

ACTIVITE DES BOUILLIES CUPRIQUES

par

E. BELTRAN

Professeur

R. BOUAS

Assistant

à l'Institut Agricole d'Algérie.

Depuis quelques années le Laboratoire de Biophysique de l'Institut Agricole d'Algérie poursuit des recherches sur l'activité ionique des milieux biologiques. Les travaux publiés sur ce sujet, depuis 1937, ont surtout porté sur l'étude de l'activité des ions chlore et acétate. Les applications pratiques résultant de ces travaux ont amené, d'abord la construction d'appareils électrométriques simples permettant l'étude de l'activité des ions chlore dans les eaux minérales et les eaux d'irrigations (1), puis l'emploi d'une pile à l'ion acétate dans une méthode de dosage de l'acide acétique véritable contenu dans ce que l'on a coutume d'appeler « l'acidité volatile » des boissons fermentées. (2)

Les piles de seconde et troisième espèces, leurs conditions d'équilibre, leurs emplois avaient spécialement retenu notre attention et nous avons étudié particulièrement une pile au calcium, le p Ca des milieux biologiques présentant à nos yeux une importance toute spéciale dans le métabolisme calcique. A la démobilité, nous avons repris nos travaux. Nous avons, en première urgence, substitué à l'étude difficile de cette pile au calcium, l'étude plus commode de la pile au cuivre.

Le travail que nous présentons en résulte. Il répond, d'ailleurs, à une recherche urgente nécessitée par les conditions économiques actuelles qui imposent de ménager l'emploi du sulfate de cuivre dans les soins apportés aux cultures vivrières et au vignoble algérien.

Il ne rassemble que quelques éléments apportés par la physico-

(1) E. BELTRAN et R. BOUAS. — Contribution à l'Etude de l'activité ionique. — « Bulletin Soc. Agric. Algérie, n° 502, p. 145 à 165 ».

(2) E. BELTRAN et R. BOUAS. — Etude ionométrique de l'acide acétique. — « Bulletin Soc. Agric. Algérie, n° 503 ».

chimie au problème d'ensemble de la lutte cuprique contre les cryptogames et sur lequel nous ne pouvons conclure. Aussi, laisserons-nous volontairement leur caractère expérimental, peut-être aride, à ces notes de laboratoire toutes objectives. Elles nous semblent devoir entrer simplement dans le faisceau des recherches entreprises par nos collègues des autres disciplines en tant qu'élément de la symbiose absolument indispensable entre naturalistes, biochimistes et biophysiciens.

I

Les solutions cupriques sont des solutions de cuivre dont la concentration dépasse le seuil de toxicité de ce métal pour les microorganismes. Les recherches entreprises sur la concentration — seuil de toxicité des solutions aqueuses de sulfate de cuivre — ont été entreprises par MILLARDET et GUYON (3) qui trouvèrent comme valeur de cette concentration 0,3/1.000.000 en sulfate de cuivre. Par la suite, ISTWAFFI et PALINKAS, d'une part, trouvèrent 0,6/1.000.000, et RAVAZ et VERGES, d'autre part, 3/1.000.000. (4)

Nous retiendrons cette dernière valeur comme étant la plus élevée. Pour le sulfate de cuivre hydraté chimiquement pur, cela correspond à une solution de 300 milligrammes de sulfate de cuivre par hectolitre. Signalons qu'à cette dilution extrême le pCu calculé a pour valeur 4,92, nombre très voisin de 5.

Toujours d'après MILLARDET, le seuil de toxicité des sels de calcium pour les germes de mildiou apparaît à la concentration de 1/10.000 (5) ce qui conduit en comptant la dilution non pas en sels mais en ions calcium de façon à avoir un chiffre supérieur de sécurité à un pCa calculé de 2,82 (6).

Rappelons cependant qu'un certain nombre d'auteurs, parmi ceux que nous avons lus, expliquent le mécanisme de l'action de la bouillie cuprique par l'intervention du seul ion cuivre.

Quand au mécanisme lui-même DELAGE admet que l'hydrate de cuivre du dépôt est chargé négativement alors que les conidies le sont positivement. Il y aurait ainsi attraction et neutralisation des conidies par l'hydrate et l'ion cuivre pourrait être, par conséquent,

(3) J. BRANAS. — Revue Viticulture, 1936, n° 2.278, p. 141, 165, 180.

(4) Notation extraite des mémoires originaux.

(5) Notation extraite du mémoire original.

(6) Les coefficients d'activité moyens pour Cu ++ et Ca ++ sont extraits de QUIN-TIN et LEBRETTE. — C. R. 1934, n° 198, p. 1.140 et de K. HAAS et K. JELLINEK. — Z. Physik, Chem. 1932, n° 4.162, p. 153.

facilement absorbé par la conidie, devenue incapable de le repousser par sa charge électrostatique propre. DEVAUX adopte le même point de vue et suppose qu'il y a attraction puis absorption de l'hydrate par la conidie, le cuivre entrant alors en solution dans l'intérieur même de la spore. Les conceptions biophysiques modernes qui admettent un potentiel électrostatique des membranes physiologiques cellulaires expliquent ainsi la perméabilité des spores à l'hydrate. Dans la majeure partie des cas, ces membranes sont diversement perméables aux molécules, aux cations et aux anions, suivant les conditions d'excitation de la cellule. En définitive, une étude ionique du cuivre et du calcium se justifie donc dans la recherche des conditions d'action des bouillies cupro-calciques.

Nous ne reviendrons pas sur la notion actuellement classique de l'*activité* d'un ou plusieurs ions en solution. Depuis 1930 des travaux fondamentaux sur cette question sont apparus en très grand nombre dans la littérature scientifique. Nous avons, d'ailleurs, exposé brièvement ces conceptions théoriques et résumé les calculs et les méthodes de mesures qui leurs sont relatives dans un de nos précédents mémoires.

Pour l'étude expérimentale de l'activité et du p Cu des solutions cuivriques nous avons simplement constitué une chaîne de concentration de la façon suivante :



Ce dispositif n'est pas à l'abri de critiques, car l'étude ionométrique du cuivre, qui figure parmi les éléments atomiques susceptibles de variations faciles d'électrovalence sous l'influence de l'oxydo-réduction, exige un appareillage à l'abri de l'air. Les travaux de N. QUINTIN (7) indiquent d'ailleurs les précautions à prendre.

Cependant notre chaîne d'une réalisation très commode ne nous a pas montré une instabilité telle que la précision des mesures résultantes en élimine son application à nos déterminations essentiellement pratiques et rapides. L'électrode de cuivre a été préparée simplement avec une tige de cuivre de 0,4 cm de diamètre. On la décape dans de l'acide nitrique dilué pendant quelques instants, puis on la lave abondamment à l'eau distillée. Il ne reste plus qu'à l'étalonner en la plongeant successivement dans des solutions pures de sulfate

(7) N. QUINTIN. — Act. Scient. et Indust. — Hermann, 1935.

de cuivre de titres connus et de p_{Cu} calculés. Cette demi-pile est opposée, à la manière habituelle, à une autre demi-pile de référence d'une contexture homothétique faite d'un bâton de cuivre plongeant dans une solution saturée de sulfate. Dans l'étalonnage, nous avons systématiquement négligé la dissymétrie due aux pH de la solution de référence concentrée et de la solution étudiée, malgré qu'en toute rigueur ainsi que nous l'avons déjà indiqué (*), des recherches précises exigent une identité de pH. Pour les phénomènes d'oxydation, nos deux demi-piles se trouvent simultanément en présence de l'air. Nous avons alors obtenu les résultats suivants :

TABLEAU I

Solution de sulfate de cuivre	Saturée	Normale	0,1 N	0,01 N	0,001 N
F.E.M. lue en mv.	— 5	16	37	58	79
Coefficient d'activité des tables	»	»	0,06	0,19	0,59
p_{Cu} calculé	»	»	2,22	2,72	3,22

La courbe d'étalonnage à partir des solutions décimales est sensiblement une droite. En appelant E la valeur de la force électromotrice mesurée en millivolts, nous pouvons écrire :

$$E = 42 p_{\text{Cu}} - 56,2 \quad (a)$$

relation linéaire entre E et p_{Cu} qui permet l'évaluation des p_{Cu} .

Parallèlement nous conduisons les mesures potentiométriques de pH soit à l'aide de la pile à quinhydrone pour les pH inférieurs à 8, soit à l'aide de la pile à antimoine pour les valeurs supérieures.

A diverses reprises nous avons eu l'occasion d'attirer l'attention sur l'importance des courbes de neutralisation. Obtenues généralement par points ces lignes ont contribué largement à l'explication actuelle des processus biologiques. Le plus grand intérêt s'attache donc à l'obtention automatique de ces courbes, la cinétique de la neutralisation gagnant à être étudiée sur des enregistrements suivis de bout en bout et d'une façon continue. Mais si les courbes de neu-

(*) Mémoire cité précédemment sur l'Etude de l'activité ionique.

tralisation permettent de suivre l'équilibre des protons dans un milieu donné, d'autres courbes analogues doivent alors s'introduire dans la technique actuelle, par exemple, celles que nous avons utilisées et qui contrôlent l'évolution des ions Cu^{++} libres dans un liquide grâce à un dispositif qui se rapproche de celui des méthodes polarographiques (Fig. 1), et que notre maître, M. le Professeur A. A. GUNTZ, de la Faculté des Sciences d'Alger a mis au point dans son Laboratoire.

Dans un bêcher V de 100 cm³ tournant autour de son axe vertical grâce à un petit moteur électrique M on place une électrode à antimoine Sb, une électrode au calomel saturé avec goujon de jonction et l'extrémité capillaire d'un tube relié à un débitmètre R. Goujon, électrode d'antimoine et tube capillaire sont placés au voisinage immédiat les uns des autres. Ils se trouvent en outre, décentrés par rapport à l'axe de rotation du système, ce qui permet un brassage énergique du liquide en réaction équilibrant presque aussitôt le pH du milieu. Dans le vase V on introduit initialement un volume connu du liquide à étudier. La neutralisation alcaline ou acide s'obtient par l'introduction de liqueurs titrées correspondantes au moyen du capillaire. Ces solutions connues sont placées en réserve dans un ballon B qui communique par un dispositif élémentaire de niveau constant avec le débitmètre R. On ménage l'arrivée de l'air par un tube latéral A porteur d'un absorbeur à potasse retenant l'anhydride carbonique. Un capillaire D recourbé en crosse assure un débit sensiblement constant. Les pôles de la demi-pile de référence P et de l'électrode à antimoine sont reliés à un galvanomètre à miroir G préalablement shunté et amorti. Le spot lumineux est reçu sur un papier photographique enroulé sur le cylindre enregistreur G.

Notre appareillage met en œuvre certains dispositifs qui rendent automatiques l'enregistrement des déplacements du spot en fonction du pH du liquide du vase V. Le départ de la courbe enregistrée est marquée par un trait lumineux produit par la lampe L au moment même où le liquide de R est mis en communication avec V.

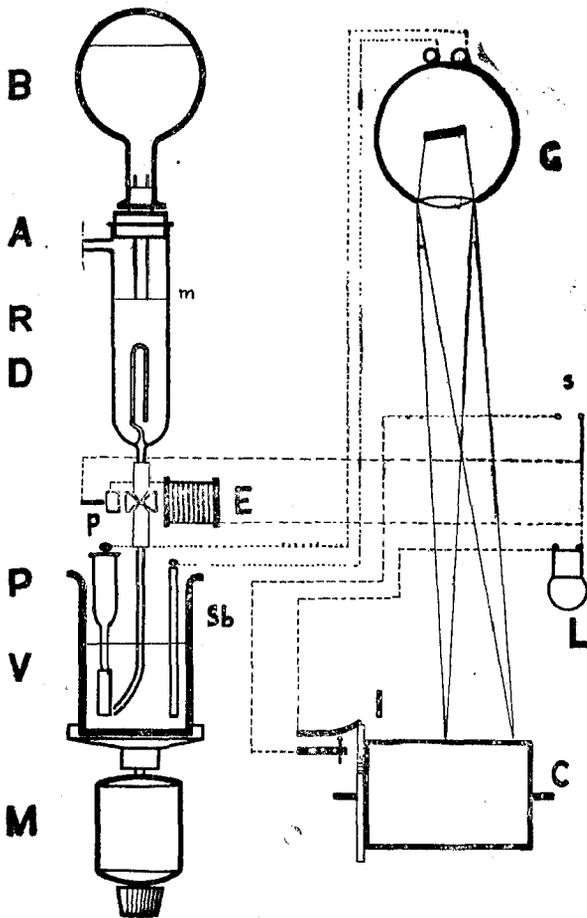
La figure 1 schématise notre montage sur lequel on aperçoit un électro-aimant E à verrou qui libère électromagnétiquement la pince de serrage p au moment où l'interrupteur I placé sur le cylindre G lui-même fonctionne. La lampe L, l'électro E, l'interrupteur I sont rigoureusement synchrones. Le départ de la courbe se fait donc toujours sur la même génératrice du cylindre et l'éclair de la lampe I s'enregistre au même instant.

— 87 —

Dans cet appareil d'essais, nous avons été conduits à des dimensions relativement importantes. Un dispositif d'un encombrement beaucoup plus réduit est actuellement à l'étude. Ajoutons qu'après une année de travail journalier notre montage s'avère très commode et fidèle.

Il suffit de changer le couple des éléments électrométriques pile de référence/électrode pour obtenir les courbes ionographiques de différents ions. Ainsi pour l'étude des courbes de p Cu nous nous ser-

Figure I



vons d'une demi-pile P de référence au sulfate de cuivre accouplée à une électrode de cuivre.

Il existe sur le marché une quantité considérable de Bouillies cupriques. Nous nous sommes contentés d'effectuer des mesures de pH et de p Cu sur un certain nombre d'entre elles, les plus connues. A côté des bouillies cupriques traditionnelles Bourguignonnes et Bordelaises, nous avons ajouté quelques-unes des Bouillies commerciales dont nous avons étudié les dépôts.

1° **Bouillie Bourguignonne.** — On prépare séparément 500 c^m³ d'une solution de 20 grammes de sulfate de cuivre hydraté dans l'eau du robinet et 500 c^m³ d'une solution de 9 g. de carbonate de sodium dans l'eau du robinet. On verse simultanément les deux solutions sur un entonnoir débouchant dans un ballon de 1 litre.

2° **Bouillie Bordelaise A.** — On prépare séparément 500 c^m³ d'une solution de 20 grammes de sulfate de cuivre hydraté dans l'eau du robinet et 500 c^m³ d'une solution de 10 g. de chaux éteinte blutée dans l'eau du robinet. On verse simultanément les 2 solutions sur un entonnoir débouchant dans un flacon de 1 litre. On agite vigoureusement le flacon plein.

3° **Bouillie Bordelaise B.** — On prépare séparément 800 c^m³ d'une solution de 20 g. de sulfate de cuivre hydraté dans l'eau du robinet et 200 c^m³ d'une solution de 10 g. de chaux éteinte blutée dans l'eau du robinet. On verse les 200 c^m³ de la liqueur de chaux dans la liqueur de sulfate ; on obtient un litre de bouillie qu'on agite vigoureusement.

4° **Bouillie Bordelaise C.** — On prépare séparément 200 c^m³ d'une solution de 20 g. de sulfate de cuivre hydraté dans l'eau du robinet et 800 c^m³ d'une solution de 10 g. de chaux éteinte blutée dans l'eau du robinet. On verse les 200 c^m³ de la liqueur de sulfate dans la liqueur de chaux on obtient ainsi un litre de bouillie qu'on agite vigoureusement.

5° **Bouillie Bordelaise à haute dose de Cuivre.** — On prépare 500 c^m³ d'une solution de 30 g. de sulfate de cuivre hydraté dans l'eau du robinet et 500 c^m³ d'une solution de 20 g. de chaux éteinte blutée dans l'eau du robinet. On verse simultanément les deux solutions sur un entonnoir débouchant dans un flacon de 1 litre. On agite vigoureusement le flacon plein.

6° **Bouillie Barousse.** — On prépare une solution de 20 g. de ce produit (mélange de sulfate de cuivre hydraté et de carbonate de sodium) dans l'eau du robinet. C'est un produit commercial qui nous a été fourni par le Laboratoire de Viticulture de l'Institut Agricole d'Algérie.

7° **Bouillie Cadoret.** — On prépare 500 c^m³ d'une solution de 40 g. de sulfate de cuivre hydraté dans l'eau du robinet et 500 c^m³ d'une solution de 40 g. de chaux éteinte blutée dans l'eau du robinet. On verse simultanément les deux solutions sur un entonnoir débouchant dans un flacon de 1 litre et on agite vigoureusement.

8° **Bouillie Viri-Cuivre.** — On prépare 1.000 c^m³ d'une solution de 20 g. d'un mélange d'oxychlorure de cuivre et de colorant, (produit fourni par le Laboratoire de Viticulture de l'Institut Agricole d'Algérie) dans l'eau du robinet. Ce mélange contient 30 % de cuivre.

9° **Bouillie Verdet neutre.** — On prépare 1.000 c^m³ d'une solution de 10 g. de poudre Verdet neutre, fournie par le Laboratoire de Viticulture dans l'eau du robinet.

10° **Bouillie Caffaro.** — On prépare 1.000 c^m³ d'une solution de 10 gr. de poudre Caffaro (Laboratoire de Viticulture) dans l'eau du robinet.

11° **Bouillie Casale.** — On prépare 1.000 c^m³ d'une solution dans de l'eau distillée de :

2 g. de sulfate de cuivre hydraté,

0,5 g. d'acide citrique,

0,05 g. d'une solution concentrée de chlorure ferrique,

le tout neutralisé par de la soude concentrée.

12° **Bouillie de sulfate de cuivre.** — On prépare 1.000 c^m³ d'une solution de 3 g. de sulfate de cuivre dans l'eau du robinet.

13° **Bouillie phospho-cuprique.** — On prépare 500 c^m³ d'une solution dans l'eau du robinet de 10 g. de sulfate de cuivre et 250 c^m³ d'une solution de 12,5 g. de phosphate trisodique dans l'eau du robinet, en verse la solution de phosphate dans celle de sulfate et on étend à 1 litre.

14° **Bouillie cupro-ammoniacale.** — On prépare 500 c^m³ d'une solution de 10 g. de sulfate de cuivre hydraté et de 10 g. de sulfate

d'ammoniaque dans de l'eau de robinet et 500 cm³ d'une solution de 14 g. de carbonate de soude dans l'eau de robinet. On verse les deux solutions simultanément sur un entonnoir débouchant dans un flacon de 1 litre.

15° **Bouillie Perret.** — On prépare 500 cm³ d'une solution de 20 g. de sulfate de cuivre et de 1 g. de sucre Candi dans l'eau du robinet et 500 cm³ d'une solution de 10 g. de chaux vive dans l'eau de robinet. On verse simultanément les deux solutions dans un entonnoir débouchant dans un flacon de 1 litre (8 bis).

Les bouillies ainsi préparées sont laissées au repos. On prélève ensuite le liquide surnageant. Les mesures de pH ont donné pour ces liquides à 18° centigrades, le tableau II suivant :

TABLEAU II

Bouillies	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
pH.....	4,60	12,74	5,98	11,53	13,56	5,42	13,68	6,74	5,40	7,40	14	4,96	7,52	5,48	12,72

Les mesures du p Cu, à la même température effectuées dans les liquides ont donné :

TABLEAU III

Bouillies	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Emv... ..	33	220	63	202		98	255	103	35	129	1 ^o 3	53	168	115	153
pCu.....	2,12	6,58	2,95	6,74		3,20	7,64	3,78	2,16	4,12	5,93	2,59	2,26	4,05	6,24

Le p Cu est calculé à l'aide de l'équation (1) et la mesure se fait dans le liquide qui surnage sur le dépôt décanté après 48 heures de repos. (8)

(8) Voir plus loin l'évolution expérimentale du pCu en fonction du temps.

(8 bis) L'eau de l'Institut Agricole d'Algérie dont nous sommes servis pour la confection des bouillies avait la composition suivante :

6,4	milliéquivalents	par litre de	CO ₃ =
8,64	»	»	Cl —
22,6	»	»	SO ₄ =
5	»	»	Ca ++
29	»	»	Mg ++

La chaux viticole contient, de son côté, 0,2 milliéquivalent de Ca ++ par gramme.

Parallèlement à ces recherches, nous avons pu faire un examen micrographique des dépôts qui présentent des contextures et des formes extrêmement variées.

Ces dépôts, séchés dans les conditions naturelles à la lumière du soleil, sont alors traités par 5 cm^3 d'eau de pluie, puis sur les eaux de dissolution qui rappellent les liquides obtenus dans les conditions culturales nous reprenons les mesures de notre couple d'éléments biophysiques pH et pCu. Nous avons trouvé :

TABLEAU IV

Bouillies	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH.....	2,32	6,60	5,64	6,12	6,65	6,96	6,53	6,00	1,21	5,16	6,60	4,44
Emv.....	22	148	127	153	135	142	123	132	34	145	212	58
pCu.....	2,82	4,86	4,36	4,98	4,55	4,75	4,27	4,48	2,15	4,79	6,39	2,72

Si nous comparons les tableaux II, III, IV, nous constatons que les mesures effectuées au moment même de la préparation des bouillies ont des valeurs de pH et de pCu supérieures, dans l'ensemble, à celles obtenues dans les dissolutions des dépôts dans l'eau de pluie. En ce qui concerne particulièrement le pCu le tableau III montre des valeurs en général supérieures au pCu limite de 5 que nous avons admis comme seuil de toxicité pour l'ion cuivre. Un certain nombre de bouillies, les numéros 1, 3, 6, 8, 9, 10, 12, 14 ont des pCu inférieurs à 5 ce qui semble indiquer une activité initiale du cuivre suffisamment toxique. D'autres bouillies les numéros 4, 13, 15 ont des pCu aux environs de 6 et par conséquent au moment précis de leur obtention ont une toxicité qui peut également être considérée comme suffisante. Enfin, les bouillies 7, avec des pCu aux environs de 8 s'éloignent au moment de leurs préparations de la zone des pCu toxiques.

Retenons, avant d'étudier plus spécialement les bouillies traditionnelles que le système hétérogène constituant une bouillie évolue dans le temps. Retenons également que les dépôts traités par l'eau de pluie se trouvent dans des conditions physico-chimiques extrêmement différentes de celles que l'on rencontre au moment des préparations des bouillies elles-mêmes. C'est ainsi que le tableau IV

montre pour toutes les bouillies des pCu de redissolution des dépôts tous inférieurs au pCu toxique de 5. Seule la bouillie n°11 (Casale) évolue très peu et son pCu passe de 6,71 à 6,39, ce qui permet d'accorder, à la rigueur, à ce pCu des valeurs toxiques à la limite de la déficience.

Résumons les observations précédentes en indiquant dans le tableau V les chutes de pCu et de pH en passant des bouillies liquides initiales aux eaux de redissolution des dépôts :

TABLEAU V

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH des Bouillies	4,60	12,74	5,98	11,53	13,56	5,42	13,68	6,74	5,40	7,40	14,00	4,96
pH des Dépôts	2,52	6,60	5,64	6,12	6,65	6,96	6,53	6,00	1,21	5,16	6,60	4,41
pHB - pHd	2,08	6,14	0,34	5,41	6,91	1,54	7,15	0,74	4,29	2,24	7,40	0,52
pCu des Bouillies	2,12	6,58	2,95	6,74	»	8,19	7,64	3,78	2,16	6,78	6,71	2,59
pCu des Dépôts	2,82	4,86	4,36	4,98	4,55	4,72	4,27	4,48	2,15	4,79	6,39	2,72
pCuB - pCuD	0,70	1,72	1,41	1,76	»	3,47	3,37	0,70	0,01	1,99	0,32	0,13

Tout ce qui précède est purement expérimental. Les chiffres obtenus permettent cependant de déduire la valeur du coefficient d'activité moyen des ions cuivre en solution dans les bouillies. Il nous suffit de rappeler que si on désigne par f le coefficient d'activité en question, G la concentration en molécules-grammes de cuivre par litre, le pCu est simplement le cologarithme du produit $f \times G$.

D'autre part des théories récentes et complexes sur les électrolytes ont abouti à des formules théoriques permettant le calcul approximatif du coefficient d'activité moyen (Formule de DEBYE-HUCKEL (9)). Nous en avons fait une application à nos bouillies. Les nombres tant expérimentaux que théoriques sont assemblés dans le tableau VI.

(9) H. FALKENHAGEN. — Electrolytes. — Traduction G. Mano, Alcan, 1934.

TABLEAU VI

	1	2	3	4	7	14
pCu	2,12	6,58	2,95	6,74	7,64	2,71
f calculé Debye	0,113	0,0198	0,0198	0,0198	0,00009	0,00246
f expérimental	0,095	0,0000032	0,0139	0,0000023	0,00000014	0,0048

Nous remarquons que les bouillies à réaction acide 1, 3, 14 ont des coefficients d'activité obtenus par expérience voisins de ceux calculés par la formule de Debye. La concordance s'affirme d'autant plus nette que la réaction ionique s'exprime par un pH plus bas. Nous admettons, volontiers qu'il s'agit là de sulfate de cuivre libre, en excès dans la phase liquide de la bouillie. Au contraire pour les bouillies alcalines, le coefficient d'activité moyen expérimental est extrêmement plus faible, l'ion cuivre se trouve alors soit engagé dans un complexe chimique, soit adsorbé sur les interfaces solides-liquides de la bouillie.

III

Les bouillies traditionnelles au sulfate de cuivre hydraté complexé par la chaux ont fait l'objet d'études expérimentales très suivies. Elles ont acquis droit de cité et leurs préparations pratiques s'effectuent suivant des tours de mains différents mais consacrés. Des concentrations respectives variables en alcalino-terreux et en sulfate de cuivre ont été étudiées. Les doses admises dans la pratique culturale prennent souvent des valeurs qui s'accordent en moyenne sur la proportion classique d'une partie de sulfate de cuivre en cristaux pour une partie de chaux viticole. Les modes de dissolution, les conditions du mélange ont, elles aussi, fait l'objet d'études variées. La littérature mentionne également les travaux de chimie pure sur la question. Nous citerons PICARD qui envisage au cours de l'alcalinisation croissante du sulfate de cuivre, d'abord l'existence d'un mélange de sulfates basiques, parmi lesquels le sulfate tetracuvrique ($\text{SO}_4, 4 \text{CuO}, 4 \text{H}_2\text{O}$) puis d'un mélange d'hydrate de cuivre et de chaux ($\text{SO}_4, 5 \text{CuO}, \text{CaO}$), ensuite d'un mélange double de cuivre et de chaux. PICARD et PICKERING pensent que la bouillie

passer par une phase acide ($\text{Cu SO}_4, 3 \text{ Ca (OH)}_2, \text{H}_2\text{O}$) puis par une phase neutre ($\text{Cu SO}_4, \text{Cu O}, \text{H}_2\text{O}$), enfin une phase alcaline ($\text{Cu SO}_4, 4 \text{ Cu (OH)}_2, 3 \text{ Cu (OH)}_2$). Ces auteurs recommandent de préparer la bouillie en versant le sulfate de Cuivre dans le lait de chaux.

En tous cas, d'après la documentation, il faut que la bouillie obtenue conduise à des dépôts durables desquels le cuivre pourra être enlevé soit par les pluies, soit par les échanges hydriques sur le végétal lui-même.

Notre méthode de travail appliquée tout spécialement à la bouillie type bordelaise nous a permis de nous rendre compte de l'exactitude relative des théories chimiques émises à son sujet, et du rôle *important des conditions physiques d'obtention du mélange*. Nous avons pu également rechercher *la dose limite* acceptable pour le sulfate de cuivre.

Les solutions initiales de sulfate de cuivre et le lait de chaux se correspondant volume à volume pour l'obtention de la bouillie 2/1, nous avons effectué les mélanges comme nous l'avons déjà indiqué, à savoir :

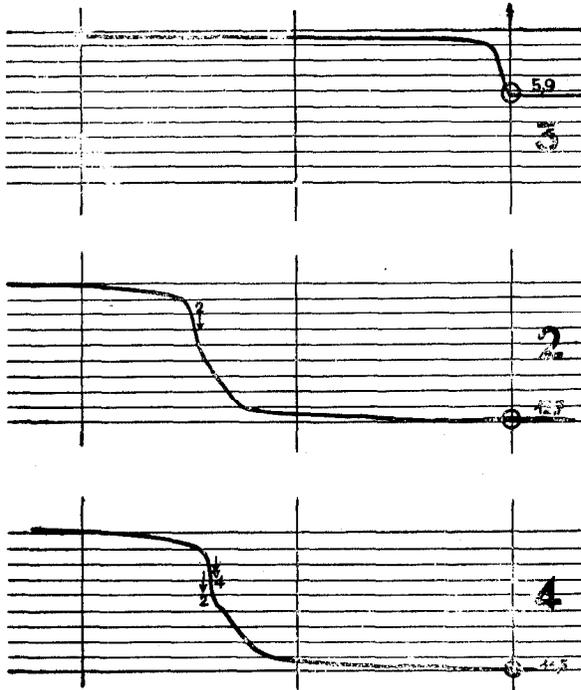
- 2) Mélange simultané des liqueurs réagissantes et agitation continue,
- 3) Lait de chaux versé dans la solution de sulfate de cuivre,
- 4) Sulfate de cuivre versé dans le lait de chaux.

La bouillie obtenue par le procédé (3) est acide, les bouillies (2) et (4) sont alcalines, le mélange simultané des 2 liqueurs conduisant à une alcalinité plus forte (12,7 contre 11,5). Nous avons pensé que ces systèmes dispersés différemment et très hétérogènes constituaient des mixtures différentes. Les courbes de la figure 2 ont été obtenues à l'aide de notre dispositif.

Elles représentent les courbes de neutralisation de la phase liquide de la bouillie. La courbe n° 3 de la bouillie acide obtenue par titrage à l'acide sulfurique donne une ligne uniforme qui traduit simplement l'acidification progressive du milieu par un acide fort. Au contraire, les courbes 2 et 4 des bouillies alcalines neutralisées par le même acide sulfurique présentent des formes différentes de la courbe 3 mais assez voisines entre elles. Si on compare spécialement les points importants de l'inflexion de ces deux courbes — points marqués sur la figure par les flèches 2 et 4 — nous constatons que la courbe 4 arrive plus vite à son point d'inflexion que la courbe 2, ce qui indique

une alcalinité plus retenue de la bouillie (2) ; le complexe cuprique (2) est en somme plus tamponné que le complexe (4) : Ceci semble dire que la bouillie (2) complexe son cuivre plus fortement que la bouillie (4).

Figure 2

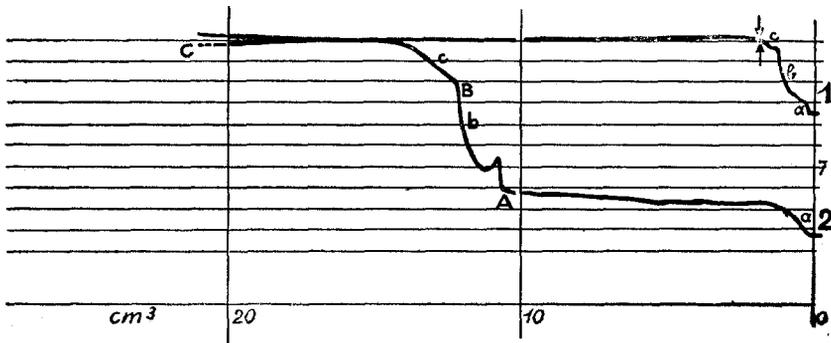


Nous avons pu apporter également une faible contribution à l'étude des équilibres chimiques intermédiaires qui prennent naissance au cours de l'obtention de la bouillie (4).

Nous plaçons dans notre appareil 10 cm³ d'un lait de chaux à 10 grammes par litre ; puis nous introduisons, comme nous l'avons indiqué, un liquide réactif constitué par la solution de sulfate de cuivre 0,1 N et nous suivons à l'électrode d'antimoine les variations de pH du milieu. L'enregistrement photographique du phénomène nous a donné la courbe n° 2 de la figure 3.

En abscisses sont repérés les centimètres cubes de sulfate de cuivre introduits. Sur cette ligne on constate, en accord avec les auteurs cités, une partie nettement alcaline de l'origine au point A, une partie neutre du point A au point B, enfin une partie acide du point B au point C. Chacun de ces équilibres chimiquement en évidence des points d'inflexion que l'on peut approximativement placer en a, b, c, ce qui conforme l'existence d'au moins 3 phases sucesives dans l'obtention de la bouillie. La phase alcaline est très tamponnée ; la phase neutre est extrêmement brève et instable avec un coefficient — tampon faible et enfin la phase acide est moins tamponnée que la phase alcaline. Nous ne pouvons pas indiquer la composition de ces phases comme l'ont fait les auteurs indiqués. Du reste, il nous paraît délicat, du point de vue chimique, de donner des formules développées de ces réactions. Ce que nous pouvons simplement affirmer et notre courbe en donne l'image, c'est qu'il existe bien 3 phases. Il y aurait intérêt à dépouiller davantage la cinétique des équilibres successifs qui apparaissent, c'est un travail difficile.

Figure 3



La figure 3 montre également un enregistrement photographique marqué 1. Il s'agit là de la variation du pCu obtenu au cours de la préparation de la bouillie par neutralisation de la chaux dans le vase à titration par le sulfate de cuivre du débitmètre. Les liqueurs sont exactement celles qui correspondent à la courbe 2. L'ionographe est ici obtenu en substituant au couple électrométrique de mesure des pH celui indiqué pour la mesure du pCu . Bien qu'à une échelle plus réduite, l'observation attentive de cette courbe met encore en évidence 3 points d'inflexion. Il y a là, par conséquent, double confirmation de l'existence de trois phases successives, de plus ; nous

constatons que le pCu de la bouillie obtenue dans notre appareil se stabilise à partir de la double flèche marquée sur notre photo. L'abscisse de cette double flèche indique donc le volume de solution de sulfate de cuivre nécessaire pour arriver à la stabilisation du pCu. Si le volume de sulfate de cuivre versé augmente au delà de cette abscisse, on se trouve, physico-chimiquement parlant, en présence d'un excès de sulfate de cuivre. Compte tenu de toutes nos observations exposées au cours de ce mémoire et surtout de l'hypothèse fondamentale qui met en œuvre l'activité des ions cuivre, nous pouvons dire que l'abscisse de la double flèche correspond au minimum de sulfate de cuivre à utiliser. Par notre graphique, nous voyons qu'il faut 2,07 cm³ de sulfate de cuivre 0,1 N pour 10 cm³ de lait de chaux à 10 grammes par litre. Le calcul donne alors pour 1 de chaux 0,498 de sulfate de cuivre hydraté. Rapportés à l'échelle de la pratique 498 grammes de sulfate de cuivre, soit environ 500 grammes, constituent la dose limite de sulfate de cuivre pour 1 kilo de chaux viticole.

Théoriquement si on admet que le seuil de toxicité de la chaux est de 1/10.000 soit 10 grammes par hectolitre, il suffit de les complexer avec 5 grammes de sulfate de cuivre. On arrive là à des proportions extrêmement faibles. Ce résultat est simplement théorique et nous nous gardons bien d'en préconiser l'emploi. Mais si nous raisonnons à l'échelle de 1 kilo de chaux par hectolitre que la pratique culturale emploie normalement, notre travail met en évidence la teneur de cuivre correspondante à 0,5 kilo par hectolitre. Par rapport aux bouillies 1/1 la bouillie 0,5/1 qui résulte de nos travaux apporte une économie de 50 % en cuivre. D'ailleurs, récemment, on a mis en évidence son efficacité culturale (10).

(10) J. LAFFONT. — Bulletin Offic. Internat. du Vin. — Mars 1941, n° 144, p. 43.

Dans le mémoire précédent nous avons vu par quels moyens rapides et commodes il était devenu possible de se rendre compte dans quel état d'activité se trouve le Cu^{++} d'une bouillie. Cela, nous a permis de trouver les doses limites de cuivre nécessaire à la complexion d'une bouillie quelconque. Nous pensons donc, très volontiers, que nous mettons entre les mains des chercheurs un outil qui doit permettre de gagner du temps dans la recherche qui s'impose pour essayer des bouillies économiques en cuivre.

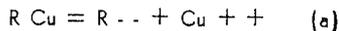
1) En corrélation très étroite avec notre travail, et aussi avec tout ce qui a pu être tenté dans ce domaine, nous voudrions, de l'angle biophysique poser le problème des bouillies.

Nous serions heureux si notre manière de voir pouvait susciter quelques travaux, qui ne manqueraient pas d'intérêt à l'heure actuelle.

2) L'action toxique de l'ion Cu^{++} étant admise pour un certain pCu, on devra s'efforcer de complexer le Cu^{++} dans un milieu susceptible de former un dépôt **durable**, de ne pas être trop soluble, de ne pas attaquer l'épiderme végétal par brûlure acide ou alcaline, enfin de libérer **raisonnablement** les ions Cu^{++} avec une **activité** convenable de l'ordre d'un pCu aux environs de 6 au minimum. (Millardet).

3) Les recherches devront donc tendre à engager les ions Cu^{++} dans un édifice colloïdal ou pseudo-colloïdal dans lequel se trouveraient réalisés le mieux possible les desiderata précédents.

4) Imaginons l'ion Cu^{++} complexé dans un édifice moléculaire hétérogène quelconque R. Nous devons avoir, en suspension dans l'eau, un équilibre de la forme symbolique :



qui, sera conditionné par l'équation d'équilibre :

$$k (\text{R Cu}) = (\text{R} \cdot \cdot) \times (\text{Cu}^{++}) \quad (\text{b})$$

5) La toxicité du Cu^{++} apparaît pour des doses très faibles de Cu^{++} . On cherchera donc un complexe R Cu peu soluble dans l'eau.

6) Si, on tient compte de la variation résultante de l'équilibre acido-alcalin d'un milieu colloïdal de cette nature, on a intérêt à obtenir un départ de Cu^{++} assez lent. Cela maintiendra le potentiel cuprique du dépôt plus longtemps. Cela évitera également les variations trop brutales de pH de milieu.

On peut résoudre la question en complexant le Cu^{++} avec des **acides** ou des **bases faibles**, voire même avec des **amphotères** si possible (de façon à obtenir une valeur de K de l'égalité (b) suffisamment faible). Dans ce cas les phénomènes tampons amèneront une libération douce et équilibrée d'ions Cu^{++} .

7) On peut complexer le cuivre avec :

Bases faibles

Acides faibles

- a) chaux
- b) carbonate de soude
- c) ammoniacque
- d) éthonolamine
- e) nicotine.
- etc.

- a) carbonique
- b) phosphorique
- c) citrique
- d) silicique
- e) acides gras à savons de Cu^{++} insolubles.
- etc.

8) L'adhérence sera réalisée soit mécaniquement dans le cas des bouillies **très alcalines** à la **chaux** par exemple qui laissent un support-matériel.

Dans d'autres cas, on peut obtenir la saponification des acides libres des cérides des épidermes végétaux par l'alcalinité de la bouillie (bouillie ammoniacale par exemple).

Pour les complexions avec les acides, on pourra augmenter l'adhérence dans le cas des acides gras par leur sulfonation préalable à la préparation de la bouillie.

9) Enfin, du point de vue du complexe cuprique obtenu, l'**ordre** dans lequel se fait le mélange des composants de la bouillie, **conditionne** le comportement mécanique du dépôt et sa structure, comme cela résulte des observations du précédent travail. Il faut également tenir compte de la **composition minérale** de l'eau servant à la confection de la bouillie, aspect non négligeable en ce qui concerne les eaux naturelles algériennes très diversement et fortement minéralisées.

Laboratoire de Biophysique de l'Institut Agricole d'Algérie,

(Octobre 1941).