

pâle. Dans le cas contraire, il faut l'agiter avec du carbonate de potasse et la distiller. Le test avec le pétrole est également recommandable.

Contrôle de l'ammoniaque: Une bande de papier humidifié de tournesol rouge, maintenue par le bouchon de la bouteille d'acétone, et pendant au-dessus de l'acétone, ne doit pas bleuir au bout de quelques temps, sinon l'acétone doit être agitée avec un peu d'acide oxalique finement pulvérisé puis distillé.

Contrôle de l'aldéhyde: On chauffe 10 cm<sup>3</sup> d'acétone et 5 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate d'argent ammoniacale pendant 15 minutes au bain-marie bouillant sous réfrigérant à reflux. Le liquide ne doit pas devenir brunâtre.

#### 1. Technique de la précipitation de l'acide phosphorique.

Le volume indiqué de solution d'acide phosphorique est mesuré au moyen d'une pipette étalonnée par les services officiels et introduit dans un bécher de 250 cm<sup>3</sup>. Si l'engrais en solution contient de l'acide sulfurique, on complète à 50 cm<sup>3</sup> le volume mesuré de la solution d'acide phosphorique avec de l'acide nitrique (d = 1,20), au moyen d'une éprouvette exactement graduée. Dans tous les autres cas, le volume mesuré de la solution d'engrais est complété à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'acide nitrique contenant de l'acide sulfurique.

Le liquide, dont le volume est de 50 cm<sup>3</sup> — on part toujours de ce volume pour effectuer la précipitation — est chauffé dans un bécher au-dessus d'une toile métallique, sans employer d'agitateur, jusqu'à début d'ébullition; on éloigne alors du feu, on agite durant quelques secondes, de façon que les parois du bécher ne soient plus surchauffées; on fait couler aussitôt d'une éprouvette graduée de 50 cm<sup>3</sup> le réactif au sulfomolybdate, au milieu de la solution et on laisse couvert. Dès que la plus grande partie du précipité s'est déposée, mais après 5 minutes au maximum, on remue fortement avec un agitateur pendant une demi-minute. Avec de la pratique, on peut aussi, au lieu d'agiter avec un agitateur, remuer habilement pendant le même temps. Après 2 à 18 heures (si l'on doit avoir moins de 3 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, après 12 à 18 heures), on filtre sur creuset Gooch.

On lave après avoir fait passer le liquide surnageant, immédiatement au moins cinq fois avec une solution de nitrate d'ammonium à 2 %, tout en ayant soin de faire passer dans le creuset les petites parties de précipité jaune adhérent au vase de précipitation au moyen d'un agitateur recouvert d'un morceau de caoutchouc.

On remplit alors aussitôt le creuset complètement et deux fois à moitié avec de l'acétone, en aspirant chaque fois complètement le liquide. On essuie alors soigneusement le creuset en dehors et on le met immédiatement dans une enceinte où le vide est poussé, dans lequel la pression ne doit dépasser en aucun cas 150 mm. (exsiccateur à vide). Après une demi-heure le creuset est soit pesé aussitôt, soit placé jusqu'au moment de la pesée dans un exsiccateur, qui est préparé avec un mélange à parties égales d'eau et d'acide sulfurique. Le phosphomolybdate d'ammonium contient en ce cas 3,295 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> si bien que son poids, multiplié par le facteur 0,03295, donne la quantité d'acide phosphorique présente.

#### 2. Méthode au citrate d'ammonium.

Réactifs: 1. Solution de citrate d'ammonium (pour l'acide phosphorique total et soluble eau) — On prépare d'abord une solution d'acide citrique contenant par litre 800 g. d'acide citrique cristallisé. De cette solution on verse lentement par un entonnoir effilé 1,25 litre sur 3,5 litres d'ammoniaque (d = 0,91), qui se trouvent dans un vase de 10 litres avec environ 4 litres d'eau, en agitant et refroidissant constamment. On évite ainsi les pertes d'ammoniaque. Après refroidissement, le liquide est complété à 10 litres avec de l'eau. Une trop faible teneur en ammoniaque de la solution de citrate est une source d'erreurs.

100 cm<sup>3</sup> de la solution de citrate préparée et conservée sans perte contiennent 10 g. d'acide citrique et 7,96 g. d'ammoniaque totale, correspondant à 6,55 g. d'azote. Dans ces 7,96 g., il y a: 5,53 g. d'ammoniaque libre, correspondant à 4,54 g. d'azote. Pour contrôler cette solution, on dilue à 1 litre 25 cm<sup>3</sup> de la

solution de citrate d'ammonium (le mieux est de les mesurer dans un petit ballon verseur jaugé et qu'on doit rincer). On en prend 50 cm<sup>3</sup> pour la détermination de l'ammoniaque. Ces 50 cm<sup>3</sup> correspondent à 1,25 cm<sup>3</sup> de la solution de citrate initiale. A l'exclusion de toute perte, ils doivent contenir 0,0818 g. d'azote ammoniacal.

2. Solution de citrate de fer (pour l'acide phosphorique des scories soluble dans l'acide citrique, et les solutions de phosphates riches en acide silicique).

On emploie la solution d'acide citrique du § 1, qui contient 800 g. d'acide citrique par litre. A 1,25 l. de cette solution, on ajoute encore 30 g. de chlorure de fer (non décomposé, facilement soluble et donnant une solution claire) qui ont été dissous en chauffant légèrement, dans environ 50 cm<sup>3</sup> d'eau et on rince avec peu d'eau. On fait couler cette solution très lentement, par un entonnoir effilé, en agitant soigneusement et en refroidissant, dans 3,5 litres de solution d'ammoniaque (d = 0,91) qui se trouvent dans un vase de 5 litres; après complet refroidissement à température ambiante, on complète au trait et on homogénéise. La solution de citrate de fer contient deux fois plus d'acide citrique et d'ammoniaque que la solution. 1. Pour la contrôler, on opère exactement de même, mais avec cette différence qu'on prend non pas 50 cm<sup>3</sup>, mais 25 cm<sup>3</sup> de la solution diluée (25 cm<sup>3</sup> dans 1 litre). A l'exclusion de toute perte, ils doivent également contenir 0,0818 d'azote ammoniacal.

3. Liqueur magnésienne. On dissout 550 g. de chlorure de magnésium cristallisé, 700 g. de chlorure d'ammonium et 2,5 litres d'ammoniaque (d = 0,91) dans assez d'eau pour faire 10 litres.

a) Précipitation de l'acide phosphorique soluble eau du superphosphate et de ses mélanges.

De la solution de superphosphate agitée avec de l'eau, 50 cm<sup>3</sup> (= 1 g. de substance) sont mélangés avec 50 cm<sup>3</sup> de la solution de citrate d'ammonium d'après la méthode au citrate, puis versés avec 25 cm<sup>3</sup> de la solution magnésienne, dans un bécher à parois épaisses. Cette solution magnésienne est à ajouter rapidement et à mélanger également aussitôt avec la solution par agitation. On agite alors à l'agitateur pendant une demi-heure. La filtration, le lavage et la calcination du précipité sont conduits comme d'habitude.

b) Précipitation de l'acide phosphorique soluble eau des superphosphates doubles.

Pour les superphosphates et les superphosphates doubles ayant une teneur en acide phosphorique dépassant 20 %, on prend seulement 25 cm<sup>3</sup> = 0,5 g. de substance, mais on utilise les mêmes quantités de réactifs qu'au § a. Quand il s'agit de superphosphates doubles, on fait bouillir pendant 10 minutes 25 cm<sup>3</sup> avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique (d = 1,40) pour transformer les acides méta- et pyrophosphoriques éventuellement présents en la forme ortho précipitable. Après avoir mis la solution de citrate d'ammonium, on ajoute une quantité d'ammoniaque correspondant à l'acide nitrique qu'on y a mis, on refroidit et on continue comme pour les superphosphates ordinaires.

c) Précipitation de l'acide phosphorique total (par exemple, scories Thomas) 50 cm<sup>3</sup> (= 0,5 g. de substance) du filtrat extrait sont neutralisés par de l'ammoniaque (d = 0,91) jusqu'au trouble commençant. On ajoute alors 50 cm<sup>3</sup> de la solution de citrate d'ammonium, puis 25 cm<sup>3</sup> de la liqueur magnésienne et on place aussitôt sur l'agitateur. Il est en général plus difficile d'obtenir la totalité du précipité que, par exemple, dans les solutions de superphosphates; c'est pourquoi, il est préférable d'agiter pendant 1 heure.

## D. Analyse des amendements calcaires

### 1. Détermination du CaO total

a) Amendements calcaires à faible teneur en SiO<sub>2</sub>, Al et Fe. Réactifs: 1. Acide chlorhydrique d = 1,20. 2. Acide nitrique

- 9 h. 30 Visite du dôme de Speyer et des tombes impériales; visite de l'Institut de recherches agronomiques du Palatinat, à Speyer.
- 13 h. 00 Déjeuner à Worms (prix: de 2,50 à 5.— DM); visite du dôme.
- 15 h. 30 Visite d'exploitations agronomiques à Rosengarten (plaine du Rhin).
- 17 h. 30 Continuation par le couvent de Lorch à Heppenheim. Dégustation de vins de la Bergstrasse, à la coopérative viticole de Heppenheim.
- 19 h. 00 Retour. Arrivée à Heidelberg vers 19 h. 30.

Le nombre des participants est limité à 90 personnes.

### Excursion IV

Thème de l'excursion: Progrès des essais et recherches agronomiques.

- 9 h. 15 Départ en autobus de la Stadthalle d'Heidelberg pour Darmstadt.
- 10 h. 30 Inauguration solennelle de la Maison de l'Agriculture Paul Wagner (Institut de recherches agronomiques de Darmstadt), visite des nouvelles constructions de l'Institut et des plantations.
- 13 h. 00 Réception par la Municipalité de Darmstadt, la chambre agricole et forestière de Hesse-Nassau, Francfort/M., et de la Fabrique de produits chimiques E. Merck, Darmstadt, sur la Mathildenhöhe, avec déjeuner en commun.
- 15 h. 00 Occasion de visiter les Usines E. Merck (Quarante personnes environ). Pour les autres participants, tour de la ville reconstruite de Darmstadt et de la maison natale de Justus v. Liebig.
- 17 h. 00 Le café sera pris en commun au pavillon de chasse Kranichstein. Possibilité de visiter le musée de la chasse.
- 18 h. 30 Retour. Arrivée à Heidelberg vers 19 h. 30.

Le nombre des participants est limité à 90 personnes.

## Manifestations en Société, Randonnées et Programme pour les Dames

### Dimanche, le 8 septembre 1957

- 20 h. 30 **Réception** au Restaurant de la Stadthalle d'Heidelberg pour tous les participants au Congrès, y compris les dames; occasion de prendre une collation.
- Conférence avec projections lumineuses** sur le Vieil Heidelberg, (par M. Bernd Boehle, écrivain).

### Lundi, le 9 septembre 1957

- 21 h. 00 **Illumination du château.** Manifestation pour tous les congressistes, y compris les dames, sur invitation de la Ville d'Heidelberg et de la direction du Congrès.
- L'illumination du château sera suivie depuis des bateaux sur le Neckar. Départ des bateaux à 20 h. 30 **précises**, près de la Stadthalle. Retour vers 22 h. 00.

### Mardi, le 10 septembre 1957

- 10 h. 00 **Visite du Musée du Palatinat** (pour les dames seulement, entrée libre); sous la conduite du directeur du musée, Dr Pesgen.
- 16 h. 00 **Goûter pour les dames** à l'Hôtel du Château (Schlosshotel); rendez-vous dans le hall de cet hôtel (café sera au prix de 3.50 DM).
- 18 h. 30 jusqu'à 19 h. 30 **Réception-cocktail offerte par l'industrie allemande des engrais** (pour tous les participants et les dames).

### Mercredi, le 11 septembre 1957

- 11 h. 00 Visite de la **bibliothèque universitaire** et du vieux cachot (pour les dames seulement, entrée libre). Rassemblement: place de l'Université.