Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 44 (1917)

Artikel: Étude agrologique sur plusieurs composés fertilisants ou anticryptogamiques employés en agriculture
Autor: Wilkoszewski, Bogumil de
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743226

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Siehe Rechtliche Hinweise.

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. Voir Informations légales.

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. See Legal notice.

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

ÉTUDE AGROLOGIQUE

SUR PLUSIEURS

COMPOSÉS FERTILISANTS OU ANTICRYPTOGAMIQUES

EMPLOYÉS EN AGRICULTURE

PAR

Bogumil de WILKOSZEWSKI
Ingénieur-chimiste

Introduction [1]

Les préoccupations des agronomes dirigées dans le sens d'augmenter la production de la terre arable, d'un côté, et d'autre part, de restreindre les dépenses pour sa culture au strict nécessaire, ont eu pour conséquence le développement d'une branche de la chimie : la chimie du sol.

Parmi les éléments constitutifs de la plante, il y en a qui prédominent, comme : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le silicium, le phosphore, le calcium, etc. ; d'autres qui s'y trouvent en doses très faibles, comme par exemple, le fer, le manganèse, le cuivre, etc.

Depuis Théodore de Saussure à Genève, Bousingault, Schlœsing en France et Liebig en Allemagne, une foule de chimistes et d'agronomes dans tous les pays se sont mis à la recherche des substances minérales ou organiques, qui peuvent fournir aux plantes la nutrition qui leur est nécessaire pour leurs synthèses. A part la fumure de la terre par le fumier de ferme, depuis longtemps connue comme améliorant la fertilité du sol,

[1]) Ce travail a été effectué sur le conseil et sous la direction de M. le prof. A. Monnier, dans le Laboratoire cantonal de Chimie agricole à Châtelaine, près Genève.

on a commencé à employer différents produits inorganiques et organiques, naturels et artificiels.

Le problème plus difficile, dont on s'occupe depuis plus d'un demi-siècle, et qui est encore aujourd'hui d'une actualité de grande importance, est celui du rôle que jouent dans la nutrition des plantes les éléments qui sont représentés dans les végétaux en doses minimes.

Déjà, les Romains connaissaient les bons effets du fer sur la végétation et se servaient en guise d'engrais de certaines terres riches en oxydes de fer, qui sont encore employées actuellement en Italie, sous le nom de « terra rossa ».

En 1840, Eusèbe Gris a remarqué que le sulfate de fer fait disparaître la chlorose; de plus cet auteur signale l'action anti-cryptogamique de ce sel, quoique, dit-il, moins efficace que le sulfate de cuivre.

En effet, l'état pathologique des plantes, connu sous le nom de chlorose, est le plus souvent provoqué par le manque de fer assimilable (1).

Quoiqu'il n'entre pas dans la composition de la chlorophylle, sa présence dans les solutions nutritives est néanmoins indispensable à sa formation. Aussi le fer n'entre-t-il dans la composition de la plante qu'en quantités très faibles.

MM. Déherain, Grandeau, Muntz et Girard, en étudiant l'influence des sels de fer sur le développement des végétaux, ont remarqué que leurs effets, s'ils ne sont pas nuisibles aux plantes, sont en tous cas peu marqués ou nuls.

Tandis que d'autres expérimentateurs, comme M. Griffith en Angleterre, et M. Margueritte-Delacharlonny en France, ont obtenu de fortes augmentations des récoltes sur des cultures diverses.

D'après les études, faites à Genève depuis plusieurs années par MM. les professeurs R. Chodat et A. Monnier et leurs collaborateurs, MM. Déléano et Léon Kuczynski, les effets de certains sels de fer étaient positifs; dans d'autres cas, ces effets étaient nuls ou négatifs.

Pour élucider cette question, non par hypothèses, mais autant

1) Voir la bibliographie à la fin du mémoire.

que possible expérimentablement du point de vue chimique, M. Léon Kuczynski, en collaboration avec le prof. A. Monnier, avant de faire une étude sur des cultures, a exécuté quelques essais agrologiques avec le ferrocyanure de potassium, le chlorure ferrique et le sulfate ferreux.

En versant une solution de ferrocyanure de potassium sur une couche de terre calcaire, il a remarqué que le ferrocyanure était oxydé en ferricyanure et ensuite retenu par la terre.

Quand il a opéré avec une solution de chlorure ferrique, le fer fut retenu totalement; la couche superficielle s'est colorée en rouge-brun, probablement par hydrate ferrique formé, la limite de la couche colorée se dessinant nettement. Tandis que dans les eaux de drainage. on a trouvé abondamment le chlorure de calcium.

Avec le sulfate ferreux, la couche superficielle de la terre s'est aussi colorée en rouge-brun, mais la ligne de démarcation n'a pas été nette.

Les essais que j'ai entrepris ne sont que la continuation de ceux faits par M. Kuczynski et font comprendre, comme nous le verrons plus loin, pourquoi avec le chlorure ferrique, la limite où le fer fut retenu était nette, tandis qu'avec le sulfate ferreux l'absorption n'était pas si brusque.

C'est que dans le premier cas, le seul phénomène d'hydrolyse suffit pour que le fer soit retenu sous forme d'hydrate ou, peut-être, sous forme d'un carbonate basique, après la double décomposition survenue entre le chlorure ferrique et le carbonate de chaux.

Dans le second cas, il y a deux phénomènes qui doivent intervenir : l'hydrolyse et l'oxydation, ce qui nécessite naturellement plus de temps, et le fer peut s'infiltrer plus profondément.

En ce qui concerne les mauvais effets produits sur les plantes, dans certains cas, par l'emploi des solutions de chlorure ferrique, il est certain que c'est le chlorure de calcium formé qui est très nuisible aux végétaux par ses propriétés caustiques.

En général, il ne faut jamais dépasser la quantité optima des sels de fer, qui est d'habitude très voisine de la quantité maxima utile; cette limite dépassée, le stimulant devient nuisible à la plante.

Tels sont les faits acquis par des études agrologiques et culturales sur les sels de fer.

En ce qui concerne l'emploi de manganèse dans l'agriculture, c'est au Congrès international de Berlin, en 1903, que M. Gabriel Bertrand a fait connaître les bons effets du manganèse comme agent fertilisateur du sol.

Des expériences de laboratoire, faites par Lœw, Aso, etc., sur les solutions nutritives ont déjà fait ressortir l'influence favorable du manganèse introduit dans les milieux de culture.

D'après les analyses de Leclerc, publiées en 1872, toutes les terres arables renferment une proportion notable de manganèse.

Mais, par des essais culturaux, M. G. Bertrand a constaté que l'addition même de quelque dose minime de ce métal, par exemple 1,6 gr. de Mn par mètre carré, sous forme de sulfate de manganèse, a produit des résultats très nets en faveur de l'emploi de ses sels. Ce qui signifie que le manganèse préexistant dans le sol est inaccessible ou peu utilisable aux plantes.

Depuis, on a fait beaucoup d'expériences sous la direction de M. Bertrand et, ailleurs, sur l'action favorable du manganèse sur le développement des bactéries et des cultures.

M. G. Bertrand le propose comme un engrais *catalytique,* en se basant sur le fait que la quantité de manganèse retrouvée dans les cendres des plantes n'est pas proportionnelle à la quantité de ce métal enfoui dans le milieu de culture.

Perotti, en 1906, a rangé le manganèse parmi les éléments les plus favorables aux cultures en pots, augmentant le poids des récoltes, et a remarqué le phénomène très intéressant que *la richesse des plantes en azote en a été sensiblement élevée.*

Ce phénomène peut jeter quelque lumière sur le problème capital pour lequel de grands efforts sont dirigés actuellement : le problème de fournir à la terre de l'azote sous une forme assimilable.

M. d'Ippolito a obtenu dernièrement des résultats remarquablement avantageux avec la luzerne et le froment, en employant le carbonate de manganèse. Il exprime l'opinion que le « manganèse permet une utilisation plus active des éléments fertilisants du sol. »

Skinner et Sullivan supposent que l'action du manganèse consiste, dans certains cas, en ce qu'il *facilite et accélère les oxydations,* en se basant sur les expériences de MM. Bertrand et Sazerac, d'après lesquelles le Mycoderma aceti de Pasteur oxydait plus rapidement l'alcool pour le transformer en acide acétique, dans un milieu additionné d'une petite quantité de manganèse, que dans le milieu exempt de ce métal.

D'autres expériences ont été encore faites par M. Bertrand sur l'hydroquinone, le pyrogallol, le paramidophénol et la résine de gaïac, dans lesquelles l'auteur a remarqué que les sels manganeux ont la propriété de fixer l'oxygène libre sur ces composés.

Quant à l'étude purement agrologique, je n'en connais qu'une sur l'absorbtion des sels de mangnèse par différents éléments constitutifs du sol, faite par M. Nottin, dans laquelle il a constaté que :

1° le sable silicieux n'a aucune action ;

2° le calcaire insolubilise le manganèse et le remplace en solution ;

3° l'humus ne joue aucun rôle dans la fixation du manganèse ;

4° une argile naturelle prise à l'état de terre glaise absorbe nettement le manganèse.

Ces expériences ont été faites dans des fioles dans lesquelles on a laissé une solution de sel de manganèse en contact avec différentes terres.

Or, l'étude que j'ai entreprise diffère essentiellement, car, dans mes essais de laboratoire, je me suis proposé, sur les conseils de M. le prof. A. Monnier, d'imiter autant que possible les traitements employés dans la pratique. J'ai fait tous mes essais dans des allonges en verre contenant une couche de terre — dont le dispositif détaillé est décrit plus bas — les solutions pouvant s'infiltrer, comme cela se passe dans la nature, à travers les granules de terre ; le liquide de drainage fut recueilli par un petit orifice pratiqué au fond du tube.

Les études sur les sels de cuivre ont été faites jusqu'à présent surtout sur leur rôle fongicide et anticryptogamique et sur les méthodes de préparation des bouillies cupriques.

La question la plus importante, depuis une vingtaine d'an-

nées et surtout maintenant à l'ordre du jour, est la fourniture de l'azote au règne végétal.

Les mines de salpêtre du Chili, d'où l'on retire la plus grande partie des engrais azotés, sous forme de nitrate, peuvent être épuisées dans un avenir pas très lointain ; le prix de cet engrais s'élève progressivement. Les préoccupations humaines se sont donc dirigées vers les procédés nouveaux, pouvant fournir aux plantes de l'azote provenant de la source inépuisable de l'air.

Les progrès accomplis dans le domaine de l'électrochimie ont permis d'arriver à fixer l'azote de l'air sous l'influence des décharges électriques (procédés de Birkeland et Eyde, Schönherr, Siemens et Halske, A. de Montlaur, Moscicki et prof. de Kowalski, prof. Ph.-A. et Ch.-E. Guye).

On est aussi arrivé à fixer l'azote par voie chimique (procédé de Franck et Caro), en utilisant industriellement la propriété déjà connue du carbure de calcium qui, à une température élevée, absorbe l'azote de l'air et se transforme en un autre composé chimique défini CN_2Ca, la cyanamide calcique.

La cyanamide occupe déjà une place importante dans les usages agricoles et, surtout depuis le commencement de la guerre actuelle, l'industrie de la cyanamide calcique a augmenté sa production, le trafic du salpêtre du Chili étant plus difficile et plus coûteux.

Dès qu'il fut possible de la fabriquer industriellement, plusieurs travaux furent exécutés sur son rôle comme engrais.

Wagner, Franck, Immendorf et autres l'ont étudiée en Allemagne au point de vue chimique et cultural ; les mêmes recherches ont été faites par Perotti, Ashby, etc.

Certains de ces auteurs ont vanté les bons effets du nouvel engrais ; d'autres, comme Immendorf, ont signalé la mauvaise influence de la cyanamide sur les végétaux, due probablement à la formation de la dicyandiamide, produit de polymérisation qui prend naissance quand on enfouit la cyanamide dans la terre ou quand on la laisse à l'air humide.

En effet, la présence de la dicyandiamide fut reconnue nocive à la végétation par MM. Muntz, Nottin, Brioux ; les bords des feuilles s'enroulent et deviennent comme grillées, les plantes

cessent de se développer, même en pleine végétation, se rabougrissent et parfois périssent.

En quoi donc consiste le bon effet que doit produire un engrais azoté ?

La plante puise le plus facilement l'azote sous forme de nitrates ou aussi sous forme de sels d'ammoniaque.

Il faut donc que les engrais azotés, pour être utiles, puissent facilement subir des transformations en ces deux composés susmentionnés.

MM. Muntz et Nottin ont étudié spécialement la nitrification de la cyanamide enfouie dans la terre, et ont constaté qu'elle se transforme facilement et, d'après M. Brioux, totalement en dérivés ammoniacaux et nitrés, à condition qu'elle soit en très faible dose dans la terre *vivante,* par exemple 150 kg. de cyanamide par hectare.

Si on en met des quantités fortes à la fois, la nitrification est ralentie et, même, on constate parfois une dénitrification ; on suppose que la cyanamide employée en forte dose paralyse, surtout au commencement, l'action des bactéries nitrifiantes ; il se peut aussi que la cyanamide elle-même joue le rôle de la substance dénitrifiante.

D'autres auteurs supposent qu'en cas d'excès de cyanamide, les fortes doses de dicyandiamide formées stérilisent la terre et tuent facilement les bactéries nitrifiantes.

M. Brioux a étudié spécialement les transformations que peut subir la cyanamide calcique ; en la laissant à l'air humide, elle absorbe le gaz carbonique de l'air, devient plus compacte et il y a une formation d'ammoniaque qui se dégage, mais la perte est toujours très faible ; la perte la plus forte qui ait été constatée était de 8,5 % en azote, la cyanamide restant exposée du 29 septembre 1908 au 16 mai 1909 sous un hangar fermé de trois côtés seulement.

Mais, en l'étalant en couche mince à l'air humide et surtout en contact avec la terre, l'altération est plus profonde et la déperdition d'azote sous forme d'ammoniaque peut s'élever, d'après les essais du Dr Wagner, jusqu'à 69 %.

Ajoutons toutefois que l'ammoniaque formée ne se perd pas par dégagement dans l'atmosphère, si la cyanamide se trouve

dans la terre, celle-ci retenant toute l'ammoniaque par son pouvoir absorbant.

Dans les essais sur la cyanamide calcique que j'ai entrepris, j'ai opéré non sur le produit tel quel, enfoui dans une terre, mais comme dans d'autres de mes essais, j'ai étudié les transformations subies par la cyanamide *en solution pendant son passage à travers une couche de terre.*

Dans mes expériences, j'ai constaté que la transformation en carbonate d'ammoniaque est beaucoup plus rapide et plus grande que ne le disent les auteurs sus-mentionnés.

Et, en outre, j'ai constaté que la transformation en sels ammoniacaux et la nitrification ne sont pas dues seulement à l'action des bactéries et des microorganismes, mais qu'elles sont d'ordre purement chimique, le sol jouant le rôle de catalyseur, accélérant l'hydrolyse et l'oxydation des composés chimiques.

Nous reviendrons encore sur cette question, en basant nos suppositions sur les expériences effectuées.

Vu l'importance du rôle que jouent dans la vie des plantes les substances comme les sels de fer, de manganèse, de cuivre et la cyanamide calcique, problème qui n'est pas encore définitivement résolu ; j'ai entrepris, sur les conseils du très regretté M. le prof. A. Monnier, et en collaboration avec lui, une étude agrologique.

Le but que nous nous sommes proposé était d'étudier le pouvoir absorbant de différentes terres et surtout de différents éléments constitutifs de la terre, tels que le sable, l'argile, l'humus, le calcaire.

Nous avons ensuite étudié les transformations que subissent les sels des métaux sus-mentionnés et la cyanamide, quand on filtre leurs solutions à travers des terres naturelles et artificielles.

Mode opératoire

Le mode opératoire que nous avons adopté et qui a eu pour but d'imiter et de réaliser autant que possible la pratique des traitements agricoles est le suivant :

Une allonge (un tube) en verre de 40 cm. de longueur et de

2 cm. de diamètre, effilée à l'un des bouts, et terminée par un orifice (voir fig. 1). Pour que la terre introduite dans l'allonge n'obstrue pas l'orifice, j'ai placé au fond un tampon en laine de verre ; au-dessus de ce dernier se trouve une couche de terre de l'épaisseur voulue.

Dans mon étude sur l'action des différents sels comme engrais, je n'ai eu en vue que leur action sur le développement des céréales, des légumineuses, des fleurs, et en général de toutes les plantes dont les racines ne pénètrent pas à plus de

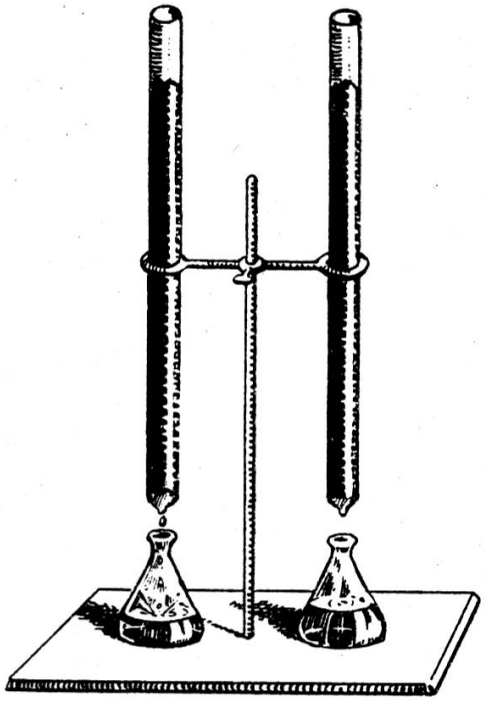

Fig. 1

30 cm. dans le sol, et ne se nourrissent par conséquent que des substances contenues dans cette couche.

J'ai arrosé cette terre avec les solutions, et par portions formant dans l'allonge une couche de liquide de 5 cm. d'épaisseur ; quand une de celles-ci était absorbée par la terre, j'ai versé la dose suivante.

Le liquide recueilli après l'infiltration à travers la terre occupait un volume moindre que celui de la solution versée, mais le volume de la solution retenue était déplacé par un volume égal d'eau distillée. De cette manière le liquide recueilli

occupait un volume égal à celui de la solution versée, ou à peu près le même, sur lequel j'ai exécuté les analyses.

Pour faire la comparaison entre le pouvoir absorbant de la terre sèche et le pouvoir absorbant de la terre préalablement saturée d'eau, nous avons fait certaines expériences sur cette dernière. Dans ce but j'ai versé d'abord, par exemple, 100 cc. d'eau distillée; puis l'écoulement de celle-ci terminé, et après avoir mesuré le liquide recueilli, j'ai versé sur la terre une solution à étudier.

Dans ce cas, j'ai recueilli sur 100 cc. de solution versée, un volume égal de liquide filtré, la solution ayant déplacé l'eau préalablement retenue. Pour remplacer ensuite la solution, j'ai vérsé un volume d'eau distillée égal à celui primitivement retenu. Le volume de solution recueillie dépasse cette fois le volume de solution versée, mais il lui correspond pour les calculs

J'ai opéré sur les terres naturelles : une terre silico-argileuse à 0,38 % et à 0,9 % de calcaire, et une terre provenant de la désagrégation des schistes ardoisiers, exempte de calcaire, connue sous le nom de « Terre d'Angers ».

J'ai décalcifié une partie de la terre silico-argileuse par traitement, plusieurs fois répété, avec de l'acide chlorhydrique en chauffant au bain-marie; je l'ai ensuite lavée avec de l'eau ordinaire jusqu'à ce que le liquide décanté ne soit plus acide et ne donne plus la réaction du chlore.

Puis la terre, séchée au bain de sable et pulvérisée à 1 $^1/_2$ mm. de diamètre, a servi aux expériences.

Pour la préparation des terres artificielles, j'ai utilisé du sable quartzeux de Fontainebleau, du kaolin pur, du carbonate de calcium pur, et de la terre de bruyère qui n'est constituée que de matières humiques et exempte de calcaire.

Expériences exécutées avec une solution de sulfate ferreux et avec une solution de sulfate ferrique

J'ai introduit dans un ballon et dissout 3,5 gr. de sel de Mohr dans un litre d'eau distillée, ce qui correspond à une teneur en fer égale à 0,5 gr. Fe par litre; dans un autre ballon, j'ai introduit et dissout 8,606 gr. d'alun de fer et d'ammonium

dans 1 litre d'eau distillée, ce qui correspond à 1 gr. de Fe par litre.

Dans chacun des essais qui sont inscrits dans les tables A et B, sauf le X, j'ai versé sur la terre 100 cc. de solution.

Modes d'analyse. — J'ai titré la solution fraîche de sel de Mohr par une solution $\frac{N}{10}$ de permanganate de potassium, pour vérifier son titre; j'ai ensuite, avec cette solution, dosé le fer bivalent dans les liquides filtrés à travers la terre.

Dans le groupe d'expériences A, où les quantités de fer trivalent étaient minimes, j'ai fait les dosages colorimétriquement avec le sulfocyanure de potassium en solution acidulée par l'acide sulfurique puriss. Les solutions obtenues furent comparées au point de vue de leur couleur aux solutions de même volume et dont la teneur en fer trivalent était connue.

Dans le groupe d'expériences B faites avec le sulfate ferrique, j'ai fait les dosages de fer trivalent par la méthode comparative au trichlorure de titane, que le prof. A. Monnier inventa et qui s'effectue de la manière suivante :

On prend 25 cc. d'une solution de sulfate ferrique de titre connu, on y ajoute 10 cc. d'acide chlorhydrique conc. et on chauffe jusqu'à environ 70 C. Ensuite on ajoute deux gouttes de bleu de méthylène.

En dirigeant un courant de gaz carbonique CO_2 dans la solution chaude, on titre avec une solution de trichlorure de titane, jusqu'à ce que le bleu de méthylène se décolore.

Sachant à combien de fer correspond *n* cc. de solution de titane, titrée par le même procédé, on peut doser le fer trivalent d'une solution dont la teneur est inconnue.

La réaction se passe d'après la formule :

$$Ti^{\cdots} + Fe^{\cdots} = Ti^{\cdots\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$$

Dans les expériences faites sur les solutions de fer, je n'ai pas employé de terres calcaires, car il est connu que le calcaire fait précipiter le fer, qui est tout de suite retenu dans la couche superficielle.

D'après les tables ci-dessous, on voit que dans le cas du sulfate ferreux, la terre d'Angers retient plus facilement le fer qu'une

TABLE A

des données expérimentales sur l'absorption du fer par la terre et sur les transformations qu'y subit une solution de sel de Mohr.

Les chiffres sont rapportés à 100 cc. de solution versée et qui contient 50 mgr. de Fer.

Terre employée N°	Poids de terre gr.	Epaisseur de la couche	Durée d'écoulement. Heures	N. de cc. de sol recueilli	Quantité de fer recueilli, en *mgr.* Fer bivalent	Fer trivalent	Fer total	Fe tot. (mgr.) absorbé par terre	% de fer absorbé
I	44	30	15	76	21	1,3	22,3	27,7	55 %
I bis	50	id.	14	70	22,4	1,25	23,6	26,3	53 %
II	96	id.	63	65	21,5	traces	21,5	28,5	57 %
III	66	20	3 ½	78	37,8	traces	37,9	12,1	24 %
IV	50	30	23	125	7,5	point	7,5	42.5	85 %
IV bis	id.	id.	19	128	9,8	0,6	10,4	39,6	79 %
V	93	id.	72	136	19,8	traces	19,8	30,2	60 %
VI	68	20	4	115	35	0,1	35,1	14,9	30 %

I et IV, terre d'Angers ; II et V, terre silico-argileuse décalcifiée ; III et VI, terre artificielle (sable 85 % et kaolin 15 %). Essais : I, II, III, ont été faits sur les terres sèches ; et IV, V, VI, sur les terres préalablement saturées d'eau.

Table B

des données expérimentales sur l'absorption de fer par la terre (sèche) pendant le passage à travers celle-ci, d'une solution de sulfate ferrique.

Les chiffres sont rapportés à 100 cc. de solution fraîche, à 100 mgr. de Fer.

N° de l'essai	Terre employée	Poids de terre gr.	Epaisseur de la couche	N. de cc. de sol. recueilli	Quant. exprimée en mgr. de fer recueilli	Quant. exprimée en mgr. de fer absorbé	% de fer absorbé
VII	Sable de Fontainebleau	100	30	78	91,4	8,6	8,6 %
VIII	(Sable 85 % et kaolin 15 %)	119	id.	70	76,5	23,5	23,5 %
IX	(Sable 85 % et humus 15 %)	80	id.	66	17	83	83 %
X*	(Sable 80 % et humus 20 %)	10	4	43	30,5	19,5	39 %
XI	Terre d'Angers	48	30	74	59,8	40.2	40,2 %
XII	Terre silico-argileuse décalcifiée	95	id.	64	1,8	98,2	98,2 %

* Remarque. — Dans l'expérience X les chiffres sont rapportés à 50 cc. de la solution versée sur la terre.

terre silico-argileuse; quand les terres sont préalablement saturées d'eau, cette différence est surtout manifeste; la terre d'Angers étant très poreuse, la seconde est plutôt compacte grâce à une teneur assez forte en argile.

Dans les expériences faites avec une solution de sulfate ferrique, c'est le contraire qui a lieu; le pouvoir de la terre silico-argileuse, absorbant le fer, est beaucoup plus fort que celui de la terre d'Angers.

D'après les analyses que j'ai faites, il résulte que le fer est retenu à l'état trivalent; il est donc d'abord oxydé pour être ensuite fixé; les oxydations sont alors plus faciles à se produire dans la terre d'Angers grâce à sa porosité que dans la terre silico-argileuse.

Dans le cas d'une solution de sulfate ferrique, ce n'est plus la porosité qui peut influencer l'élévation du pouvoir absorbant; mais le pouvoir absorbant de la terre peut être une fonction du temps que le liquide met pour traverser une couche de terre.

Il se peut, il est certain même, qu'il y a encore d'autres facteurs qui interviennent, par exemple, le pouvoir absorbant spécifique de l'argile naturelle dans le cas d'une solution du sulfate ferrique.

En tout cas, des analyses faites il faut conclure que ce n'est pas une fixation de sel de fer d'ordre physique qui se passe dans la terre: ce n'est pas une *adsorption,* mais une fixation ou *absorption,* de fer due aux transformations chimiques que les solutions de sulfate ferreux et ferrique subissent en traversant une couche de terre.

Dans tous les essais faits avec une solution de sulfate ferreux (table A), et après le passage de celle-ci à travers les différentes terres, j'ai placé ces dernières dans des capsules pour être traitées par l'acide sulfurique à 10 %.

Dans les solutions sulfuriques obtenues, j'ai cherché et dosé la quantité de fer à l'état ferreux et ferrique, et j'ai trouvé que le fer était presque totalement retenu par les terres sous forme du fer trivalent.

Il résulte donc que le sulfate ferreux en solution *est oxydé* pendant son passage à travers le sol, ce qui a déjà été signalé

par M. Léon Kuczynski dans ses essais sur le *ferrocyanure* de potassium qui était oxydé en *ferricyanure*.

J'insiste sur ce fait que la terre décalcifiée était stérile, car je l'ai d'abord traitée par un acide, ensuite je l'ai chauffée au bain de sable à une température de 260 C. et à l'étuve à 160 C. pour la dessécher complètement ; enfin, je l'ai gardée, avant de m'en servir, dans un flacon bien bouché, où ni bactéries ni spores ne pouvaient pénétrer.

Le phénomène d'oxydation rapide du sulfate ferreux en solution, qui se produit par contact intime avec la terre, n'est donc pas nécessairement dû à la présence des bactéries, *mais c'est un phénomène purement chimique, dans lequel la terre par sa constitution poreuse joue le rôle d'un catalysateur qui accélère l'oxydation.*

En outre, ce n'est pas le sulfate de fer qui est retenu par le sol, car l'ion SO_4 *se retrouve dans les eaux de drainage presque totalement.*

Donc le fer est retenu sous la forme d'une autre combinaison. Il est probable qu'il y a au sein de la terre des doubles décompositions avec les matières constitutives de la terre. Mais du fait que le liquide de drainage donnait une réaction acide, il résulterait plutôt que c'est le phénomène d'hydrolyse qui se produit dans la terre.

$$FeSo_4 + H_2O = FeO + H_2SO_4$$

L'expérience suivante est en faveur de cette supposition :

Dans certains cas, la laine de verre qui se trouvait au fond du tube fut colorée par un précipité rouge-brun, qui semblait être l'hydrate ferrique ($Fe_2(OH_6)$). J'ai lavé soigneusement cette laine de verre avec de l'eau distillée, et je l'ai traitée ensuite par l'acide chlorhydrique ; j'ai divisé la solution acide en deux portions ; dans l'une j'ai trouvé énormément de fer par le réactif : ferrocyanure de potassium, dans l'autre j'ai cherché l'ion SO_4'' par le chlorure de baryum, mais je n'en ai point trouvé.

Le fer est donc retenu dans la terre sous forme d'hydrate ferrique, ou peut-être sous la forme d'un sulfate ferrique basique ou d'un carbonate basique insolubles, ce qu'on décèle par l'apparition d'un précipité qui colore en jaune foncé une terre

artificielle composée de sable et de kaolin blancs, quand une solution de sel ferreux ou ferrique s'infiltre à travers elle.

Ainsi la terre joue aussi un rôle catalyseur accélérant le phénomène d'hydrolyse.

Le fer ferreux n'est probablement pas retenu par la terre tant qu'il n'est pas transformé en hydrate ferrique ou en un sel basique insoluble ; ceci résulte du fait que nous avons déjà mentionué, que dans la terre on ne trouve qu'en très faible quantité le fer absorbé à l'état ferreux ; mais on trouve sous forme de fer trivalent des quantités correspondant à peu près à celles du fer que la terre a retenu.

Peut-être que le fer ferreux trouvé n'est que mécaniquement *adsorbé;* il n'est pas fixé définitivement par la terre.

D'autre part le sulfate ferrique est plus facilement absorbé par la terre que le sulfate ferreux. Ce fait montre que le sel ferreux doit être d'abord oxydé, pour être ensuite fixé par le sol.

Cette hypothèse semble confirmée par le fait que la terre d'Angers étant très poreuse, l'air peut facilement y pénétrer et l'oxydation y est plus rapide ; c'est pourquoi, dans le cas du sulfate ferreux, la terre d'Angers possède le pouvoir absorbant le plus élevé.

Mais quand elle est sèche, l'hydrolyse ne se produit pas facilement, tandis que si la terre est préalablement saturée d'eau, l'équilibre est déplacé dans le sens de la décomposition du sel et l'absorption est plus forte.

Il résulte donc que pour que le fer soit retenu par la terre, il faut :

1° que le sel soluble soit hydrolysé et

2° qu'il soit à l'état trivalent.

Cela explique bien le pouvoir absorbant plus fort de la terre d'Angers que celui de la terre silico-argileuse dans le cas d'une solution de sulfate ferreux ; avec une solution de sulfate ferrique c'est le contraire qui a lieu : la terre silico-argileuse a un pouvoir absorbant beaucoup plus grand que celui de la terre d'Angers, *car le fer étant déjà à l'état trivalent, la porosité de la terre ne peut avoir dans ce cas qu'une action diminuant son pouvoir absorbant.*

D'après la table B, nous voyons que c'est la terre silico-

argileuse qui retient le plus de fer, puis vient l'humus qui jouit encore d'un pouvoir absorbant élevé. Le kaolin n'a pas des propriétés semblables à l'argile naturelle, son pouvoir absorbant étant beaucoup plus faible que celui de l'argile.

Le sable retient seulement 8,6/100 mgr. de fer; cette faible absorbtion vient probablement de la grande perméabilité du sable et de la grande vitesse avec laquelle la solution traverse une couche de sable.

Quand le pouvoir absorbant de la terre est très élevé, c'est la couche superficielle qui retient la plus grande partie du métal; dans d'autres cas, comme avec le sable ou sable-kaolin par exemple, l'absorption est à peu près uniforme dans toute la profondeur.

La terre silico-argileuse retient la majeure partie du fer dans la couche superficielle.

Ce phénomène explique les expériences culturales faites par M. le Prof. A. Monnier sur des Hortensias qui dans un terrain exempt de calcaire et de fer étaient roses; il sont devenus bleus après avoir reçu du fer par arrosage avec une solution de sels de fer.

Quelque temps après les fleurs ont commencé à redevenir roses, quoique la terre contint du fer.

Cela peut s'expliquer par mes expériences sus-citées; le fer n'existait qu'à la surface de la couche de terre et les racines qui se trouvaient plus profondément ne pouvaient pas s'en servir.

Après avoir reçu de nouveau une solution de fer, les Hortensias ont repris leur couleur bleue.

La conclusion à tirer de ses données est la suivante :

Lorsqu'il s'agit de céréales et en général lorsqu'il s'agit de plantes dont les racines puisent leur nourriture dans la couche superficielle de 10-20 cm. de profondeur, il est préférable de se servir de solutions de sulfate ferrique au lieu de sulfate ferreux, parce que le premier est plus vite retenu par la terre et le végétal peut par conséquent utiliser la totalité du fer qui lui est fourni.

Pour fertiliser le sol, on ne doit pas appliquer ce traitement en une seule fois, mais il faut arroser la terre, au moyen de cette

solution par petites doses et répéter l'application de temps en temps, comme d'ailleurs cela a été déjà prouvé par des expériences culturales.

Pour les plantes dont les racines pénètrent plus bas dans la terre, il vaut mieux se servir de la solution de sulfate ferreux, car elle atteint les couches beaucoup plus profondes du sol.

Expériences exécutées avec une solution de sulfate de manganèse

J'ai préparé deux solutions de sulfate de manganèse ; l'une contenait 0,405 gr. de $MnSO_4$ 4 aq. cristallisé puriss. par litre, ce qui correspond à 0,1 gr. de manganèse métallique par litre.

La concentration de la seconde était dix fois plus forte, c'est-à-dire contenait 4,05 gr. de $MnSO_4$ 4 aq. par litre, ce qui correspond à 1 gr. de manganèse par litre de solution.

J'ai filtré la première solution à travers du sable de Fontainebleau seul, et à travers deux terres artificielles de la composition suivante : l'une contenait 85 % de sable et 15 % de kaolin, l'autre était composée de 85 % de sable, 10 % de kaolin et 5 % de $CaCO_3$ chimiquement pur.

La solution, après avoir traversé le sable en un temps très court, c'est-à-dire environ une heure, s'est écoulée dans un petit flacon Erlenmaeyer. Le liquide, limpide et incolore, ne contenait que 2,08 mgr. de manganèse sur 10 mgr. de ce métal contenu dans 100 cc. de la solution versée sur la terre. Le sable s'est légèrement coloré en brun par l'hydrate manganique qui y a été formé et retenu.

La laine de verre était aussi colorée en brun ; je l'ai enlevée, lavée avec de l'eau distillée, puis traitée par l'acide chlorhydrique ; il y eut un dégagement de chlore, mais la solution acide obtenue ne contenait point d'ion SO_4.

Quand la solution de sulfate de manganèse fut filtrée à travers les terres artificielles sus-mentionnées, le liquide de drainage était limpide, mais légèrement coloré en jaune. Celui qui a traversé la terre (sable-kaolin) a donné une réaction très nette des nitrites.

Dans tous ces cas, les terres n'ont point abandonné de fer.

La seconde solution, dix fois plus concentrée que la première, fut filtrée :

1° à travers une terre silico-argileuse décalcifiée ;

2° à travers la même terre additionnée de 1 % $CaCO_3$, et

3° à travers la même terre contenant 5 % de calcaire.

A chacune de ces terres j'ai ajouté 30 % de sable pour les rendre plus perméables au liquide.

La solution qui a traversé la terre décalcifiée, était limpide et d'une couleur jaune intense. Dans tous mes essais avec les terres exemptes de calcaire, le liquide de drainage était plus ou moins fortement coloré en jaune, ce qui n'était pas le cas avec les terres contenant le calcaire.

Ce fait s'explique facilement, les matières humiques n'étant solubles qu'en l'absence de calcaire, mais la présence de ce dernier élément suffit à les insolubiliser et à empêcher l'eau d'en enlever au sol.

Dans la table qui suit, je donne les résultats obtenus avec ces solutions de manganèse.

Mode d'analyse. — Pour la recherche et le dosage quantitatif du manganèse, j'ai employé une méthode colorimétrique comparative, basée sur la propriété du tétraoxyde de bismuth qui en solution d'acide nitrique $^1/_2$ concentré transforme le manganèse contenu dans ses composés en dérivés d'acide permanganique. Comme échelle, j'ai employé les solutions d'acide permanganique préparées de la même manière à partir d'un volume de solution de sulfate manganeux, dont la teneur en Mn était connue.

Pour vérifier la justesse de ce procédé, j'ai toujours comparé mon échelle à celle préparée avec le permanganate de potassium.

Pour ce genre d'étude la précision de la méthode était plus que suffisante.

Par les expériences citées dans la table C, nous voyons que le pouvoir absorbant de manganèse par les différents éléments constitutifs de la terre arable est conforme aux résultats déjà signalés par M. Nottin dans son exposé sur l'étude agrologique des sels de manganèse ; sauf dans le cas du sable, j'ai aussi

TABLE C

des données expérimentales sur l'absorption de manganèse par la terre sèche pendant le passage au travers de celle-ci d'une solution de sulfate de manganèse.

	N° de l'esai	Terre employée	Poids de terre gr.	Epaisseur de la couche	Quant. exprimée en mgr. de Mn recueilli	Quant. exprimée en mgr. de Mn absorbé	% de Mn absorbé
Terres arrosées avec 100 cc. de sol contenant 0,01 gr. de *Mn.*	I	Sable de Fontainebleau	160	30	2,08	7,92	79,2 %
	II	Sable 85 % et kaolin 15 %	132	id.	1,1	8,9	89 %
	III	Sable 75 %, kaolin 10 % et calcaire 5 %	135	id.	0,84	9,16	91,6 %
Terres arrosées avec 100 cc. de sol contenant 0,1 gr. de *Mn.*	IV	Terre silico-argileuse décalcifiée 70 % et sable 30 %	125	30	8,—	92,—	92 %
	V	La même terre à 1 % calcaire	100	id.	1,6	98,4	98,4 %
	VI	La même terre à 5 % calcaire	100	id.	1,1	98,9	98,9 %

Répartition suivant les profondeurs du *Mn* absorbé :	Couche supérieure épaisseur : 10 cm.	Couche moyenne épaisseur : 10 cm.	Couche inférieure épaisseur : 10 cm.
	IV-44 % VI-67 %	IV-28 % VI-27 %	IV-20 % VI-4 %

obtenu une absorption assez notable, contrairement aux résultats cités par M. Nottin.

Le manganèse retenu dans le sable ainsi que dans toutes les autres terres était sous formes dérivées d'oxydes manganiques ; car en traitant ces terres par l'acide chlorhydrique, il y avait toujours un dégagement de chlore que je décelais par la coloration bleue d'une solution de diphénylamine.

Dans les autres essais on voit que le kaolin, l'argile et le calcaire élèvent le pouvoir absorbant de la terre. Le pouvoir absorbant du calcaire surtout est marqué par la répartition du manganèse suivant la profondeur de la couche de terre (voir expérience VI, table C).

Dans la couche superficielle, d'une épaisseur de 10 cm., 67 % du manganèse furent retenus, tandis que dans la couche plus profonde, avoisinant la première, et d'une épaisseur identique de 10 cm., il y avait le 27 % du manganèse ; dans la couche la plus profonde, il n'y avait que 4 % de manganèse retenu.

J'ai fait ces déterminations de la manière suivante :

La terre sortie de l'allonge a été divisée en trois parties égales aux couches de 10 cm. d'épaisseur chacune. Au milieu de chacune de ces trois portions provenant des différentes profondeurs, j'ai prélevé un échantillon pesant 10 gr. Je l'ai traité par 20 cm^3 d'acide nitrique dilué à moitié, j'ai filtré et ajouté du tétraoxyde de bismuth à la solution.

En traitant de cette manière les échantillons de terre provenant de différentes profondeurs de la couche de terre, j'ai pu déterminer, d'après la concentration de permanganate formé, quelle est la relation entre les quantités de manganèse retenues dans diverses profondeurs.

Dans une terre silico-argileuse, exempte de calcaire, l'absorption par les différentes couches de terres n'oscille pas dans des limites aussi éloignées que dans le cas de la même terre contenant du calcaire.

Par exemple, la terre silico-argileuse exempte de calcaire a retenu 44 % de manganèse dans la couche de surface épaisse de 10 cm. ; la couche suivante de même épaisseur en a retenu 28 %, et la couche la plus profonde, également de même épaisseur a retenu 20 % de manganèse.

Comme nous voyons, le manganèse est moins brusquement précipité que le fer dans les terres silico-argileuses et calcaires. Mais ce qu'il y a d'intéressant à remarquer, c'est que les quantités de manganèse et de fer retenues par le sable seul de Fontainebleau sont presque égales.

La solution filtrée à travers la terre était appauvrie en manganèse, mais l'ion SO_4 n'était qu'en faible dose retenu dans la terre ; le liquide d'écoulement donnait une réaction acide (et rougissait le papier de tournesol).

Par le fait d'hydrolyse et d'oxydation accélérées au sein de la terre, les sels de manganèse peuvent jouer un grand rôle dans la vie des plantes en fournissant de l'oxygène naissant qui peut intervenir dans certaines oxydations qui sont plus difficiles à achever. Ce que nous montre la réaction :

$$R''Mn + H_2O = R''H_2 + MnO$$

c'est-à-dire un hydrate correspondant, qui est tout de suite oxydé en un hydrate manganique ; ce dernier au contact d'un acide donne de l'oxygène naissant d'après la réaction :

$$R''H_2 + MnO_2 = R''Mn + H_2O + O \text{ (naissant)}.$$

On peut ainsi expliquer les essais culturaux qui prouvent qu'une quantité très faible de manganèse peut avoir de l'influence sur l'augmentation des récoltes, car d'après ces réactions et la facilité avec laquelle se passent l'hydrolyse et l'oxydation dans le sol, un poids limité de manganèse peut oxyder une quantité illimitée de corps oxydables.

Expériences exécutées avec une solution de sulfate de cuivre ($CuSO_4$)

J'ai pesé 2,5 gr. du $CuSO_4$ anhydre et puriss., et après l'avoir introduit dans un ballon jaugé d'un litre, j'y ai ajouté de l'eau distillée. Après dissolution du sel, la solution contenait 1 gr. de Cu dans un volume d'un litre.

J'ai fait la plupart des essais sur des couches de terre d'une épaisseur de 30 cm., mais dans certains cas où le pouvoir absor-

bant des terres était assez fort, j'ai pris une couche moins épaisse.

Le sable de Fontainebleau n'a presque pas le pouvoir d'absorber le cuivre ; l'absorption constatée au début n'est en réalité qu'une *adsorption*, car par lavage avec de l'eau distillée, le cuivre est retrouvé dans le liquide de drainage.

Une terre artificielle (sable kaolin) également retient d'abord le cuivre, mais une partie de ce cuivre retenu est ensuite enlevée par le lavage à l'eau distillée. La même chose se passe avec une terre naturelle silico-argileuse décalcifiée, mais la quantité de cuivre qui peut être enlevée à la terre, est beaucoup plus faible que dans les deux cas précédents.

Dans une terre calcaire naturelle l'absorption de cuivre est nette ; comme montre l'essais IX de la table D, la couche dans laquelle le cuivre est retenu, ne dépasse pas 2 cm. en profondeur. A la surface on voit une couche de subtance verte qui est probablement du carbonate de cuivre hydraté, et dans le liquide de drainage on trouve le sulfate de calcium.

$$CuSO_4 + CaCO_3 + (H_2O)n = CaSO_4 + CuCO_3 \,.\, n(H_2O)\ .$$

D'après les résultats obtenus on voit que c'est l'humus, le calcaire et l'argile qui possèdent un grand pouvoir absorbant ; celui du kaolin est déjà plus faible et le sable ne retient point de cuivre.

Le calcaire retient le plus fortement le fer, puis vient le manganèse et enfin le cuivre.

Aussi une terre silico-argileuse exempte de calcaire a pour le fer un pouvoir absorbant plus fort que pour le manganèse, et il est encore plus faible pour le cuivre, car on peut y retrouver le cuivre retenu plus profondément que le manganèse et le fer.

Mode d'analyse. — Pour le dosage du cuivre contenu dans les liquides de drainage, j'ai employé une méthode colorimétrique, basée sur la propriété qu'ont des solutions ammoniacales de sels de cuivre.

J'ai préparé une échelle constituée par une série d'éprouvettes qui contenaient un volume de 20 cc. de solution de sulfate de cuivre, correspondant à 5 °/₀, 10 °/₀, 15 °/₀, 20 °/₀, etc. de cuivre (Cu) rapporté à la teneur en *Cu* de la solution primi-

TABLE D

des données expérimentales sur l'absorption de cuivre d'une solution de $CuSO_4$ (contenant 1 gr. de Cu par litre) par différentes terres

N° de l'essai	Terre employée	N. de cc. versé	Poids de terre gr.	Epaisseur de la couche	Qtés exprimées en mgr. de Cu recueilli	Qtés exprimées en mgr. de Cu absorbé	% de Cu absorbé	Remarques
I	Sable de Fontainebleau	100	110	30	85	15	15 %	Cu est absorbé
II	Sable 85 % et kaolin 15 %	50	43	10	35	15	30 %	Cu est absorbé en partie
III	Sable 95 % et $CaCO_3$ 5 %	100	50	10	50	50	50 %	
IV	Sable 90 % et humus 10 %	100	95	30	4	96	96 %	
V	Humus seul ds une éprouvette	20	2	—	traces	100	100 %	
VI	Terre silico arg. 70 % et Sable 30 %	100	125	30	point	100	100 %	
VII	» »	50	10	3	10	40	80 %	
VIII	Id. 95 % et $CaCO_3$ 5 %	100	120	30	point	100	100 %	
IX	» »	100	50	15	point	100	100 %	Cu est retenu totalement dans la couche superficielle = 2 cm.

tive. Chacune de ces solutions était ensuite additionnée de 10 cc. d'ammoniaque.

D'après la couleur bleue des solutions types, j'ai pu reconnaître la teneur en cuivre des solutions filtrées de même volume et additionnées de la même quantité d'ammoniaque.

Ce procédé ne serait pas suffisant pour déterminer exactement la quantité de cuivre contenu dans une solution, mais il est suffisamment précis pour donner une idée des proportions, dans lesquelles varient les pouvoirs absorbants des différentes terres.

Les résultats obtenus sont exposés dans la table D.

(A suivre.)