

Étude agrologique sur plusieurs composés fertilisants ou anticryptogamiques employés en agriculture [suite et fin]

Autor(en): **Wilkoszewski, Bogumil de**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **44 (1917)**

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743233>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÉTUDE AGROLOGIQUE
SUR PLUSIEURS
COMPOSÉS FERTILISANTS OU ANTICRYPTOGAMIQUES
EMPLOYÉS EN AGRICULTURE

PAR

Bogumil de WILKOSZEWSKI

Privat-docent à l'Université de Genève

(Suite et fin ¹)

POUVOIR ABSORBANT DE DIFFÉRENTES TERRES A L'ÉGARD
DE LA CYNAMIDE CALCIQUE

L'application de la cyanamide calcique dans la pratique agricole a devant elle un grand avenir, aussi longtemps qu'on ne trouvera un autre moyen plus économique de fixation de l'azote atmosphérique.

On a fait beaucoup d'objections sur sa valeur fertilisante, à cause des transformations profondes qu'elle subit, lorsqu'elle est exposée à l'air humide ou enfouie dans le sol.

L'action fertilisante de la cyanamide ne vient pas d'elle-même, mais est due aux produits ammoniacaux et nitrés qui en dérivent.

En effet, dans le premier stade de sa transformation, on obtient un produit de polymérisation, le dicyandiamide, que la majorité des auteurs (Wagner, Immendorf, Muntz, Nottin, Brioux et autres, sauf Ulpiani) ont reconnu comme nocive pour les végétaux ; cette opinion est basée sur les résultats négatifs qui ont été obtenus dans certains cas sur les diverses cultures.

¹) Voir *Archives*, t. XLIV, p. 165.

Néanmoins, ces auteurs ont constaté dans d'autres cas les bons effets de la cyanamide sur les plantes comme le sarrasin, le froment, la luzerne, etc., équivalents à ceux de sulfate d'ammoniaque.

La diversité des résultats obtenus avec la cyanamide et les divergences d'opinions qui en résultent, proviennent du mode opératoire et de la qualité de la cyanamide calcique employée.

Il est reconnu aujourd'hui qu'on doit employer la cyanamide fraîche ou conservée dans un endroit parfaitement sec ; autrement la cyanamide subit la transformation en dicyandiamide, et dans ce dernier cas une quantité notable de cette substance introduite dans la terre est défavorable au développement de la plante ; les bactéries seraient-elles empoisonnées ou capables de transformer à la longue cette substance nocive en produits ammoniacaux et nitrés ? La question reste encore à résoudre.

Pour la même raison la cyanamide ne doit pas être employée en trop fortes doses, et il est préférable de l'enfouir dans le sol une dizaine de jours avant les semailles.

Tels sont les faits déjà acquis ; je me suis donc proposé d'étudier le pouvoir absorbant de certaines terres à l'égard d'une solution de cyanamide de calcium.

Au cours de mes essais, faits sur une terre stérilisée, j'ai constaté, dans les eaux de drainage, la présence de nitrites et d'ammonium.

Comme la nitrification de la cyanamide ainsi que son ammonification sont considérées jusqu'à présent comme un phénomène dû seulement à l'action des ferments ou des bactéries du sol, j'ai entrepris des recherches sur la nitrification et l'ammonification de la cyanamide pour élucider cette question.

J'ai fait les essais avec deux solutions de cyanamide calcique de différentes concentrations.

Pour préparer la première solution, j'ai pesé 2,5 gr. de cyanamide calcique brute, telle qu'on la livre au commerce, mais d'une bonne qualité. Je l'ai introduite dans un verre Philipps et j'y ai ajouté d'un seul coup 500 c.c. d'eau froide distillée.

J'ai dû opérer de cette façon, pour que la chaux vive qui pouvait s'y trouver n'élève pas la température, ce qui aurait eu

pour conséquence une décomposition ou une transformation de la cyanamide calcique.

Après avoir laissé reposer le mélange pendant deux heures, pour que la cyanamide puisse totalement être dissoute, je l'ai filtré; la solution a été ensuite introduite dans un ballon jaugé et additionnée d'eau distillée jusqu'au volume d'un litre.

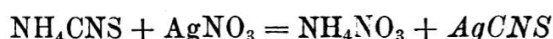
Pour préparer la solution de cyanamide de calcium d'une concentration plus forte, j'ai pesé 10 gr. de la même cyanamide calcique et j'ai opéré comme dans le cas précédent.

Bien que la cyanamide employée ait été quatre fois plus grande que dans le premier cas, la concentration de la solution n'a pas augmenté proportionnellement.

Dans la détermination de la teneur des solutions en azote cyanamidique, je me suis servi de la méthode proposée par Caro, mais sans addition d'ammoniaque.

Ces analyses ont exigé la préparation d'une solution de sulfocyanure d'ammonium titrée; pour déterminer le titre de cette solution, je me suis servi d'une solution de nitrate d'argent, dont la teneur en argent était exactement connue. Ayant pris un petit bloc d'argent chimiquement pur, j'en ai fait une solution de 200 c.c. contenant 0,8964 d'Ag.

20 c.c. de cette solution furent ensuite titrés par une solution de sulfocyanure d'ammonium dont le titre était à déterminer.

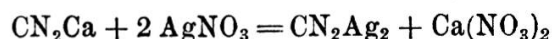


Le sulfocyanure d'argent se dépose sous forme d'un précipité blanc volumineux; pour déceler la fin de réaction j'ai employé le sulfate ferrique comme indicateur.

Le titre de la solution de sulfocyanure d'ammonium était un peu plus fort que celui d'une solution déci-normale.

Le dosage de la cyanamide a été exécuté de la façon suivante :

A la solution de cyanamide calcique fraîche où filtrée à travers une terre, j'ai ajouté un léger excès de solution de nitrate d'argent; la cyanamide s'est alors précipitée sous forme de cyanamide d'argent jaune clair, d'après la réaction :



Le précipité est d'habitude brunâtre, dû, comme le dit Ulpiani, à la formation de l'acétylure d'argent brun foncé. La présence de l'acétylure était surtout caractérisée dans la solution fraîche, tandis que les solutions filtrées à travers les terres ne donnaient plus lieu à la formation de cet acétylure d'argent, ou alors sa quantité était beaucoup plus faible que dans la solution fraîche.

J'ai séparé le précipité de la cyanamide d'argent par filtration et j'ai lavé avec de l'eau distillée froide jusqu'à ce que la liqueur ne donne plus de réaction d'Ag.

J'ai ensuite dissous le précipité, en le traitant sur le filtre par l'acide nitrique chaud, puis bien lavé le filtre avec de l'eau distillée.

L'argent contenu dans cette solution fut titré par la solution de sulfocyanure d'ammonium à teneur connue; la quantité d'argent déterminée de cette façon correspondait précisément à la quantité d'azote cyanamidique contenue dans la solution de cyanamide calcique.

Chaque atome d'argent, précipité par le sulfocyanure, correspond à un atome d'azote cyanamidique; donc chaque centimètre cube de la solution de sulfocyanure, correspond à 0,013 gr. d'Ag., correspondant à

$$0,013 \times \frac{14}{107,7} = 0,0017 \text{ gr.}$$

d'azote cyanamidique.

J'ai fait de la même façon toutes les déterminations d'azote cyanamidique contenu soit dans les solutions fraîches, soit dans les solutions filtrées à travers les différentes terres.

Pour déceler la présence d'ammonium, j'ai employé le réactif de Nessler. Toutefois, je dois faire remarquer que, d'après les expériences faites, j'ai constaté que *le réactif de Nessler ne donne le précipité rouge caractéristique avec l'ion d'ammonium, qu'en absence de la cyanamide calcique.* En présence de la cyanamide, il se forme un précipité jaune-verdâtre se transformant presque aussitôt en un précipité gris foncé, qui est probablement le mercure métallique; il se produit par conséquent une réduction du sel de mercure.

Le dosage de l'ammonium a été fait en le déplaçant par la soude caustique et par distillation, les vapeurs étant absorbées par une solution d'acide sulfurique $\frac{N}{10}$.

Les recherches qualitatives ainsi que les dosages des nitrites ont été faits colorimétriquement, au moyen des réactifs suivants :

1° (acide sulfanilique et α -naphtylamine) en solution acétique, qui en présence des nitrites donne une matière colorante rouge pourpre ;

2° (acide salicylique et benzidine) en solution alcoolique, qui ajoutée à une solution contenant des nitrites donne une matière colorante jaune ; le procédé n'est bon que pour les recherches qualitatives ;

3° acide phénique (3 gr.) dissout dans 100 c.c. d'acide acétique glacial ; en présence des nitrites il se forme de l'acide picrique, qui par sa coloration jaune est très commode pour les dosages colorimétriques. Ce procédé est beaucoup moins sensible que celui à l'acide sulfanilique et α -naphtylamine ;

4° l'iodure de potassium amidonné pour déceler la présence des nitrites ;

5° la brucine pour déceler la présence des nitrates et des nitrites ;

6° enfin pour la détermination quantitative des nitrites et des nitrates pris ensemble, je me suis servi de la réaction reposant sur le même principe de la formation d'acide picrique, mentionné plus haut, et qui consiste à traiter le résidu sec contenant les nitrites ou nitrates par une solution d'acide phénique dans l'acide sulfurique concentré. On obtient une coloration jaune due à la présence d'acide picrique formé.

Les dosages des nitrites et des nitrates ont été faits par la comparaison des solutions colorées obtenues avec des solutions à échelles correspondantes et faites dans les conditions identiques.

Dans les essais du tableau E, exécutés avec la solution de cyanamide calcique (à 0,221 gr. d'azote par litre), je n'ai pas fait de dosages de l'azote ammoniacal contenu dans les liquides filtrés, car la recherche qualitative avec le réactif de Nessler n'a jamais décelé sa présence.

Mais comme je l'ai déjà mentionné plus haut, la cyanamide calcique empêche de déceler l'ion ammonium par le réactif de Nessler. Il faut donc d'abord se débarrasser de la cyanamide en la précipitant par le nitrate d'argent; ce n'est qu'alors que dans la solution filtrée l'ion ammonium donne le précipité rouge caractéristique avec le réactif de Nessler.

C'est de cette manière que j'ai procédé dans mes essais avec la deuxième solution de cyanamide calcique de concentration 0,756 gr. d'azote par litre et dont les résultats sont inscrits dans la table F.

Toutes les expériences ont été faites sur des couches de terre d'une épaisseur de 30 cm., sauf dans un cas où j'ai filtré la solution à travers une couche de terre silico-argileuse de 10 cm. d'épaisseur (essai VII, table F).

Les résultats des analyses faites sur les solutions recueillies sont résumés dans les tableaux des pages 262 et 263.

Après avoir recueilli la solution de cyanamide filtrée à travers le sable de Fontainebleau (essai I, table F), j'ai transvasé ce dernier dans une fiole conique en cuivre en y ajoutant de l'eau et de l'oxyde de magnésium en excès, et j'ai déterminé la quantité d'ammoniaque déplacée par distillation.

La quantité trouvée d'ammoniaque correspondait à 1,4 % d'azote par rapport à celui contenu dans la solution de cyanamide fraîche.

Après les expériences faites sur les terres V, VI, VII, table F), je les ai traitées par l'acide nitrique et dans les solutions obtenues j'ai dosé les quantités d'ammoniaque, en la déplaçant par la soude caustique et par distillation.

La terre silico-argileuse de l'essai V contenait 7,4 % d'azote de la cyanamide fraîche sous forme d'ammoniaque; la terre de l'essai VI en contenait 14,8 % et la terre de l'essai VII aussi 7,4 %.

.....
La quantité de cyanamide absorbée par le sable de Fontainebleau (essai IV, table E) était relativement forte, car j'ai répété dix fois la filtration à travers ce sable; après la première, la solution était presque de même concentration que la solution fraîche.

TABLE E

des données expérimentales sur l'absorption et les transformations de la cyanamide calcique en solution aqueuse, pendant son passage à travers différentes terres, d'une couche de 30 cm. d'épaisseur. Les chiffres sont rapportés à 100 cc. de la solution fraîche contenant 0,0221 gr. = 22,1 mgr. d'azote cyanamidique.

N° d'essai	Terre employée	Poids de terre gr.	Durée d'écoulement Heures	Mgr. d'azote recueilli sous forme de		% d'azote recueilli sous forme de		% d'azote absorbé par la terre	
				Cyanamide	Nitrite	Cyanamide	Nitrite	Cyanamide	Nitrite
I	Sable de Fontainebleau	115	—	12,75	0,01	57,7 %	0,04 %	42,26 %	
II	Sable 80 % et CaCO ₃ 20 %	100	—	7,25	—	33 %	—	67 %	
III	Terre d'Angers (sans CaCO ₃)	55	24	12,75	0,015	57,7 %	0,07 %	42,23 %	
IV	» à 1 % calcaire	50	24	12,75	0,025	57,7 %	0,1 %	42,2 %	
V	» à 5 % calcaire	50	24	11,9	0,05	53,8 %	0,2 %	46 %	
VI	T. silico-argileuse à 0.38 % calc.	95	24	7,6	0,02	34 %	0,09 %	66 %	
VII	T. silico-argileuse à 5 % calcaire	84	24	8,5	0,03	38,4 %	0,14 %	61,5 %	

Remarque: Dans l'essai I la solution a été filtrée à travers le sable 10 fois.

TABLE F

des données expérimentales sur l'absorption et les transformations de la cyanamide calcique en solution aqueuse, pendant son passage à travers différentes terres, d'une couche de 30 cm. d'épaisseur. Les chiffres sont rapportés au volume de 100 cc. de solution fraîche contenant 0,0756 gr. = 75,6 mgr. d'azote cyanamidique

N° de l'essai	Poids de terre gr.	Durée d'écoulement Heures	Quantité exprimée en milligrammes d'azote recueilli dans 100 cc. de la solution filtrée dans 50 c ³ . d'eau de lavage sous forme de			% d'azote recueilli sous forme de			% d'azote absorbé par la terre		
			Cyanamide	Ammonium	Nitrite	Cyanamide	Ammonium	Nitrite			
I	120	1/4	61,2	10,5	0,01	—	—	81 %	13,8 %	0,013 %	5,2 %
II	105	1/2	57,8	5,25	0,015	—	—	76,4 %	7 %	0,02 %	16,6 %
III	50	22	23,8	10,5	0,03	—	1,4	31,4 %	15,6 %	0,04 %	53 %
IV	48	22	25,5	7	0,04	1,36	traces	33,7 %	9,2 %	0,05 %	43 %
V	90	22	15,7	8,7	0,03	3,4	2,6	25 %	20,9 %	0,04 %	44,1 %
VI	80	22	11,4	5,2	0,02	3,23	1,75	19,3 %	9,3 %	0,027 %	71,4 %
VII	28	22	11	21,	0,02	5,9	4,4	24,2 %	33,5 %	0,027 %	44,3 %

Remarques: Essai V, l'azote ammoniacal fut encore trouvé dans la 2^{me} eau de lavage 2,8 mgr. et dans la 3^{me} eau de lavage 1,7 mgr. — Essai VII, la couche de terre fut de 10 cm. d'épaisseur; dans les eaux du 2^{me} lavage, j'ai trouvé encore 1,36 mgr. d'azote cyanamidique.

Légende de table F.: I. Sable de Fontainebleau 90 % et CaCO₃ 10 %; III, Terre d'Angers; IV. Terre d'Angers à 10 % calcaire; V, Terre silico-argileuse à 38 % calcaire; VI et VII, Terre silico-argileuse à 10 % calcaire.

Le pouvoir absorbant du sable est en général tout à fait insignifiant.

Le calcaire semble souvent augmenter le pouvoir absorbant de la terre, quoique dans certains cas il paraisse ne pas avoir d'influence sur l'absorption de la cyanamide (voir essais VI et VII de la table E).

Quant à l'ammoniaque trouvé dans les eaux de drainage, elle y est moins abondante après avoir traversé des terres calcaires, que dans le cas des terres qui en sont exemptes.

Cela prouverait que les terres calcaires retiennent l'ammonium plus facilement que ne le font les terres qui en sont dépourvues, ou que le calcaire empêche l'ammonification de la cyanamide.

La première hypothèse est vérifiée par les essais V et VI de la table F, dans lesquels l'azote ammoniacal retrouvé dans la terre exempte de calcaire ne présentait que 7,4 % de l'azote employé tandis que la même terre à 10 % calcaire en a retenu 14,8 %; mais quand sa couche n'était que de 10 cm. d'épaisseur, elle a retenu seulement 7,4 % d'azote sous forme d'ammonium.

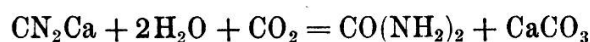
On voit par ces résultats que l'absorption d'azote ammoniacal par la terre calcaire n'est pas brusque comme cela a lieu avec les sels de fer, mais qu'elle est plutôt uniforme.

L'ammonium trouvé dans les eaux de drainage était, au moins en partie, sous forme de carbonate; le liquide recueilli bleussait le papier de tournesol et donnait la réaction du carbonate.

Dans tous les essais, faits sur la cyanamide, les eaux de drainage contenaient aussi de faibles doses d'urée.

Il est probable, comme cela a déjà été mentionné par Ulpiani, que la cyanamide se transforme en urée, soit directement, soit après avoir passé par la forme dicyanamide. Ce fait a aussi été signalé par A. Monnier, lors de son étude sur la cyanamide, qui, sous l'action des acides, subit dans certaines circonstances la transformation en urée.

Je suppose que dans la terre la réaction suivante a lieu :



ou bien



Il est possible que la réaction passe par des stades divers pour donner lieu à la formation de l'urée qui n'est aussi qu'un produit intermédiaire, car d'après mes expériences faites avec une solution d'urée dont je parlerai ultérieurement, celle-ci est hydrolysée pendant son infiltration à travers le sol et se transforme en carbonate d'ammonium.



Dans les expériences citées plus haut, la formation des nitrites ne correspond pas à la concentration en azote de la solution employée et ne dépasse pas la limite de l'ordre des infiniment petits, mais elle paraît être favorisée par la présence du calcaire.

Pour étudier les circonstances qui favorisent la formation des nitrites, j'ai fait quelques expériences sur une terre d'infusoires, en filtrant à travers elle des solutions de cyanamide calcique, d'urée, de carbonate d'ammonium, d'ammoniaque et d'eau distillée.

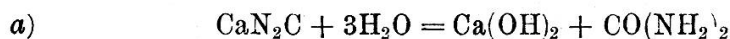
J'ai fait aussi plusieurs essais sur des terres stérilisées, pour examiner si la terre d'elle-même a la propriété de faciliter les oxydations qui transforment la cyanamide en nitrites et nitrates, ou si c'est une action spécifique due aux bactéries, comme cela est admis jusqu'à présent et confirmé par les études faites il y a quelques années par MM. Muntz et Nottin sur la nitrification de la cyanamide.

FORMATION DES NITRITES PENDANT LA FILTRATION DE CERTAINES SOLUTIONS A TRAVERS LES TERRES

Pour vérifier mes suppositions faites sur les transformations que subit une solution de cyanamide calcique en s'infiltrant dans le sol, et pour essayer d'intensifier la production des nitrites, j'ai fait avec une terre d'infusoires, qui est d'une structure très poreuse, les expériences suivantes :

1° Une solution d'urée, après avoir passé à travers une terre

d'infusoires, mélangée avec du sable pour la rendre plus perméable ou liquide, est en grande partie hydrolysée et transformée en carbonate d'ammonium, ce qui se passe aussi dans le cas d'une solution de cyanamide comme je l'ai déjà signalé.



La solution fraîche d'urée ne donnait pas de précipité avec le réactif de Nessler, tandis qu'après son passage à travers la terre d'infusoires le précipité rouge a été très abondant; la solution, qui donnait une réaction alcaline, contenait aussi le carbonate.

2° Une solution d'urée (50 c.c.), après avoir traversé pendant 70 heures une couche de terre d'infusoires de 10 cm. d'épaisseur, a donné une forte réaction de nitrites, dont la concentration correspondait à 0,3 mgr. d'azote nitreux rapporté à un volume de 100 c.c. de solution.

La présence des nitrites a été décelée et mise en évidence par tous les réactifs que j'ai énumérés plus haut.

En outre la solution contenait encore de l'urée et du carbonate d'ammonium.

3° 25 c.c. d'urée additionnée de 25 c.c. d'eau oxygénée à 10 vol. d'oxygène ont été filtrés à travers la terre d'infusoires, et le liquide recueilli ne contenait plus de nitrites, mais j'ai obtenu une réaction nette constatant la présence des *nitrites*.

4° En versant 50 c.c. de la solution de cyanamide calcique à 75,6 mgr. d'azote dans 100 c.c., sur une couche de terre d'infusoires de 10 cm. d'épaisseur, le liquide recueilli a donné une réaction des nitrites dont la concentration correspondait à 0,15 mgr. d'azote nitreux rapporté à 100 c.c. de solution. Cette concentration fut trois fois plus forte que celle de l'expérience faite sur la terre d'Angers à 10 % calcaire (essai V, table E). Cette expérience a fourni la plus forte concentration des nitrites, obtenue avec les terres ordinaires.

Sans avoir déplacé le liquide retenu dans la terre d'infusoires et après l'avoir laissé reposer pendant 24 heures, j'ai versé sur cette terre une solution composée de 20 cc. de cyanamide et de 10 c.c. d'eau oxygénée.

La solution recueillie après son passage à travers la terre a donné une réaction très forte des nitrites ; l'azote contenu dans la solution sous cette forme correspondait à une concentration de 2,9 mgr. rapportés à 100 c.c. de la solution.

La teneur de cette solution en azote nitreux était donc *vingt fois* plus forte que dans le cas précédant, ou la cyanamide seule, sans être accompagnée d'eau oxygénée, fut filtrée à travers la même terre.

Par le dosage des nitrites et des nitrates, pris ensemble, par la méthode colorimétrique avec le réactif, acide phénique dissout dans l'acide sulfurique concentré, j'ai trouvé que leur quantité était environ double de celle des nitrites. La teneur en azote nitrifié total correspondait à 6 mgr. rapportés à 100 c.c. de la solution.

En mélangeant simplement dans une éprouvette la solution de cyanamide avec celle de l'eau oxygénée, la formation des nitrites fut tout à fait insignifiante, même presque impossible à déceler. Cela prouve que pour qu'une forte production des nitrites ait lieu, il faut un catalyseur tel que la terre d'infusoires par exemple.

D'après ces essais, on voit qu'une solution de cyanamide est aussi facilement transformée en produits nitrés qu'une solution d'urée.

La solution d'urée que j'ai employée contenait 1,4 gr. d'azote par litre, tandis que la solution de cyanamide en contenait 0,756 gr. par litre. La concentration de l'azote dans la solution d'urée était donc presque double de celle de la cyanamide, et la quantité d'azote nitrifié, provenant de l'urée, était aussi presque double de celui obtenu par nitrification de la cyanamide.

Il se peut que par oxydation l'urée arrive plus vite au stade des composés nitriques, que la cyanamide calcique ; néanmoins toutes ces expériences, citées plus haut, prouvent que la cyanamide, au cours de ses transformations, donne de l'urée comme produit intermédiaire.

5° Une solution de *carbonate d'ammoniaque*, de même concentration en azote que la solution d'urée, a donné, après son infiltration à travers les terres d'infusoires, presque la même quantité de nitrites que la solution d'urée.

6° Mais avec une solution d'ammoniaque, de même concentration en azote que les solutions précédentes, la formation des nitrites fut moins abondante.

Les mêmes essais répétés sur la terre d'infusoires, à une température de 40° C. environ, ont donné lieu à une formation de nitrites plus faible. La production des nitrites est donc plutôt favorisée par des températures moins élevées.

7° J'ai fait, à plusieurs reprises, des essais avec de l'eau distillée pure qui, après avoir traversé une couche de terre d'infusoires, a donné une réaction des nitrites. La présence de ces derniers fut aussi décelée dans l'eau distillée, après son passage à travers une terre d'infusoires *préalablement chauffée à l'étuve à 160° C. pendant six heures*. Mais une solution de cyanamide calcique et surtout une solution d'urée dans les mêmes conditions ont donné lieu à une formation de nitrites beaucoup plus forte (10 à 15 fois) que ce fut le cas avec l'eau distillée. Avant le passage à travers la terre, ni l'eau distillée, ni la cyanamide, ni l'urée, etc.. n'ont donné de réactions des nitrites.

Au cours de mes expériences, j'ai remarqué qu'en filtrant l'eau distillée à travers la terre, c'est toujours la première fraction du liquide filtré qui est la plus riche en nitrites. *Quand la terre est déjà saturée d'humidité, la formation des nitrites devient plus faible, puis cesse complètement.*

Par exemple, en versant les 50 c.c. d'eau distillée sur la terre d'infusoires stérilisée (chauffée préalablement à 160° C. à l'étuve), la quantité des nitrites correspondait à 0,02 mgr. d'azote par 100 c.c.

En versant ensuite les nouveaux 50 c.c. d'eau distillée, la teneur en nitrites du liquide filtré ne correspondait qu'à 0,009 mgr. d'azote par 100 c.c. La troisième portion de 50 c.c. d'eau distillée, après le passage à travers cette terre humide, n'a plus donné la réaction des nitrites.

Mais quand j'ai desséché cette terre à l'étuve, l'eau de drainage a de nouveau donné la réaction des nitrites.

Le même phénomène s'est reproduit pendant les opérations faites dans une atmosphère absolument exempte de nitrites.

J'ai procédé dans ce cas de la façon suivante :

J'ai placé une allonge sous une cloche, dans laquelle l'air

ne pénétrait qu'après avoir passé par une série de laveurs contenant :

a) de l'acide sulfanilique et α -naphtylamine, pour déceler éventuellement la présence des nitrites contenus dans l'air et les y arrêter en même temps ;

b) de soude caustique pour absorber les oxydes d'azote, et

c) de l'eau distillée. (*Fig. 2*).

Cet air, après avoir pénétré sous la cloche, a traversé la terre pour être ensuite aspiré par la trompe.

Dans ces conditions, l'expérience répétée avec de l'eau distillée a toujours donné lieu à une formation des nitrites dans la première fraction d'eau filtrée.

Après dessiccation de la terre par aspiration de l'air par la trompe, la nouvelle portion d'eau distillée, filtrée à travers la terre, contenait encore des nitrites.

J'ai parfois obtenu, dans la solution filtrée, un faible précipité rouge par l'addition de réactif de Nessler ; la solution contenait par conséquent une petite dose d'ammoniaque, à peine décelable.

En filtrant l'eau distillée à travers la même terre d'infusoires, mais préalablement calcinée *au rouge vif* pendant 2 heures, la production des nitrites fut alors presque nulle.

8° Les solutions de cyanamide, d'urée et de carbonate d'ammonium filtrées à travers une terre d'infusoires préalablement calcinée comme dans le cas ci-dessus, donnent aussi lieu à une formation de nitrites moins forte que celle obtenue dans les expériences faites avec la même terre non calcinée.

Cela explique que les propriétés primitives de la terre d'infusoires ont été modifiées par calcination.

9° Une solution de carbonate d'ammonium filtrée *deux fois* à travers une couche de sable, additionnée d'un peu de terre d'infusoires et de 15 cm. d'épaisseur, préalablement lavé et séché à l'étuve à 160° C., puis refroidi à la température ordinaire, 17° C., a donné une réaction des nitrites, correspondant à 0,025 mgr. d'azote nitreux dans 100 c.c.

Lorsque j'ai filtré trois fois cette solution, sa concentration en nitrites était un peu plus forte, lorsque je l'ai filtré dix fois à travers le même sable, desséché après chaque filtration par un

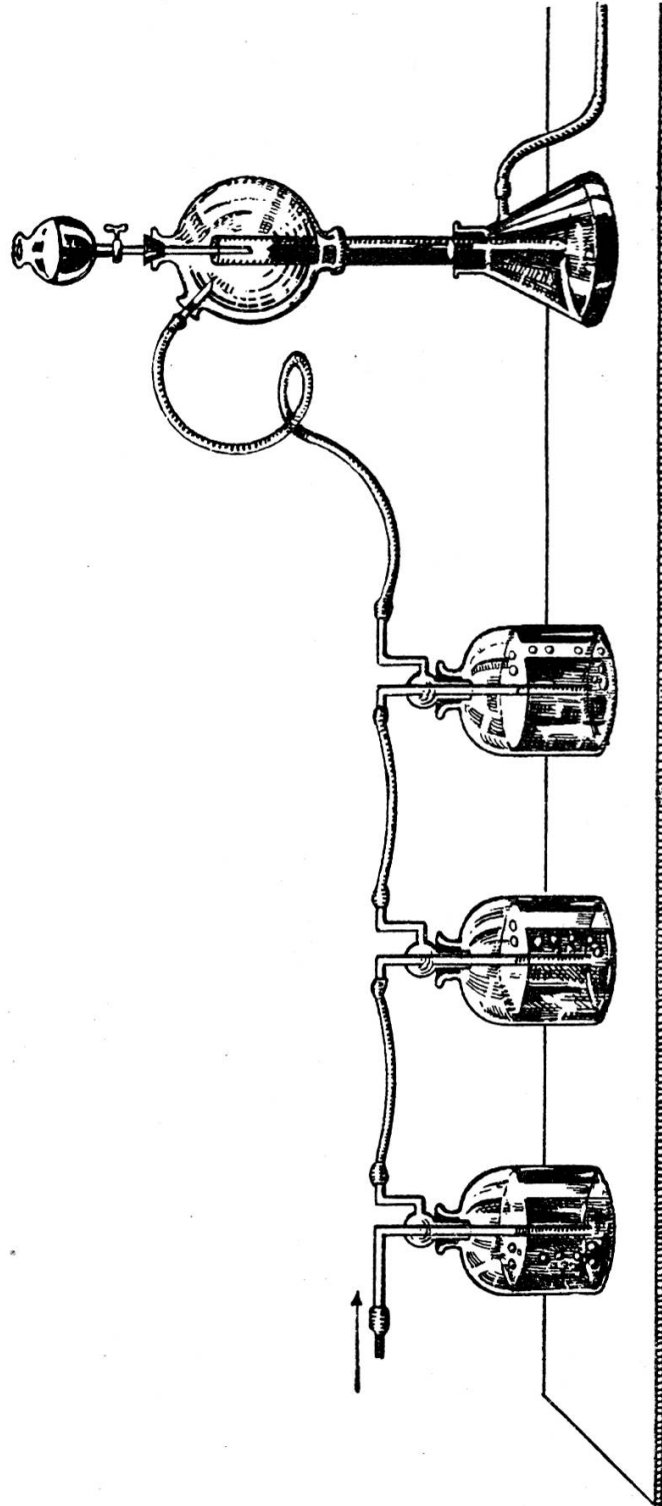


Fig. 2

courant d'air purifié dans les laveurs, j'ai obtenu la solution de carbonate d'ammonium contenant 0.06 mgr. d'azote nitreux dans 100 c.c., c'est-à-dire que la concentration en nitrites n'était que trois fois environ plus forte que celle de la solution obtenue après la seconde filtration.

La concentration des nitrites varie donc en fonction directe du nombre des filtrations, mais elle n'est pas proportionnelle à ce nombre.

10° Pendant la filtration de la solution de cyanamide à travers une terre silico-argileuse décalcifiée, donc stérile, il y a eu aussi formation de nitrites, d'une concentration à peu près égale à celle que j'ai obtenue avec la même terre non stérilisée, à 0,38 % calcaire (essai V, table F).

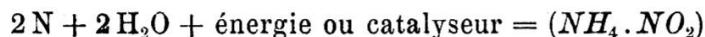
Dans quelles circonstances la formation des nitrites se produit-elle? A-t-elle lieu pendant que les premières portions d'eau distillée filtrent à travers la terre d'infusoires sèche, ou pendant le passage de l'air à travers la terre humide?

C'est une question qui reste à résoudre.

Probablement que ce phénomène est dû aux faibles décharges électriques, produites au sein de la terre d'infusoires pendant le passage de l'eau à travers la terre sèche, ou pendant le passage de l'air à travers une terre qui contient de l'humidité.

D'après les expériences de Schönbein, faites sur la formation des nitrites dans les couches inférieures humides de notre atmosphère, due aux faibles décharges électriques qui se produisent dans notre atmosphère d'une façon permanente, on peut déduire que la même réaction a eu lieu dans mes essais avec de l'eau distillée pure, la terre ne faisant que faciliter ce phénomène.

La présence du nitrite d'ammonium s'explique donc par la formule :



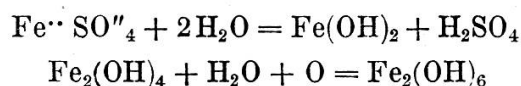
Il résulte de toutes ces expériences que la nitrification qui se passe dans la terre n'est pas due seulement aux bactéries nitrifiantes, mais que c'est un phénomène d'ordre chimique, dans lequel la terre, par sa structure poreuse, facilite les oxyda-

tions et grâce à son action de surface, joue le rôle d'un catalyseur.

Il est probable que les phénomènes électriques y interviennent aussi.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons constaté expérimentalement que le fer de la solution de sulfate ferrique est plus vite absorbé par le sol que celui d'une solution de sulfate ferreux. Dans ce dernier cas le fer retenu par la terre y a été retrouvé à l'état trivalent. Cela prouve donc que le fer n'est retenu par la terre qu'après avoir été oxydé. L'oxydation se fait avec le concours du phénomène d'hydrolyse, d'après la formule :



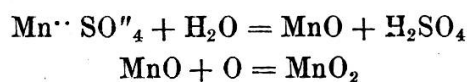
C'est probablement sous cette forme que le fer est absorbé ; il est possible que l'acide libre agit en partie sur l'hydrate formé en donnant un sel basique insoluble qui ne peut pas être enlevé à la terre.

En tout cas il résulte des analyses que j'ai faites que le phénomène d'hydrolyse est manifestement favorisé en présence des particules terreuses.

Après les terres calcaires, dans lesquelles le fer est brusquement retenu, viennent les terres argileuses, dont le pouvoir absorbant à l'égard du sulfate ferrique est très fort, mais ce n'est plus le cas pour une solution de sulfate ferreux, parce que les oxydations dans une terre argileuse sont moins faciles à se produire.

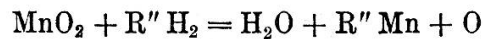
Les mêmes phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation ont lieu avec une solution de sulfate de manganèse.

Après la filtration de la solution de sulfate manganoux, la terre contient des oxydes manganiques et la réaction se passe suivant la formule :



On obtient un peroxyde de manganèse ou un autre oxyde de la série manganique.

C'est probablement dans ce phénomène que réside le rôle d'engrais *catalytique* du manganèse ; par ces transformations il est capable de fixer l'oxygène naissant, nécessaire à certaines oxydations, qui sans sa présence seraient incapables de se produire. Cette production de l'oxygène se fait de la manière suivante :



R'' étant un radical acide.

Le sel de manganèse est de nouveau hydrolysé et l'oxyde manganoux oxydé en oxyde manganique.

Dans les expériences avec la solution du CuSO_4 , exécutées dans les mêmes conditions, c'est aussi l'ion Cu^{++} qui est retenu sous forme d'hydrate, ou peut-être sous forme d'un autre sel basique insoluble, car on retrouve l'ion SO_4 dans les eaux de drainage.

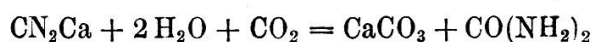
Il faut conclure qu'en général, ce ne sont pas les sels que la terre retient ; ceux-ci sont hydrolysés, la base est insolubilisée tandis que l'ion acide passe dans les eaux de drainage.

La cyanamide calcique subit dans la terre les transformations en urée, en carbonate d'ammonium, en nitrites et nitrates, ce qui n'est connu que depuis quelques années. — Je complète ces connaissances par les résultats suivants :

En filtrant une solution de cyanamide de calcium à travers la terre, la transformation en urée et en carbonate d'ammonium est beaucoup plus forte que dans le cas d'un simple enfouissement de la cyanamide solide dans la terre.

En outre, dans mes expériences, ces transformations ne sont pas le résultat du travail des micro-organismes, mais elles sont dues à la propriété que possède la terre de faciliter la fixation d'eau, ce qui produit des phénomènes d'hydrolyse. Ce qui le prouve, c'est que cette transformation a lieu immédiatement, aussi bien dans la terre arable que dans une terre *stérilisée* ; l'oxydation est surtout favorisée dans les terres d'une structure spongieuse, comme par exemple la terre d'infusoires. De plus, certains facteurs chimiques peuvent aussi intervenir et la

réaction se passerait de la façon suivante :



ou bien



L'urée obtenue subit à la suite le phénomène d'hydrolyse :



La nitrification de la cyanamide, de l'urée, du carbonate d'ammonium, a atteint son maximum dans la terre d'infusoires, dont le rôle catalyseur s'est manifesté d'une façon évidente. La production de nitrites a été environ vingt fois plus forte qu'avec les terres ordinaires.

Dans le cours de cette étude, j'ai remarqué que le réactif de Nessler ne donne pas le précipité rouge avec l'ion ammonium en présence de la cyanamide calcique.

La nitrification de la cyanamide dans le sol en l'absence de tout organisme mérite une attention toute spéciale. Les conditions dans lesquelles se fait cette transformation ne sont pas encore complètement élucidées. C'est une étude très intéressante que j'ai l'intention de poursuivre.

BIBLIOGRAPHIE

- T. de Saussure. Recherches chimiques sur la végétation, 1804.
 Petit. *C. R.*, t. CXIV, p. 246, 1892.
 L. de Kuczynski. Thèse présentée à la Faculté des Sciences, Genève, 1913.
 Déléano, N. Thèse présentée à la Faculté des Sciences, Genève 1907.
 M^{lle} Stefanowska. *C. R. de l'Académie des Sciences* II, 1904.
 Rabinowitch. Thèse présentée à la Faculté des Sciences, Genève 1914.
 G. Bertrand. « Sur l'emploi favorable du manganèse ». *C. R.* t. CIXL, p. 1255, 1905.
 Leclerc. *C. R.* t. CXXV, p. 1209, 1872.
 G. Bertrand. *Ann. Inst. Pasteur*, 1912; *Rev. Scient.* 1912.
 Perotti. *Ann. Botanica*, p. 213, 1906.
 D'Ippolito. *Agricolt. moderna*, septembre 1914.
 Skinner et Sullivan. *Bull. d'Institut Internat. d'Agriculture*, juillet 1914.
 Bertrand et Sazerac. *Bull. Soc. Chim.*, juillet 1914.

- André. Chimie agricole (Encyclopédie agricole de C. Wery).
- P. Nottin. Etude agrolologique du manganèse. *C. R.* t. CLV, p. 1267, 1912.
- Perotti. Staz. sperim. Agrar. Ital., t. XXXVII, p. 787, 1904.
- S. F. Aschby. *Journal of agricultural Science*, p. 358, t. I, 1905.
- Muntz et Nottin. Sur la valeur de la cyanamide de calcium, comme engrais azoté. *Moniteur scientifique*, p. 541, 1907.
- Sur la nitrification de la cyanamide, *Ann. de l'Institut national agronomique*, 2^e série, t. VI, fasc. 1.
- Brioux. Contribution à l'étude de la cyanamide calc. *Ann. Sc. Agr. française et étrangère*. Avril 1910.
- Monnier, A. Les matières minérales et la loi d'accroissement des végétaux. Thèse Inst. Bot. Genève 1905.
- Chodat, R. et Monnier, A. Migration des matières minérales chez les végétaux, etc. *Arch. Sc. phys. nat.*, 20, II, 1908.
- Chodat, R. et Monnier, A. Recherches sur l'augmentation en poids des plantes. *Arch.* IV, p. 101-102, 1912.
-