935) (2) affirme que la présence d'acide dans la réaction ne favorise pas l'oxydation de toute la matière organique du sol; en effet, certaines substances du type lignine seraient résistantes en milieu acide.

NOVAK et PELISEK (1938) (3) recommandent la méthode de WALKLEY et BLACK en insistant sur le rendement statistiquement établi de 76 % et l'utilisation du facteur 1,32 correspondant.

PURVIS et HIGSON (1939) (4) font une étude sur l'abaissement du titre de la solution 0,4 N de bichromate de potassium en fonction de la température en présence d'acide sulfurique.

Température du bain de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pendant 10'	Normalité du (K <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Perte de titre
100°C	0.408	0.000
120°C	0.408	0.000
140°C	0.400	0.008
160°C	0.382	0.026
180°C	0.336	0.072

(1) ALLISON L. E. : *Organic carbon by reduction of chromic acid*. Soil Science 40, pp. 311-320 (1935).

(2) ORIEN BAKER : *A study of the practicability of the Walkley and Black method for determining soil organic matter*. Soil Science 41, pp. 47-51 (1936).

(3) NOVAK V. et PELISEK J. : *Vergleich der Humusbestimmung mit der Oxydationsmethode nach Knopp und mit der Titrationsmethode nach Walkley-Black*. Trans. 2nd Comm. Int. Soil Science A., pp. 96-102, Helsingfors (1938).

(4) PURVIS E. R. et HIGSON G. E. : *Determining organic carbon in soils. A modification of the chromic acid reduction method*. Ind. Eng. Chem. (Analy. Ed.), 11, p. 19 (1939).

Cette réduction du bichromate serait due à l'échauffement plus grand du verre que de la solution. Celle-ci, portée alors à plus haute température au contact du verre, se réduit en présence d'acide sulfurique. Pour éviter cela, ils préconisent l'emploi d'un four dans lequel les tubes contenant la solution sont à demi enfoncés. Le four est porté à 175° pendant 3 minutes suivant le procédé DEDJAREFF et SCHOLLENBERGER.

FURATINI (1940) <sup>(1)</sup> au Japon, employant la méthode de TIURIN obtient le même % de carbone retrouvé que TIURIN, ALLISON, CROWTHER et ANNE, c'est-à-dire 87 à 90 % donnant le facteur 1,12 à 1,15. Ceci corrobore la valeur de la méthode.

CURTIS, HUTTON et SIMONSON <sup>(2)</sup> (1942) font un grave procès de la méthode de WALKLEY et BLACK en mettant en évidence les déviations importantes du « carbone retrouvé » statistiquement admis comme 76 %, dans le dosage comparatif d'horizons correspondants de plusieurs profils d'un même type de sol (variations de 51 % à 82 %) et, enfin, dans le dosage comparatif de sols de type différent. La méthode WALKLEY et BLACK ne peut donc, au plus, convenir que pour la cartographie de sols très différents, comme en concluaient NOVAK et PELISEK en 1938.

BONDORFF (1945) <sup>(3)</sup> préconise l'emploi de réactifs plus concentrés. Le sol est d'abord mis à digérer dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pendant 10 minutes, puis après addition de K<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 2N, il est mis au bain-marie bouillant pendant trois heures. On titre une partie aliquote. Le carbone retrouvé n'est toutefois pas 100 %.

ANNE (1945) <sup>(4)</sup> a étudié, en France, le dosage du carbone total du sol par l'oxydation au bichromate de K. Par comparaison des différentes méthodes de SCHOLLENBERGER, DEDJAREFF, WALKLEY-BLACK et TIURIN, il a retiré les principes suivants dont il faut tenir compte :

a) Le carbone retrouvé est maximum pour un rapport Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consommé/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total exprimé en % compris entre 20 et 50 %. Le

<sup>(1)</sup> FURATINI S. : *Determination of soil carbon by rapid titration method*. J. Sc. Soil, Japan 14, pp. 770-776 (1940).

<sup>(2)</sup> CURTIS C. E. et SIMONSON R. W. : *Comparaison de la méthode Walkley-Black et de la méthode à combustion sèche pour la recherche de la distribution organique dans les profils de sols*. Journal of the American Society of Agronomy 34, n° 6 (1942).

<sup>(3)</sup> BONDORFF K. A. : *Om Humusbestemmelse i Yord (The determination of humus in soil)*. Tidsskr. Planteavl., 50, pp. 138-149 (1945).

<sup>(4)</sup> ANNE P. : *Sur le dosage rapide du carbone organique des sols*. Ann. Agron., 2, pp. 161-172 (1945).

carbone retrouvé diminuerait toutefois de 5 % en passant d'un rapport de 20 à 50 % dans la méthode de TIURIN.

b) L'intensité de la teinte bleue observée avant le virage est fonction inverse de la concentration en  $H_2SO_4$ . Cette couleur est d'autant plus foncée que la concentration en  $H_2SO_4$  est plus faible.

c) La solution à titrer doit être diluée de telle manière que son volume total dépasse 10 à 15 fois le volume d'acide sulfurique concentré présent.

d) Le virage de la diphenylamine du bleu-violet au vert-noir est brusque en présence de l'ion  $F^-$  ou  $PO_4^{---}$  dans un rapport de 1 g de NaF ou de 1  $cm^3$  de  $H_3PO_4$  pour 2  $cm^3$  de  $H_2SO_4$  concentré présent.

WALKLEY (1947) <sup>(1)</sup> lui-même modifie sa méthode, afin de rendre le dosage plus précis.

WITKOWSKY (1948) <sup>(2)</sup> estime que la méthode courante de WALKLEY et BLACK ne donne pas de résultats reproductibles.

DE GEE (1951) <sup>(3)</sup> ainsi que WEISSMANN (1951) <sup>(4)</sup> préconisent pour le dosage de la matière organique du sol, la macération du sol dans le  $H_2SO_4$  concentré avant l'addition du bichromate concentré, à l'instar de BONDORFF. Le virage est net en présence d'acide phosphorique. Le rendement obtenu par DE GEE est de 80 % et par WEISSMANN, de 85 à 90 %.

Et d'autres auteurs encore, très nombreux, ont porté leur attention sur les avantages ou les désavantages de la méthode. Dans leurs recherches, se dessinent deux tendances : la mise au point de la température et de la durée d'oxydation qu'ils cherchent à augmenter et la mise au point des proportions relatives et de la concentration des divers réactifs : ils sont d'opinions très divergentes.

Mais, en ce qui concerne le dosage du C des extraits humiques, très peu nombreux sont les auteurs qui, à notre connaissance, ont

---

<sup>(1)</sup> WALKLEY A. : *A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. Effect of variations in digestion conditions and of organic soils constituents.* Soil Science 3, pp. 251-254 (1947).

<sup>(2)</sup> WITKOWSKY E. : *Investigation of several methods for the determination of humus in soils* (1942). Soils and fertilizers (1948).

<sup>(3)</sup> DE GEE J. C. : *A rapid titration method for the determination of organic matter in the soil* (1951). Soils and fertilizers (1951).

<sup>(4)</sup> DR. WEISSMANN H. et DR. NEHRING K. : *Agrikulturchemisches praktikum. Quantitative analyse.* Allemagne 1952.

cherché à doser le carbone des extraits de matières humiques par le bichromate.

VUORINEN<sup>(1)</sup> (1946) à la Station de Recherches Agronomiques d'Helsinki en Finlande, a comparé pour le dosage d'extraits aqueux d'humus du sol, la méthode au permanganate de SIMON et de CHAMINADE et celle du bichromate de ALTEN. Il constate que la première méthode donne des résultats satisfaisants, mais inférieurs à ceux de la seconde méthode, lorsqu'il s'agit des couches superficielles du profil.

Il constate, en outre, qu'un plus petit rapport  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  consommé/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  total est préférable à un rapport élevé. Enfin, une longue durée de réaction d'oxydation sur un bain d'eau bouillante donnait des résultats de loin plus satisfaisants que l'ébullition à la flamme.

S. NAMJR<sup>(2)</sup> (1950) en Tchécoslovaquie annonce avoir mis au point une méthode oxydimétrique par le  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  applicable aux extraits humiques de tous les sols du globe.

Dans sa note, l'auteur critique la méthode au permanganate. Les acides humiques qu'il a obtenus de divers sols par la solubilisation alcaline se caractérisent par différents degrés de résistance à l'oxydation. L'acide humique le plus résistant serait celui du tchernozem.

NAMJR montre que le permanganate n'est pas capable d'oxyder dans le temps prescrit par les auteurs, à 95°C, tous les acides humiques en solution. Si l'on augmente la durée de l'oxydation et la température, des réactions secondaires enlèvent l'oxygène du permanganate et ne soumettent à l'oxydation qu'une partie des substances organiques. D'où résultent d'importantes erreurs. Le bichromate de potassium ne possède pas ces inconvénients.

Si, à la température normale et dans un dosage exécuté rapidement suivant WALKLEY et BLACK, le carbone retrouvé voisine 76 %, par contre, en augmentant la durée d'oxydation et en élevant la température du mélange oxydant ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) jusqu'à ébullition (125 à 175°C suivant les concentrations en acide), point d'ignition des acides humiques du tchernozem, l'auteur obtient des

(<sup>1</sup>) VUORINEN J. : *Maaperän humusken määrättämisestä (Détermination of humus in soil)*. Maatal. Aikak. 18, pp. 211-224 (1946). Soils and Fertilizers (1948).

(<sup>2</sup>) NAMJR S. : *Notes sur le dosage oxydo-volumétrique des acides humiques dans les types de sols génétiques* (en tchèque). Ann. Acad. d'Agr. Tchécosl., p. 104 (1948). *Compte rendu* : Documentation Ann. Agron., I, 1 (1950).

résultats comparables à ceux de la méthode gravimétrique de KNOPP (combustion humide).

De plus, l'abaissement de la concentration de l'oxydant, à température et durée d'oxydation indiquées, donne, pour les acides humiques des terres noires, les mêmes résultats que la méthode exacte de KNOPP. NAMJR rejoint ici la conclusion de VUORINEN qui préconise, outre l'augmentation de la durée d'oxydation au bain d'eau bouillante, l'emploi d'un petit rapport  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  consommé/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  total. Par l'emploi de cette méthode, NAMJR affirme qu'il est possible de doser les acides humiques de tous les sols d'une façon expéditive et exacte.

Il est donc remarquable de voir les conclusions de ces deux auteurs converger à ce point : il faut employer des réactifs plus dilués et augmenter la durée et la température de la réaction.

C'est en nous basant sur leurs principes et ceux de ANNE qu'après divers essais nous établirons la méthode adoptée.

### 1. Essais de dosage du carbone dans les extraits au NaF.

Nous avons essayé tout d'abord la méthode originale de WALKLEY et BLACK. Cette méthode a été établie dans le but de doser la matière organique totale du sol, autant non décomposée que humifiée. Elle repose sur l'oxydation du carbone organique par le  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. L'addition de l'acide concentré au mélange terre — solution chromique élève la température et provoque la réaction d'oxydation. Le  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  non utilisé est ensuite titré par le sulfate ferreux ou le sel de Mohr. La présence de NaF ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  favorise la netteté du virage.

Le % de carbone dosé s'obtient par la formule :

$$\% \text{ C} = (\text{V}_B - \text{V}) \frac{3ft}{10P}$$

dans laquelle :

$\text{V}_B$  = volume de sulfate ferreux nécessaire pour réduire le volume de bichromate employé (blanco),

$\text{V}$  = volume de sulfate ferreux nécessaire pour réduire le bichromate non consommé par la matière organique,

$\text{P}$  = poids de la terre en g,

$ft$  = titre et facteur de correction de la solution de sulfate ferreux.

Les extraits ont été analysés d'après la méthode originale de WALKLEY et BLACK (W. B. 1) ainsi que d'après une variante de cette

dernière (W. B. 2). Dans la méthode W. B. 2, les extraits sont maintenus pendant 10 minutes dans un bain-marie à 95°C, au lieu de les chauffer à 115°C, comme il est fait dans la méthode W. B. 1.

Les résultats d'analyse sont pour la plupart consignés dans le tableau I. Certains d'entre eux ont été contrôlés par une méthode de combustion humide suivie de gaz-volumétrie. Cette méthode de contrôle est décrite dans l'addendum I.

TABLEAU I

Extrait n°	W. B. 1		W. B. 2		Gaz- volu- métrie % C.
	% C	Moy.	% C	Moy.	
011 T <sup>(1)</sup>	0,376-0,298	0,337	0,321-0,298	0,314	—
012 T	0,494-0,392	0,443	0,369-0,369	0,369	—
021 T	0,267-0,267	0,267	0,282-0,306	0,294	—
022 T	0,258-0,315	0,286	0,290-0,282	0,286	—
091 T	0,329-0,306	0,318	0,353-0,329	0,341	0,342
092 T	0,306-0,322	0,314	0,322-0,345	0,334	0,329
101 T	0,345-0,388	0,365	0,376-0,369	0,373	0,367
102 T	0,282-0,290	0,286	0,322-0,345	0,334	0,332
171 T	0,258-0,267	0,263	0,282-0,267	0,275	0,266
172 T	0,267-0,243	0,255	0,258-0,267	0,263	0,259
181 T	0,314-0,298	0,306	0,314-0,322	0,318	0,310
182 T	0,282-0,298	0,290	0,306-0,314	0,310	0,291
091 P <sup>(1)</sup>	0,172	—	0,213	—	—
092 P	0,179	—	0,172	—	—
101 P	0,218	—	0,237	—	—
102 P	0,179	—	0,205	—	—
1712 P	0,164	—	0,174	—	—
1812 P	0,179	—	0,189	—	—

(1) T et P signifient respectivement MHT et MHP.

Nos résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

Le blanco n'a pas été réduit par chauffage à la flamme à 125°C ou au bain-marie à 95°C pendant 10 minutes. Cela est en parfait accord avec les expériences de PURVIS et HIGSON.

En ce qui concerne la fraction MHT le procédé W. B. 2 donne des résultats très voisins de ceux de W. B. 1. Les moyennes W. B. 2 sont toutefois légèrement supérieures et sont plus souvent assimilables aux résultats de la gaz-volumétrie que ceux de W. B. 1.

Quant à la reproductibilité des résultats, si l'on admet 0,016 % comme écart maximum entre deux doubles, elle est de 60 % dans le procédé W. B. 2 et de 50 % dans le procédé W. B. 1. Cette repro-

ductibilité est manifestement trop faible et doit être accrue. En ce qui concerne le dosage de la MHP, le procédé W. B. 2 est généralement supérieur au procédé W. B. 1.

Une série de dosages faits sur la MHS n'a pas donné satisfaction, par suite d'une température trop faible due à un volume d'extrait trop grand. En effet, le volume traité a été cinq fois plus grand et la température dans les flacons 60°C seulement au lieu de 90°C. L'oxydation de la matière organique a été imparfaite : nous avons obtenu pour tous les extraits un chiffre voisin de 0,055 % alors que cette teneur varie, comme nous verrons plus loin, de 0,15 à 0,30 %.

Ceci montre l'influence de la température et des volumes soumis à l'oxydation.

Suite à ces essais notre but a été d'accroître la reproductibilité à 100 % tout en élevant le rendement de l'oxydation jusqu'à son maximum.

Pour cela, il a fallu à la fois rendre la méthode plus précise par la dilution des réactifs et oxyder plus vigoureusement le carbone en augmentant la durée et la température de la réaction. Nous avons alors adopté un nouveau mode opératoire, basé sur nos propres expériences et sur les principes formulés par VUORINEN, NAMJR et ANNE. Ce mode opératoire est décrit en détail à la page 472.

Les résultats obtenus en double, sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Extrait n°	W.B.2 % C	Gaz- volu- métrie % C	V. N. A. 10' (1)		V. N. A. 15'		V. N. A. 20'	
			% C	Moy.	% C	Moy.	% C	Moy.
011 T	0.314	—	0.240-0.240	0.240	0.262-0.270	0.266	—	—
012 T	0.369	—	0.323-0.315	0.319	0.345-0.347	0.346	—	—
021 T	0.294	—	0.225-0.227	0.221	0.255-0.270	0.262	—	—
022 T	0.286	—	0.233-0.225	0.229	0.247-0.247	0.247	—	—
091 T	0.341	0.342	0.285-0.285	0.285	—	—	—	—
092 T	0.334	0.329	0.263-0.255	0.269	—	—	—	—
172 T	0.263	0.259	—	—	0.225-0.225	0.225	—	—
091 P	0.213	—	0.150-0.150	0.150	0.210-0.210	0.210	—	—
092 P	0.172	—	0.135-0.135	0.135	0.180	—	—	—
101 P	0.237	—	—	—	0.240-0.240	0.240	0.240-0.240	0.240
102 P	0.205	—	—	—	0.225-0.210	0.218	0.240-0.225	0.233
1712 P	0.174	—	—	—	0.150-0.150	0.150	—	—
1812 P	0.189	—	—	—	0.165-0.210	0.187	—	—

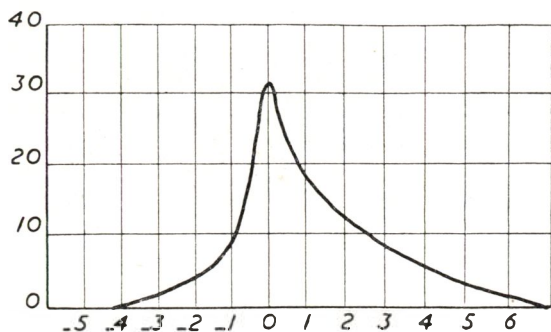
(1) V. N. A. = abréviation de la nouvelle méthode (VUORINEN, NAMJR et ANNE) dont trois variantes suivant la durée d'oxydation (10, 15 ou 20 minutes) ont été appliquées.

Des résultats obtenus nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

Le blanco n'est pas modifié par chauffage pendant 10, 15 ou même 20 minutes au bain-marie à une température moyenne de 95°C ou 100°C. Ceci est en accord avec PURVIS et HIGSON. La reproductibilité — étant l'écart maximum admis entre doubles de 0,016 % — est de 90 %. Elle atteindra 97 à 100 % si la température du bain-marie est uniformisée par agitation mécanique. Généralement les taux de carbone dosés croissent avec la durée d'oxydation au bain-marie et tendent à atteindre un palier égal au taux obtenu par le procédé W. B. 2 et par la gaz-volumétrie. La durée d'oxydation doit donc être accrue jusqu'à 20 minutes au moins.

Enfin nos premiers résultats indiquent qu'il est possible de réaliser de façon satisfaisante l'équation  $MHP + MHS = MHT$ . Ceci a souvent été discuté par divers auteurs qui ont parlé d'oxydabilité variable de certaines de ces fractions notamment la MHP et la MHS. C'est pourquoi le dosage de certaines fractions est tout simplement omis ou sa valeur calculée par différence. Nous avons obtenu l'équation  $MHS + MHP = MHT$  de façon exacte dans 35 % des cas. Si l'on admet pour la somme  $MHP + MHS$  une erreur possible égale à la somme des erreurs individuelles, c'est-à-dire  $2 \times 0,016 = 0,032$  %, l'égalité s'obtient dans 86 %. Par ailleurs si on considère la répartition des déviations par rapport à l'égalité exacte l'on constate que 53 % des dosages donnent des déviations positives contre 11 % de déviations négatives. Cela signifie que la somme  $MHS + MHP$  est souvent supérieure au taux de  $MHT$  et provient probablement d'une oxydation incomplète de la  $MHT$ .

REPARTITION DES ECARTS  
(Combustion incomplète de  $MHT$ )



Ecart en 1/100 de % entre  $(MHS + MHP)$  et  $MHT$

Quelques dosages de contrôle par combustion humide suivie de gravimétrie <sup>(1)</sup> semblent d'ailleurs indiquer que l'oxydation de la MHT par le procédé V. N. A. reste incomplète.

Extrait n°	Méthode V. N. A. % C	Combustion humide % C	Différence % C
19 T .....	0,282	0,293	— 0,011
82 T .....	0,376	0,404	— 0,028
46 S .....	0,228	0,225	+ 0,003
26 P .....	0,153	0,155	— 0,002

Cette oxydation incomplète de la MHT ne peut être due aux différences de pH des extraits. En effet, quoique les pH des trois extraits soient très différents <sup>(2)</sup>, ils sont abaissés approximativement au même niveau par l'addition de 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique.

Pour rendre l'oxydation plus complète, nous avons alors augmenté à la fois la température et la durée d'oxydation (100°C pendant 25 minutes). Dans ces conditions le blanco ne change pas, la reproductibilité reste bonne et l'égalité MHS + MHP = MHT  $\pm$  0,032 % se réalise dans la majorité des cas : les déviations se régularisent suivant la courbe de GAUSS.

## 2. Méthode V. N. A.

Ces différents essais d'orientation nous ont conduits à la nouvelle méthode V. N. A. dont voici les détails :

a) Mode opératoire :

1) mettre 5 cm<sup>3</sup> de la fraction à doser dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>;

2) ajouter 10 cm<sup>3</sup> de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,5 N en solution aqueuse, puis 20 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré;

3) placer les erlenmeyers dans un bain-marie bouillant (100°C), maintenir le niveau dans le bain-marie légèrement au-dessus du

<sup>(1)</sup> Voir addendum 2.

<sup>(2)</sup> MHP, MHS et MHT ont respectivement un pH de 13, 1 et 7.

niveau dans les erlenmeyers, ajouter éventuellement de l'eau bouillante au bain-marie et uniformiser la température du bain-marie par agitation mécanique; accompagner chaque série de dosages d'un essai à blanc;

4) maintenir les erlenmeyers pendant 25 minutes au bain-marie;

5) retirer les erlenmeyers du bain et laisser refroidir pendant 5 minutes;

6) transvaser en retournant les petits erlenmeyers dans de grands erlenmeyers de 350 cm<sup>3</sup> et laisser égoutter;

7) laver les goulots l'un dans l'autre avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, rincer ensuite les petits erlenmeyers avec 2 fois 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée;

8) ajouter 10 cm<sup>3</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> d. 1,7, puis 1 cc de diphénylamine 0,4 % dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et titrer le bichromate par une solution 0,2 N de sulfate ferreux dont le facteur de correction f est connu;

9) calculer le % C par la formule :

$$\% C = (V_B - V) \frac{3ft}{10P}$$

b) Principes généraux du dosage du carbone par la méthode V. N. A.

1) La teneur en carbone du volume d'extrait dosé ne peut être supérieure à 3 mg de C environ, de façon que l'oxydation par le bichromate soit complète dans les conditions décrites. Cette teneur maximale en C peut être obtenue par dilution des extraits plus concentrés. Elle a été déterminée par l'observation du fait que les extraits les plus riches en C qui ont été dosés sont incomplètement oxydés par les 10 cm<sup>3</sup> de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1 N. Ceci aurait pour corollaire le maintien d'un excès de

$$\frac{10-2}{10} = 80 \%$$

de bichromate, ce qui est en accord avec les observations de ANNE et de VUORINEN. Ces auteurs préconisent en effet un rapport Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consommé/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égal ou inférieur à 20 %.

2) L'abaissement du titre de la solution décimale de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> n'est pas à craindre par passage de 25' dans un bain-marie de 100°C. Elle devient sensible au-dessus de 125°C.

3) La netteté du virage du bleu-violet au vert-noir de la diphénylamine sulfurique est fonction :

a) de la présence de l'ion  $\text{PO}_4^{--}$  dans un rapport  $\text{H}_3\text{PO}_4$  d =  $1,7/\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré égal à  $1/2$ ;

b) de l'intensité de la teinte bleue avant le virage, intensité d'autant plus forte que la concentration d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  est faible. D'où la nécessité de diluer la solution à titrer, avant le dosage, de façon telle que la concentration globale en acide sulfurique concentré soit de 5 %.

4) L'oxydation complète de la matière organique est fonction :

a) de l'excès suffisant et nécessaire de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sur la matière organique. Cet excès est de l'ordre de 80 % au minimum, dans les conditions expérimentales décrites;

b) de la  $t^0$  initiale de l'oxydation. Celle-ci dépend du rapport solution/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré ajouté. Elle est maximum ( $115^\circ\text{C}$ ) dans notre cas, pour un rapport égal à  $3/4$ ;

c) de la  $t^0$  du bain-marie. Plus celle-ci sera élevée plus le refroidissement de la solution à  $115^\circ\text{C}$  sera lent. Cette température est limitée par le fait de l'emploi de l'eau et par le risque de réduction secondaire au-dessus de  $125^\circ\text{C}$ ;

d) de la durée de l'oxydation dans le bain-marie. 25' nous semblent suffisantes pour la quantité maximum de carbone présent.

5) Les résultats doivent être obtenus en double de façon à s'assurer de leur reproductibilité absolue. Celle-ci dépend :

a) de l'uniformité de la  $t^0$  du bain-marie;

b) de la précision du pipetage et de la titration;

c) du facteur F de calcul. Plus celui-ci est bas plus la reproductibilité est élevée. Il ne peut être abaissé, P étant fixé par la teneur en C de l'extrait dosé, que par la dilution de la solution de sulfate de fer. Cette dilution trop poussée est cependant inutile et d'ailleurs néfaste à la netteté de la titration.

## B. LE DOSAGE DU CARBONE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

*La méthode et son emploi par les auteurs.*

SCAETTA et HACQUART <sup>(1)</sup> en 1937 ont utilisé pour le dosage du carbone total du sol la méthode ancienne de ROLLW. « La prise d'essai, variable suivant la teneur en matières organiques, est mise dans un erlenmeyer avec un peu d'eau, du  $\text{KMnO}_4$  titré et de l'acide sulfurique. On porte au bain-marie pendant une heure, retire, ajoute une quantité fixe d'acide oxalique titré, après quoi, on réchauffe jusqu'à dissolution des oxydes et on titre l'excès d'acide oxalique par du  $\text{KMnO}_4$  connu ».

CHAMINADE <sup>(2)</sup> et DEMOLON <sup>(3)</sup> reprennent le même principe chimique et l'appliquent aux extraits humiques. Voici le procédé de CHAMINADE : « On prélève un volume de solution humique correspondant à un poids connu de sol; on y précipite l'humus ou MHP. Le précipité est redissous sur filtre par  $\text{NaOH}$  N/10. La solution est amenée à 100  $\text{cm}^3$  sur lesquels on prélève 50  $\text{cm}^3$  que l'on place dans un erlenmeyer avec 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{KMnO}_4$  N/10. Le mélange est amené à l'ébullition qu'on maintient exactement 10 minutes, puis additionné de 10  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  au 1/5 et de 20  $\text{cm}^3$  d'acide oxalique N/10. On titre en retour par  $\text{KMnO}_4$  N/10. Le nombre de  $\text{cm}^3$  de  $\text{KMnO}_4$  titré doit être inférieur à 12  $\text{cm}^3$ . Un  $\text{cm}^3$  de  $\text{KMnO}_4$  N/10 réduit correspond à 1 mg 02 d'acide humique ».

SNOECK <sup>(4)</sup>, après avoir appliqué la méthode de dosage de CHAMINADE sur des extraits à l'oxalate d' $\text{NH}_4$  est d'accord avec lui pour affirmer que « le dosage de la matière humique totale MHT ne peut se faire par le permanganate, mais doit se faire par dessiccation suivie de pesée, puisque le facteur pour la MHT est très variable ».

Nous croyons pouvoir dire que, si CHAMINADE n'a pas effectué le dosage des MHT et MHS, extraits à l'oxalate d' $\text{NH}_4$ , c'est en raison de la présence de l'ion oxalate en concentration indéterminable après le contact avec le sol ou après la percolation.

<sup>(1)</sup> SCAETTA H. et HACQUART et autres : *La genèse climatique des sols montagnards de l'Afrique centrale. Les formations végétales qui en caractérisent les stades de dégradation.* Inst. Roy. Col. Belg. Mémoire V. Bruxelles (1937).

<sup>(2)</sup> CHAMINADE R. : *Sur une méthode de dosage de la fraction humifiée de la matière organique des sols.* C. R. Séances Acad. Agric. France, XXXII, 4 (1946).

<sup>(3)</sup> DEMOLON A. : *Dynamique du sol* (1948).

<sup>(4)</sup> SNOECK J. : *Thèse* (1951).

D'HOORE et LAUDELOUT <sup>(1)</sup> en étudiant la possibilité de dosage au fluorure, ont abouti à la méthode suivante : « La quantité de liquide à analyser est portée à 100 cm<sup>3</sup> au moyen d'eau distillée dans un erlenmeyer de 300 cm<sup>3</sup>. On y ajoute 2 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré ainsi que 20 cm<sup>3</sup> de KMnO<sub>4</sub> N/10 et on fait bouillir doucement pendant 10 minutes. On ajoute ensuite un excès (25 cm<sup>3</sup>) d'acide oxalique N/10 et après dissolution de tout le MnO<sub>2</sub>, on titre en retour avec KMnO<sub>4</sub> N/10 ». Ces auteurs ajoutent : « Le mode de dosage s'applique aussi bien à l'extrait total qu'à la fraction précipitable redissoute par NaOH 5 % ».

« CHAMINADE signale », écrivent D'HOORE et LAUDELOUT, « que le rapport entre la consommation en permanganate et la quantité de matières organiques n'est linéaire que jusqu'à 12 cm<sup>3</sup> de KMnO<sub>4</sub> N/10. On veillera donc à choisir le volume des parties aliquotes de façon à ne pas excéder une consommation de 12 cm<sup>3</sup> de KMnO<sub>4</sub> N/10. Les liquides soumis à la dernière titration doivent être limpides et incolores, et donner un virage net. Pour un volume de permanganate utilisé supérieur à 15 cm<sup>3</sup>, le virage est rarement net. »

Les observations de D'HOORE et LAUDELOUT complètent celles de CHAMINADE sur les points suivants :

a) l'addition de l'acide avant la mise à l'ébullition; ceci favorise l'oxydation de la matière humique en réduisant toutefois plus de KMnO<sub>4</sub>;

b) l'emploi d'un excès de façon que la réduction du KMnO<sub>4</sub> et des oxydes de manganèse soit rapide et complète;

c) la possibilité de dosage des 3 fractions; ils n'en ont toutefois dosé que 2, la MHS étant calculée par différence;

d) la nécessité d'avoir des liquides limpides et incolores avant la dernière titration; cela indique une oxydation totale de la matière humique, marquée par leur décoloration. Pour l'obtenir, les deux auteurs ne conseillent que de diminuer la quantité de liquide à doser.

### 1. Essais d'orientation.

La méthode de D'HOORE et LAUDELOUT n'a pas donné d'emblée satisfaction dans le dosage de nos extraits au fluorure. Ces difficultés

---

<sup>(1)</sup> H. LAUDELOUT et D'HOORE J. : *Influence du milieu sur les matières humiques du sol*. Déjà cité (1949).

nous ont amenés à étudier d'abord la méthode en elle-même et à faire des essais d'orientation avec de l'acide oxalique.

Cette étude a pour but de mettre en évidence le mécanisme chimique du dosage. Elle nous permettra de déduire deux conclusions importantes. Nous prenons comme matière carbonée de l'oxalate d'ammonium.

Selon la méthode, il faut faire chauffer la solution avec 20 cm<sup>3</sup> de KMnO<sub>4</sub> N/10 en milieu acide, jusqu'à ébullition douce pendant 10 minutes. Deux cas peuvent se présenter :

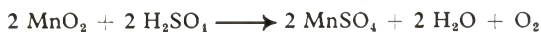
a) Le volume de KMnO<sub>4</sub> N/10 ajouté ne suffit pas à oxyder toutes les matières oxydables de la solution. Dans ce cas, dès que la t° a atteint 70°C, la solution se décolore. On continue alors, comme il est dit, l'ébullition pendant 10 minutes.

La titration en retour après 10' d'ébullition ou immédiatement après décoloration, donne le même résultat.

Donc l'ébullition n'a pas d'influence s'il y a défaut de permanganate. Celui-ci étant rapidement et totalement consommé, ne subit pas ou presque pas de réaction secondaire.

Cette modalité n'est évidemment pas applicable si les matières organiques sont difficilement oxydables.

b) Le volume de KMnO<sub>4</sub> N/10 ajouté suffit à oxyder toutes les matières oxydables de la solution. Donc, lorsque la t° a atteint 70-80°C la solution ne se décolore pas et, vu l'excès de permanganate en présence d'acide sulfurique, des réactions secondaires aboutissent, après la formation de sulfate de permanganate, à la formation de bioxyde de manganèse soluble dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et au dégagement d'oxygène :



ou simple dissolution de MnO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ce bioxyde de manganèse n'est qu'un stade de la réduction totale du KMnO<sub>4</sub> par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En 10' d'ébullition, si la réduction secondaire du permanganate n'est pas complète, son pouvoir oxydant a toutefois diminué.

En présence d'un excès de  $\text{KMnO}_4$ , la titration en retour donne un résultat exagéré. Cette exagération est variable et indéterminable, car elle dépend, non seulement des quantités de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{KMnO}_4$  en excès présentes, mais surtout de la durée de l'ébullition que subit l'excès et de l'intensité de celle-ci.

D'où les données importantes qui résultent de ces essais :

a) L'excès de  $\text{KMnO}_4$  N/10 sur la matière organique oxydable est absolument nécessaire, sinon l'oxydation risque fort d'être incomplète.

Si les auteurs affirment, de commun accord, que le volume de  $\text{KMnO}_4$  N/10 nécessaire à l'oxydation de la matière organique ne peut être supérieur à  $12 \text{ cm}^3$  et qu'au-dessus de cette quantité, le rapport poids matière organique/ $\text{cm}^3$   $\text{KMnO}_4$  N/10 n'est plus constant, c'est que, dans le fond des choses, un excès de permanganate est nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique. Si la quantité de matière organique augmente, le volume de  $\text{KMnO}_4$  N/10 au-dessus de  $12 \text{ cm}^3$  n'augmente pas proportionnellement, et cette matière organique devient de moins en moins oxydée, au point que, lorsque l'on doit titrer  $15 \text{ cm}^3$  de permanganate, le surplus coloré de matière non oxydée est tel que le virage est voilé et le dosage impossible. Ainsi, les auteurs ont donné les proportions de l'excès qui sont au minimum de

$$\frac{20-12}{20} \text{ ou } 40 \%$$

étant donné qu'ils utilisent  $20 \text{ cm}^3$  de  $\text{KMnO}_4$  N/10 à la première addition.

b) Etant donné l'excès nécessaire, il est inévitable d'avoir une réduction secondaire du  $\text{KMnO}_4$  en pure perte. Cet excès devant être au minimum de 40 %, la quantité d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  étant suffisamment grande, il est probable que la réduction secondaire soit la même dans le dosage d'un extrait organique et dans le blanco, les autres conditions expérimentales étant les mêmes.

D'autre part, ces dernières conditions, qui sont précisément la durée et l'intensité de l'ébullition à la flamme vive, sont variables et difficilement réglables, si ce n'est par l'usage d'un bain-marie d'eau bouillante à  $100^\circ\text{C}$  et agitée mécaniquement. De plus, la présence du NaF, utilisé pour l'extraction, ne modifie aucunement les résultats.

## 2. Recherche des conditions expérimentales optimales.

Nous avons d'abord éprouvé un mode opératoire permettant d'éviter la réduction secondaire du permanganate par l'ébullition à la flamme vive. La façon de procéder est la suivante : mettre 5 cm<sup>3</sup> d'extrait NaF dans un erlenmeyer de 350 cm<sup>3</sup>, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de KMnO<sub>4</sub> N/10 (excès) et 2 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré; chauffer à la flamme vive jusqu'aux premiers bouillons (85°C), température à laquelle la réduction secondaire est nulle; ajouter 20 cm<sup>3</sup> d'acide oxalique N/10 et titrer à chaud par le KMnO<sub>4</sub> N/10.

Les résultats obtenus sont inférieurs à ceux du procédé WALKLEY et BLACK W. B. 1. Le carbone retrouvé est voisin de 50 %.

N°	Vb	V	V-Vb	% C	% C W. B. 1	C retrouvé
Blanco .....	8.4					
132 MHT .....		16	7.2	0.216	0.429	51 %
133 MHT .....		15.2	6.8	0.204	0.390	53 %

Le virage lors de ces titrations n'est pas net. Il subsiste dans la solution une coloration jaune-brun qui cache l'apparition de la teinte rose. Ceci montre avec évidence que l'oxydation de la matière humique est incomplète. Cette oxydation incomplète dépend de plusieurs facteurs que nous avons été amenés à corriger successivement.

Afin d'augmenter la durée de réaction et d'en stabiliser la température, nous avons utilisé le bain-marie d'eau à 95°C. Le mode opératoire est le suivant : mettre 5 cm<sup>3</sup> d'extrait NaF dans des erlenmeyers de 350 cm<sup>3</sup>, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de KMnO<sub>4</sub> N/10 (excès) et 2 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, diluer à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée, porter au bain-marie (95°C) pendant 0', 10' ou 20', ajouter 20 cm<sup>3</sup> d'acide oxalique N/10 et titrer par le KMnO<sub>4</sub> N/10 à chaud.

L'excès d'acide oxalique sur le permanganate ajouté, ainsi que l'excès, de loin plus important de ce permanganate sur la matière organique, a été respecté. Le blanco varie avec le temps de réaction : la réduction secondaire est plus ou moins intense. Le carbone retrouvé augmente toutefois avec ce même temps.

N°	Temps	Vb (blanco)	V (essai)	V-Vb	% C	% C (W. B. 1)	C retrouvé
Blanco	0'	8.4					
133 MHT			15.2	6.8	0.204	0.390	53 %
Blanco	10'	14.7					
133 MHT			23.4	8.7	0.261	0.390	66 %
Blanco	20'	18.3					
133 MHT			27.2	8.9	0.267	0.390	68 %

Dans cet essai, le dosage n'est pas encore net, l'oxydation est incomplète. Nous l'attribuons, entre autres, au fait que l'excès de  $\text{KMnO}_4$  ajouté est

$$\frac{10-8.9}{10} \text{ ou } 10 \%$$

au lieu de 40 % au minimum. La réduction du blanco est d'ailleurs fort intense, le rapport  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré/ $\text{KMnO}_4$  N/10 étant trop élevé (égal à 2/10).

Dans l'essai suivant, les conditions favorables resteront acquises. La t° du bain est élevée de 95°C à 100°C. Le rapport  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré/ $\text{KMnO}_4$  N/10 est abaissé à 1/10 par augmentation du dénominateur. La concentration globale en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reste la même, c'est-à-dire 4 %. L'excès de  $\text{KMnO}_4$  ajouté atteint maintenant 55 % et même 75 %. L'oxydation sera plus intense et, à la fois, la réduction secondaire moins élevée.

Ce procédé employé en série par A. WUYTACK <sup>(1)</sup>, est le suivant : mettre 5 cm<sup>3</sup> d'extrait dans un erlenmeyer de 350 cm<sup>3</sup>, ajouter 20 cm<sup>3</sup> de  $\text{KMnO}_4$  N/10 et 2 cm<sup>3</sup> de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, diluer à 50 cm<sup>3</sup>, porter au bain-marie à 100°C pendant 20', ajouter 25 cm<sup>3</sup> d'acide oxalique N/10 et titrer à chaud par le  $\text{KMnO}_4$  N/10.

Les résultats sont, cette fois, comparés à ceux de la méthode oxydymétrique V. N. A. au bichromate de potassium. Les blancs sont préparés suivant la nature de l'extrait : 5 cm<sup>3</sup> de NaF 1,5 % comme blanco MHT ou 5 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,25 % comme blanco MHP.

(1) WUYTACK A. : *Thèse 1952. Louvain (inédit).*

N°	Vb	V	V-Vb	% C	% C V. N. A.	Carbone retrouvé
Blanco MHT ..	8.6					
26 MHT .....		17.6	9	0.270	0.367	73 %
70 MHT .....		17.5	8.9	0.267	0.341	78 %
Blanco MHP ..	8.6					
33 MHP .....		13.2	4.6	0.172	0.206	83 %
1 MHP .....		12	3.4	0.127	0.162	78 %

Notons que les blancs MHT et MHP sont les mêmes, malgré la différence de pH. Le carbone retrouvé est de loin plus élevé, mais encore inférieur à 100 %. Le virage est plus net, mais une légère coloration jaune, surtout pour les MHT, le rend difficile.

Nous n'avons plus qu'un moyen pour intensifier l'oxydation, c'est d'augmenter la  $t^{\circ}$ . En effet, dans l'essai précédent, la température du bain étant 100°C, celle de la solution dans les erlenmeyers de 350 cm<sup>3</sup> est de 88°C.

Si l'on diminue la surface d'évaporation que présentent ces grands erlenmeyers, on élève la  $t^{\circ}$  de la solution. Dans ce but, nous avons utilisé des erlenmeyers de 100 cm<sup>3</sup> où la solution n'est pas diluée. Ceci présente l'avantage de permettre le traitement simultané d'un plus grand nombre d'extraits. La  $t^{\circ}$  de la solution monte alors à 95°C environ.

Par ailleurs, la solution n'ayant pas été diluée à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau, un seul cm<sup>3</sup> d'acide concentré a été ajouté, de façon à maintenir la même concentration de 4 %. Par contre, le rapport H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré/KMnO<sub>4</sub> N/10 ajouté est alors abaissé à 1/20, ce qui a pour effet de diminuer la perte de KMnO<sub>4</sub> par réduction sulfurique. Le mode opératoire se présente comme suit : mettre 5 cm<sup>3</sup> d'extrait dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>, ajouter 20 cm<sup>3</sup> de KMnO<sub>4</sub> N/10 et 1 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, porter au bain-marie (à 100°C) pendant 20', ajouter 20 cm<sup>3</sup> d'acide oxalique N/10, attendre la dissolution complète des oxydes de Mn, transvaser dans de grands erlenmeyers 350 cm<sup>3</sup>, laver à l'eau distillée et titrer à chaud par le KMnO<sub>4</sub> N/10.

Les résultats sont comparés à ceux de la méthode V. N. A.

N°	Vb	V	V-Vb	% C	% C V. N. A.	Carbone retrouvé
Blanco MHT ..	5.8					
9 MHT .....		18.3	12.5	0.371	0.353	105 %
Blanco MHP ..	5.8					
33 MHP .....		11.4	5.6	0.208	0.206	100 %
1 MHP .....		10.5	4.7	0.174	0.162	107 %
Blanco MHS ..	8.3					
72 MHS .....		15	6.7	0.248	0.250	100 %

Les blancs sont les suivants : 5 cm<sup>3</sup> NaF 1,5 % pour le blanco MHT, 5 cm<sup>3</sup> NaOH 0,25 % pour le blanco MHP et 5 cm<sup>3</sup> NaF 1,5 % contenant 8,5 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pour le blanco MHS.

Nous pouvons conclure de cet essai que les conditions expérimentales appliquées sur les fractions MHT, MHP et MHS sont celles qui permettent une oxydation complète, un virage net où la coloration jaunâtre a totalement disparu, et des résultats en concordance avec ceux de la méthode V. N. A.

Dans un dernier essai, la durée de réaction au bain-marie à 100°C a été portée à 35 minutes au lieu de 20, toutes les autres conditions expérimentales restant égales. Les résultats sont inchangés. Les blancs plus élevés manifestent une perte par réduction plus grande.

N°	C. D. L. 20'	C. D. L. 35'	V. N. A.
9 MHT .....	0.371 % C	0.345 % C	0.353 % C
33 MHP .....	0.208	0.222	0.206
1 MHP .....	0.174	0.170	0.162
72 MHS .....	0.248	0.255	0.250

L'augmentation à 35' de la durée de la réaction n'est donc pas nécessaire. Nous jugeons que 25 minutes seraient suffisantes dans la plupart des cas.

Dans le tableau III, nous reproduisons une série de dosages de MHP, MHS et MHT obtenus d'après la méthode C. D. L. sur des sols de l'Ituri. Les résultats donnés sont des moyennes de deux doubles. En admettant comme écart maximum 0,02 % C la repro-

ductibilité des doubles est de 98 %. Ce chiffre a été confirmé par les résultats de A. WUYTACK.

Par ailleurs, le tableau III permet de se rendre compte que l'équation  $MHP + MHS = MHT$  est généralement réalisée avec exactitude.

TABLEAU III

N° des échantillons (*)	Capacité de sorption (°)	Réaction du sol	Acidité d'échange	Carbone total	Matière organique totale	Matière humique du sol (°)				
						MHT	MHS	MHP	MHT	MHP
	Terre brute m.e./100 g	pH dans H <sub>2</sub> O	pH dans KCl	% C (°)	% C × 1,72	% C	% C	% C	MO	MHT
1	10.9	6.0	5.2	3.83	6.59	0.370	0.228	0.162	9.7	43.8
2	9.3	6.0	5.5	2.99	5.14	0.347	0.213	0.135	11.6	38.9
3	5.9	5.2	4.5	1.52	2.61	0.300	0.294	0.037	19.7	12.3
4	4.3	4.8	4.4	0.84	1.44	0.202	0.213	0.015	24.0	7.4
5	5.1	4.8	4.4	0.81	1.39	0.200	0.191	0.000	24.7	0.0
9	12.3	6.2	5.5	3.91	6.72	0.353	0.170	0.191	9.0	54.1
10	11.9	6.0	5.6	3.85	6.66	0.300	0.191	0.147	7.8	49.0
11	6.3	5.75	5.1	1.20	2.06	0.202	0.220	0.015	16.8	7.4
12	4.5	4.9	4.4	0.53	0.91	0.206	0.191	0.011	38.9	5.3
13	6.9	4.75	4.3	0.93	1.60	0.223	0.242	0.007	24.0	3.1
17	11.9	6.2	5.9	3.36	5.81	0.329	0.176	0.169	9.8	51.4
18	10.1	6.0	5.8	3.14	5.40	0.306	0.184	0.125	9.7	40.8
19	5.4	5.3	4.6	1.30	2.24	0.282	0.257	0.025	21.7	8.9
20	3.8	5.2	4.5	0.56	0.96	0.200	0.176	0.019	35.7	9.5
21	5.8	4.85	4.35	0.90	1.55	0.202	0.169	0.019	22.4	9.4
25	13.1	6.0	5.5	4.62	7.94	0.412	0.198	0.202	8.9	49.0
26	8.9	5.7	5.0	3.91	6.72	0.367	0.213	0.153	9.4	41.7
27	7.8	5.3	4.5	2.11	3.63	0.294	0.279	0.029	13.9	9.9
28	4.8	4.9	4.25	0.77	1.32	0.202	0.206	0.000	26.2	0.0
29	6.1	4.85	4.2	0.73	1.26	0.176	0.191	0.000	24.1	0.0
32	13.9	6.1	5.6	4.99	8.58	0.3587	0.169	0.198	7.2	55.2
33	12.8	6.0	5.7	4.22	7.26	0.353	0.184	0.206	8.4	58.4
34	7.3	5.1	4.4	1.60	2.75	0.370	0.300	0.066	23.1	17.8
35	4.9	4.95	4.25	0.77	1.32	0.205	0.198	0.007	26.6	3.4
36	7.1	4.8	4.0	0.97	1.67	0.241	0.213	0.015	24.8	6.2
39	14.7	5.8	5.05	5.09	8.75	0.402	0.184	0.220	7.9	54.7
40	14.1	5.85	5.2	4.16	7.16	0.388	0.176	0.213	9.3	54.9
41	10.3	5.5	4.85	2.17	3.73	0.330	0.257	0.132	15.2	40.0
42	4.7	5.2	4.45	0.78	1.34	0.200	0.213	0.000	25.6	0.0
43	7.5	4.5	4.2	0.87	1.50	0.182	0.184	0.000	20.9	0.0

(\*) Six profils de latosol avec cinq horizons pris respectivement à 3, 15, 30, 60 et 90 cm de profondeur.

(°) Méthode à l'acétate de NH<sub>4</sub>, pH7.

(°) Méthode de WALKLEY et BLACK.

(°) Méthode C. D. L.

### 3. La méthode C. D. L. <sup>(1)</sup>

#### a) *Mode opératoire :*

1) mettre dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup> d'extrait humique contenant un poids de C tel que le dosage ne demande pas plus de 12 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> N/10, c'est-à-dire 3,6 mg C. Dans le cas opposé, il est préférable de diluer dans des proportions connues l'extrait lui-même que de diminuer le volume de la prise;

2) ajouter 20 cm<sup>3</sup> de KMnO<sub>4</sub> N/10 (excès) et 1 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (dans le cas de la MHP et MHT); quant au dosage de la MHS, il faut ajouter x cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, de telle façon qu'en addition avec l'acide déjà présent dans les 5 cm<sup>3</sup> d'extrait, on ait le volume total de 1 cm<sup>3</sup> d'acide;

3) porter au bain-marie bouillant à 100°C et agiter mécaniquement; veiller à ce que l'eau dépasse légèrement le niveau de la solution dans les erlenmeyers; remplacer l'eau perdue par évaporation par de l'eau bouillante à 100°C;

4) retirer les erlenmeyers du bain, après 25 minutes, et y ajouter aussitôt 25 cm<sup>3</sup> d'acide oxalique N/10; attendre la dissolution complète des oxydes de Mn. Au besoin, chauffer un peu à la flamme;

5) laisser refroidir les erlenmeyers cinq minutes;

6) transvaser en retournant les petits erlenmeyers de 100 cm<sup>3</sup> dans ceux de 350 cm<sup>3</sup> et les y laisser s'égoutter;

7) laver les goulots l'un dans l'autre à l'eau distillée (20 cm<sup>3</sup> environ), puis rincer 2 fois avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau;

8) chauffer à 80°C avant le dosage et

9) titrer au KMnO<sub>4</sub> N/10.

Un blanco par série de dosages dans le bain-marie est nécessaire.

#### b) *Les principes généraux du dosage oxydimétrique par le permanganate de potassium.*

1) La teneur en carbone du volume d'extrait dosé ne peut être supérieure à 3,6 mg de C, de façon que la quantité de KMnO<sub>4</sub> N/10

---

<sup>(1)</sup> La nouvelle méthode est désignée sous les initiales C. D. L. (CHAMINADE, D'HOORE et LAUDELOUT) en vertu des nombreuses directives puisées dans les publications de ces auteurs.

consommée ne soit supérieure à 12 cm<sup>3</sup>. Sinon, d'une part il n'y a plus relation linéaire entre le % de matière organique et le volume de permanganate titré et, d'autre part, l'excès nécessaire de KMnO<sub>4</sub> N/10 ajouté sur la matière organique à doser tombe en dessous du minimum, c'est-à-dire

$$\frac{20-12}{20} = 40 \%$$

2) La réduction secondaire du KMnO<sub>4</sub> par l'acide sulfurique est inévitable. Cependant la plus faible perte par réduction secondaire est réalisable de la façon suivante :

a) l'excès de KMnO<sub>4</sub> N/10 ajouté sur la matière organique dosée ou autrement dit, le rapport

$$\frac{\text{KMnO}_4 \text{ N/10 ajouté} - \text{KMnO}_4 \text{ consommé}}{\text{KMnO}_4 \text{ N/10 ajouté}}$$

doit être 40 % au minimum;

b) la concentration en acide sulfurique par rapport au volume total de la solution en traitement doit être 4 %. Une concentration supérieure augmente l'intensité du phénomène secondaire;

c) le rapport volume H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré/volume KMnO<sub>4</sub> N/10 ajouté de 1/20 nous a donné le meilleur résultat;

d) la t° d'ébullition doit être la même dans tous les dosages et au cours de chacun d'eux. Elle est de 95°C dans des erlenmeyers de 100 cm<sup>3</sup> dans un bain-marie à 100°C;

e) la durée de réaction à la t° donnée doit être la même pour chaque dosage.

3) Il faut que les liquides soumis à la dernière titration soient limpides et incolores et donnent un virage net. Ceci n'est réalisé que si l'oxydation est complète; à cet effet, il faut :

a) un excès de KMnO<sub>4</sub> N/10 ajouté sur la matière organique supérieur ou au moins égal à 40 %;

b) une t° suffisamment élevée, d'où l'emploi d'erlenmeyers de petite dimension;

c) une durée de réaction suffisamment longue; 25 minutes suffiront à oxyder, à 95°C, de 0 à 3,6 mg de C d'une matière organique fort stable.

4) Les blancs doivent être appropriés aux fractions dosées. Le blanco MHT est effectué sur la solution extractive et floculante employée. Le blanco MHS, sur la solution extractive et floculante additionnée de 8,5 % de  $H_2SO_4$  concentré. Le blanco MHP, enfin, sera réalisé sur une solution de NaOH à 0,25 %.

On peut utiliser pour le dosage de la MHS, le blanco MHT, à condition de n'ajouter que le volume d'acide convenu moins celui apporté par la partie aliquote ( $5\text{ cm}^3$ ) de la fraction MHS.

5) Des résultats doivent être obtenus en double, de façon à s'assurer de leur reproductibilité absolue. Celle-ci dépend :

- a) de l'uniformité de la  $t^\circ$  du bain-marie;
- b) de la précision des pipetages et de la titration;
- c) du facteur F de calcul, qui doit être le plus petit possible, soit en augmentant P — ce qui n'est possible qu'en deçà de la limite  $3,6\text{ mg C}/5\text{ cm}^3$  d'extrait — soit en diluant la solution. L'emploi du  $KMnO_4$  N/10 semble très approprié.

## E. — CONCLUSIONS

L'extraction des matières humiques du sol n'a pas été suffisamment étudiée pour décider du choix et de la valeur définitive du corps extractif. Le procédé d'emploi du fluorure de sodium n'est pas au point. Une suggestion est faite quant à l'usage de fluorure d'ammonium.

La séparation des différentes fractions de la matière humique du sol est faite selon le principe traditionnel. La question de la dilution des extraits et de leur composition chimique doit être envisagée en fonction des méthodes d'extraction et de dosage choisies.

Le dosage des trois fractions — matières humiques totales, solubles et précipitables — peut être mené à bien par deux méthodes oxydymétriques, l'une au bichromate de potassium, l'autre au permanganate de potassium. Ces deux méthodes ont été mises au point.

Les résultats obtenus par les deux méthodes correspondent, à l'erreur expérimentale près, à ceux de deux procédés de combustion humide. Leur précision et leur reproductibilité élevée sont équivalentes. Elles permettent toutes deux de réaliser l'égalité en % C :  $MHP + MHS = MHT$ .

Toutefois, entre ces deux méthodes, nos préférences vont à la seconde, au permanganate de potassium, pour les raisons suivantes.

Elle est d'abord plus économique; ensuite, ses opérations sont plus simples et plus facilement contrôlables (teinte jaune due à une oxydation incomplète, virage clair et rapide); enfin, sa précision et la reproductibilité absolue de ses résultats sont plus aisées à obtenir.

#### ADDENDUM I

### LA COMBUSTION HUMIDE SUIVIE DE GAZ-VOLUMÉTRIE

Afin de se rendre compte de la valeur des méthodes essayées, une méthode rigoureuse de dosage du carbone a été réalisée. Après la production de gaz carbonique au cours de la combustion humide, la méthode de dosage qui a donné satisfaction a été la gaz-volumétrie dont la reproductibilité des résultats est grande.

#### 1. Principe de la méthode.

La solution de matière organique à doser subit la combustion humide par le mélange sulfochromique à l'ébullition. L'acide carbonique dégagé est entraîné, par un courant d'air purifié, à travers des dessiccateurs, dans une cellule de condensation placée à la  $t^{\circ}$  de  $-183^{\circ}\text{C}$ . Cette cellule après avoir été vidée de tout gaz à basse température ( $-183^{\circ}\text{C}$ ) est connectée à la température ambiante (le  $\text{CO}_2$  décondense alors) à une burette graduée en U à demi-pleine d'eau, mais non vidée d'air (ce qui serait impossible). Une dénivellation des niveaux se produit alors.

La règle de DALTON énonce ceci : « La pression d'un mélange de gaz à la même température est égale à la somme des pressions qu'aurait chaque gaz du mélange, s'il occupait à lui seul le volume du mélange ».

Soit d'une part, l'air de la burette de volume  $V_B$  à la pression atmosphérique  $P_a$ . Soit d'autre part le  $\text{CO}_2$  décondensé dans la cellule de volume  $V_C$  et y exerçant une pression  $P_C$ . Ces deux gaz étant à la température ambiante  $T$  constante, si nous relions les volumes  $V_B$  et  $V_C$  il y aura mélange des gaz, mélange qui occupera le volume  $V_B + V_C + \Delta V$  avec une pression  $P$  ( $\Delta V$  est positif ou négatif par rapport à  $V_B$ ).

Si l'air seul de la burette occupait ce volume  $V_B + V_C + \Delta V$ , sa pression serait

$$\frac{P_a V_B}{V_B + V_C + \Delta V}$$

De même, si le  $\text{CO}_2$  de la cellule occupait à lui seul ce volume  $V_B + V_C + \Delta V$ , sa pression serait

$$\frac{P_C V_C}{V_B + V_C + \Delta V}$$

D'où la pression du mélange sera

$$P = \frac{P_a V_B + P_C V_C}{V_B + V_C + \Delta V}$$

Mais si l'on fait  $P = P_a$ , le volume du mélange devient  $V_B + V_C + \Delta_a V$ ,  $\Delta_a V$  étant positif ou négatif par rapport à  $V_B$ .

$$P_a (V_B + V_C + \Delta_a V) = P (V_B + V_C + \Delta V)$$

D'où il résulte :

$$\begin{aligned} P_a (V_B + V_C + \Delta_a V) &= P_a V_B + P_C V_C \\ P_a V_B + P_a (V_C + \Delta_a V) &= P_a V_B + P_C V_C \\ P_a (V_C + \Delta_a V) &= P_C V_C \end{aligned}$$

Or selon la loi de BOYLE et MARIOTTE  $P_C V_C = P_a V_{\text{CO}_2}$ .

Le volume  $V_C$  de  $\text{CO}_2$  à la pression  $P_C$  inconnue sera le volume de  $\text{CO}_2$  recherché ou  $V_{\text{CO}_2}$  à la pression atmosphérique.

$$V_{\text{CO}_2} = V_C + \Delta_a V$$

Autre démonstration : le nombre de molécules d'air dans la burette de volume  $V_B$  est

$$n_a = \frac{P_a V_B}{Rt} \quad T = t^\circ \text{ ambiante}$$

Ce même nombre de molécules en communication avec le volume vide  $V_a$  occupera à la pression atmosphérique le volume  $V_B' + V_C$ .

$$n_a = \frac{P_a (V_C' + V_C)}{RT}$$

d'où  $V_C = V_B - V_B'$  ou  $V_B' = V_B - V_C$ .

Le mélange de ce même nombre de molécules d'air  $n_a$  et de  $n_{\text{CO}_2}$  molécules de gaz carbonique décondensé dans la cellule occupera à la pression atmosphérique le volume  $V_B'' + V_C$

$$n_a + n_{CO_2} = \frac{P_a (V_B'' + V_C)}{RT}$$

d'où

$$n_{CO_2} = \frac{P_a(V_B'' + V_C)}{RT} - \frac{P_a(V_B' + V_C)}{RT}$$

or

$$n_{CO_2} = \frac{P_a V_{CO_2}}{RT} \quad \text{Donc } V_{CO_2} = V_B'' - V_B'$$

Notons que la première formule est identique à la seconde puisque  $\Delta \alpha V = V_C'' - V_B'$ .

La teneur en carbone s'obtient par la formule suivante :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 = 1,9767 \text{ mg à } P_a \text{ et } t^0 = 0^\circ\text{C}$$

suivant  $V_t = V_0(1 + \alpha t)$  où  $\alpha = 0,003723$  pour le  $\text{CO}_2$ ;

un litre à  $0^\circ\text{C}$  ( $1 + 18 \times 0,003723$ ) = 1.086 litre à  $18^\circ\text{C}$ ;

d'où  $1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$  à  $P_a$  et  $t = 18^\circ\text{C}$ , pèse 1,8528 mg;

$$\text{Poids du } \text{CO}_2 \text{ dosé} = V_{CO_2} \times 1,8528 \text{ mg } \text{CO}_2 \text{ et}$$

$$\% \text{ carbone} = \frac{V_{CO_2} \times 1,8528 \times 0,3}{11 \times P}$$

où  $P$  est le poids de terre en g correspondant au volume d'extrait dosé.

## 2. Appareil et technique.

La purification de l'air se fait par passage successif dans des solutions de KOH, puis de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  concentrée.

La combustion se fait avec  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en cristaux +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, introduits par une boule à décanter dans l'erenmeyer de combustion. Celle-ci dure 1/2 heure, au-dessus d'une légère flamme.

L'oxydation est supposée complète, puisque une durée supérieure n'augmente pas les résultats.

Les gaz de combustion sont entraînés par le courant d'air pur au travers d'un déshydratant à l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré jusque dans la cellule préalablement purifiée puis plongée dans un Dewar contenant de l'air liquide ( $t^0 = -183^\circ\text{C}$ ). Un tube contenant de la baryte sera placé après la cellule de façon à se rendre compte si le  $\text{CO}_2$  est tota-

lement condensé. Sinon il faudra diminuer la vitesse d'aspiration des gaz ou remplacer la cellule qui serait de mauvaise construction (fig.1).

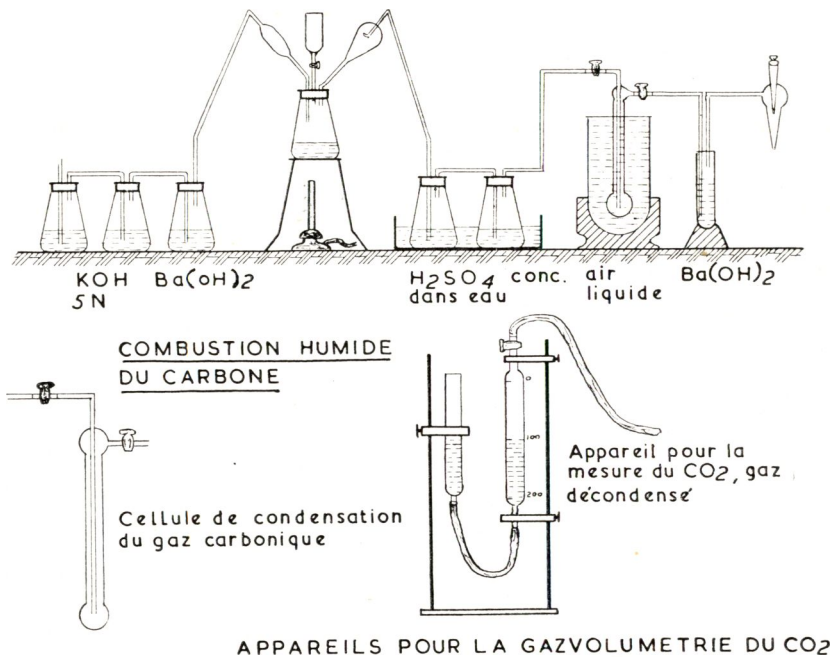


Fig. 1.

Le refroidissement brusque des molécules de CO<sub>2</sub> sortant du tube intérieur de la cellule et frappant la paroi froide de celle-ci provoque la condensation de ce gaz sous forme de neige carbonique.

A la fin de la combustion, la cellule est déconnectée de l'appareil et reliée à une pompe à vide. Elle ne contient plus alors que les cristaux de CO<sub>2</sub>. La cellule est alors connectée à la burette ramenée au repère 100 à pression atmosphérique. La cellule est ouverte puis retirée de l'air liquide. Le niveau de la burette après avoir monté, descendra ensuite sous l'action de la sublimation des cristaux de CO<sub>2</sub> jusqu'à équilibre entre la pression interne et la pression atmosphérique. Ce sera une dépression par rapport à cette dernière si le niveau indique X cm<sup>3</sup> inférieur à 100, ou une surpression dans le cas inverse.

Par déplacement du réservoir d'eau de la burette on établit une pression interne égale à la pression atmosphérique, ce qui est indiqué par le nivellement des deux niveaux d'eau. On fait alors la lecture et obtient V<sub>B</sub>''. Une mesure blanco avec une cellule sans CO<sub>2</sub> donnera la lecture de V<sub>B</sub>', d'où V<sub>CO<sub>2</sub></sub> = V<sub>B</sub>' - V<sub>B</sub>'.

Exemple de mesure  $V_B = 100$  (P. atm. et  $t^0 = 18^0\text{C}$ )

$V_{B'} = 72.5$  (idem)

$V_{B''} = 106.75$  (idem)

P = 4 g de terre

d'où  $V_{\text{CO}_2} = V_{B''} - V_{B'} = 106.75 - 72.5 = 34.25 \text{ cm}^3$  et

$$\% \text{ C} = \frac{34.25 \times 1.8528 \times 0,3}{4 \times 11} = 0,432 \% \text{ C}$$

## ADDENDUM II

### LA COMBUSTION HUMIDE SUIVIE DE GRAVIMÉTRIE

#### 1. Principe de la méthode.

Le gaz carbonique est produit par la même combustion humide décrite précédemment. Il est absorbé par la soude concentrée et précipité sous forme de carbonate par le chlorure de baryum. Le carbonate de baryum est recueilli, séché et pesé à l'abri du  $\text{CO}_2$  de l'air.

#### 2. Appareil et technique.

L'appareil, qui est pratiquement le même que celui représenté ci-dessous, est connecté en aval du robinet à la trompe à eau et purifié de  $\text{CO}_2$  présent. Il est ensuite relié aux barboteurs et ceux-ci à la trompe; 20  $\text{cm}^3$  d'extrait humique, 100  $\text{cm}^3$  de bichromate de K normal et 25  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sont déversés successivement dans l'erlenmeyer de combustion. On allume sous ce dernier une flamme douce et on prolonge l'ébullition pendant une 1/2 heure, en évitant l'entraînement de vapeurs blanches jusqu'aux barboteurs (fig. 2).

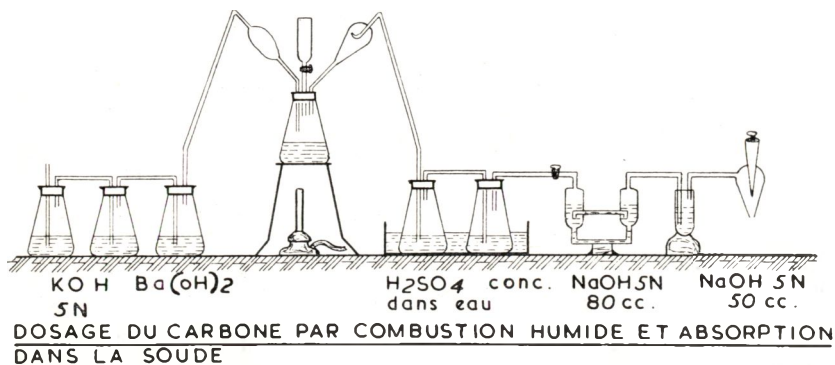


Fig. 2.

On déverse la soude carbonatée dans un erlenmeyer où l'on ajoute les eaux de lavage des barboteurs, ainsi que 5 cm<sup>3</sup> de BaCl<sub>2</sub> à 10 %. On bouche et laisse le précipité se rassembler pendant 1 heure. On emplit alors le filtre de verre fritté n° 4, préalablement pesé à sec, avec la suspension soude-carbonate de Ba, et on le ferme au moyen d'un bouchon surmonté d'un absorbeur de CO<sub>2</sub>. La filtration se fait par le vide.

Après lavage avec 10 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O distillée, on porte à l'étuve jusqu'à poids constant, on refroidit et on pèse.

Un blanco est nécessaire de façon à connaître le CO<sub>2</sub> préexistant dans la solution sodique employée. On sait que le rapport en poids  $C/BaCO_3 = CO_2/BaCO_3 \times C/CO_2 = 0,223 \times 0,273$ .

### SAMENVATTING.

#### Extractie, fractionnering en dosering van de humus van de grond

*Er werd nagegaan of humusextracten afkomstig van gronden uit Ituri nauwkeurig kunnen worden bepaald.*

*De extractie zelf kon niet voldoende worden bestudeerd, zodat het voorlopig onmogelijk is een gepaste methode voorop te zetten. De NaF-methode die we hebben toegepast geeft geen volledige voldoening en is heel zeker voor verbetering vatbaar.*

*De humusextracten werden volgens de meest in zwing zijnde methode in verschillende delen gesplitst. Het is echter gebleken dat bij de verdunding van de extracten rekening moet worden gehouden met het extractiemiddel en de ontledingmethode.*

*De bepaling van de drie verschillende delen — totale, oplosbare en neerslaanbare humus — kan langs twee verschillende wegen nauwkeurig worden uitgevoerd. In de eerste methode wordt kaliumbichromaat en in de tweede kaliumpermanganaat angewend. Beide werkwijzen werden nauwkeurig nagegaan en beschreven. De bekomen uitslagen zijn praktisch dezelfde voor de twee werkwijzen; ze stemmen bovendien goed overeen met de gegevens bekomen bij verbranding langs natte weg. Beide werkwijzen kunnen dus als gelijkwaardig worden aanzien. Hun grote nauwkeurigheid blijkt uit het feit dat ze toelaten volgende gelijkheid te verwezenlijken.*

$$C \% = MHT = MHP + MHS$$

*Nochtans gaat onze voorkeur naar de KMnO<sub>4</sub>-methode omdat deze laatste de goedkoopste is en zeer gemakkelijk uitvoerbaar. Met deze methode kunnen de bekomen uitslagen bovendien gemakkelijk worden gecontroleerd.*