

zufällig fast genau im Verhältnis von 5 : 1 stehen, so ist die Menge der in einem Liter der Vorratslösung enthaltenen Zitronensäure dieselbe Zahl wie die in Milligramm ausgedrückte Menge Stickstoff, der die zur Neutralisation verbrauchten Titrierlauge entspricht.

Beispiel: 1 cm<sup>3</sup> Titrierlauge entspricht 3,502 mg Stickstoff. Zur Neutralisation von 50 cm<sup>3</sup> der, wie angegeben, verdünnten Zitronensäure werden 28,57 cm<sup>3</sup> verbraucht. Also enthält 1 l der Vorratslösung, wie nötig,  $3,502 \cdot 28,57 = 100,0$  g Zitronensäure.

Ein Volumenteil der Vorratslösung wird nun mit Wasser auf 5 Volumenteile verdünnt und so die 2 %ige Zitronensäure erhalten.

a) Behandlung von Thomasphosphat mit Zitronensäurelösung. 5 g des durch ein 2-mm-Sieb gegebenen Thomasphosphates werden in eine 500 cm<sup>3</sup> fassende trockene Stohmannsche Flasche gebracht. Der Flaschenhals soll mindestens eine 2 cm lichte Weite und über der Marke eine Länge von mindestens 8 cm besitzen, damit beim Schütteln genügend Spielraum für die Flüssigkeit bleibt. Um ein Zusammenbacken der Substanz zu vermeiden, spült man vor dem Einwiegen der Substanz die Flasche mit Alkohol aus und schüttelt gut um. Nach dem Einwiegen wird dann die Flasche unter beständigem Umschwenken mit 2 %iger Zitronensäurelösung von 17,5° C bis zur Marke aufgefüllt und mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Hierauf wird die Flasche in den Rotierapparat nach P. Wagner eingespannt, der in der Minute 30 bis 40 Umdrehungen machen soll.

Dann wird sofort durch ein Faltenfilter von etwa 24 cm Durchmesser in ein trockenes oder mit dem ersten Filtrat ausgespültes Glasgefäß filtriert. Das Filtrat ist stets auf volle Klarheit zu prüfen. Von diesem werden 50 cm<sup>3</sup> (= 0,5 g Substanz) in ein dickwandiges Becherglas (Glasstutzen) pipettiert und die Phosphorsäure ausgefällt.

b) Behandlung von Mischdüngern (z. B. Ammoniak-Superphosphat) mit Zitronensäurelösung.

Die Probe wird zunächst durch ein Sieb mit 1 mm Lochweite gebracht. Von dieser Probe werden 5 g mit 500 cm<sup>3</sup> 2 %iger Zitronensäurelösung — wie Thomasphosphat — eine halbe Stunde im Rotierapparat geschüttelt. Danach wird filtriert und vom Filtrat ein aliquoter Teil nach der Methode von V. Lorenz weiterbehandelt.

## II. Die Ausfällung der Phosphorsäure

### 1. Molybdänmethode von N. V. Lorenz

Reagenzien: 1. Sulfatmolybdänreagens. In einer reichlich 10 l fassenden Flasche mit einer bei 10 l Fassungsraum angebrachten Marke gibt man zu 500 g Ammonsulfat 4500 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (s = 1,40) und schüttelt kräftig um. Ferner übergießt man in einem 3-l-Stehkolben 750 g gepulvertes Ammoniummolybdat mit 2 l siedend heissem Wasser und schüttelt bis zur Lösung um. Eine zweite gleichgrosse Menge Ammoniummolybdat wird gleicherweise behandelt. Bleibt ein grösserer unlöslicher Rückstand, so ist das verwendete Ammoniummolybdat für diesen Zweck nicht brauchbar. Man lässt auf Zimmertemperatur erkalten und giesst die Lösung alsdann in dünnem Strahl unter Umschwenken in die ammoniumsulfathaltige Salpetersäure. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf 10 l auf und mischt gut durch. Das fertige Reagens muss in einer Flasche aus braunem Glas an einem dunklen, kühlen Ort aufbewahrt werden.

Zur Abscheidung etwa in den Reagenzien vorhandener Phosphorsäure lässt man die Lösung vor Benutzung etwa 2 Tage lang stehen. Vor Gebrauch ist die Lösung zu filtrieren. 2. Salpetersäure, s = 1,20. 3. Salpetersäure, s = 1,40. 4. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure. Man giesst 30 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (s = 1,84) zu 1 l Salpetersäure (s = 1,20) und mischt gut durch. 5. 2 %ige Ammoniumnitratlösung. Sollte die Lösung nicht schon schwach sauer reagieren, so säuert man sie mit ein paar Tropfen Salpetersäure zur ganz schwachsauren Reaktion an. Man verwendet Ammoniumnitrat, reinst, krist. 6. Aceton (reinst). Das Aceton ist in Flaschen aus braunem Glas

aufzubewahren. Für den vorliegenden Zweck brauchbares Aceton muss sich in dem gleichen Volumen Wasser klar mischen, neutral reagieren, keine über 60° C siedenden Anteile enthalten und den folgenden Prüfungen auf die Abwesenheit beachtenswerter Mengen von Wasser, Ammoniak und Aldehyd genügen.

Prüfung auf Wasser: Das Aceton darf wasserfreies Kupfersulfat beim Schütteln höchstens ganz blassblau färben. Andernfalls ist es mit Kaliumcarbonat zu schütteln und zu destillieren. Empfehlenswert ist auch die Prüfung mit Petroleum.

Prüfung auf Ammoniak: Ein in den Stopfen der Acetonflasche eingeklemmter, in dem Luftraum über dem Aceton hängender, angefeuchteter Streifen rotes Lackmuspapier darf sich auch im Verlauf einiger Zeit nicht bläuen, sonst muss das Aceton mit etwas feingepulverter Oxalsäure geschüttelt und destilliert werden.

Prüfung auf Aldehyd: Es werden 10 cm<sup>3</sup> Aceton mit 5 cm<sup>3</sup> ammoniakalischer Silberlösung 15 Minuten lang im siedenden Wasserbad unter Rückflusskühlung erhitzt. Die Flüssigkeit darf sich dabei nicht bräunlich färben.

Ausführung der Phosphorsäurefällung: Das vorgeschriebene Volumen der Phosphorsäurelösung misst man mit einer amtlich geeichten Pipette in ein 250 cm<sup>3</sup> fassendes Becherglas.

Liegt ein schwefelsaurer Aufschluss eines Düngers vor, so wird das abgemessene Volumen der Phosphorsäurelösung mit Salpetersäure (s = 1,20) mit Hilfe eines genauen Messzylinders auf 50 cm<sup>3</sup> ergänzt. In allen übrigen Fällen wird das abgemessene Volumen der Düngerlösung mit schwefelsäurehaltiger Salpetersäure auf 50 cm<sup>3</sup> gebracht.

Die 50 cm<sup>3</sup> betragende Flüssigkeit — von diesem Volumen ist stets bei der Fällung auszugehen — wird in dem Becherglas über einem Drahtnetz ohne Benutzung eines Glasstabes erhitzt, bis die ersten Kochblasen erscheinen; man entfernt dann vom Feuer, schwenkt einige Sekunden lang um, so dass die Wände des Becherglases nicht mehr überhitzt sind, giesst sofort aus einem Messzylinder 50 cm<sup>3</sup> Sulfatmolybdänreagens in die Mitte der Lösung und stellt sie bedeckt hin. Sobald sich die Hauptmenge des Niederschlages zu Boden gesetzt hat, längstens aber nach 5 Minuten, rührt man mit einem Glasstab eine halbe Minute lang heftig um. Bei einiger Übung kann man statt des Rührens mit dem Glasstab die vorgeschriebene Zeit auch tüchtig umschwenken. Nach 2 bis 18 Stunden (wenn weniger als 3 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu erwarten sind, nach 12 bis 18 Stunden) filtriert man durch einen Gooch-Tiegel.

Man wäscht, nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durchgelaufen ist, unverzüglich wenigstens fünfmal mit 2 %iger Ammoniumnitratlösung, indem man Sorge trägt, dass dabei an dem Fällungsgläse anhaftende Teilchen des gelben Niederschlages mit Hilfe eines mit einem Gummischlauchstückchen überzogenen Glasstabes in den Tiegel gebracht werden.

Man füllt nun sofort den Tiegel einmal voll und zweimal etwa halbvoll mit Aceton, indem man jedesmal absaugt. Sodann wischt man den Tiegel aussen sorgfältig ab und bringt ihn sofort in einen Raum mit hoher Luftverdünnung, in dem jedenfalls nicht mehr als 150 mm Luftdruck herrschen (Vakuumsikkator). Nach einer halben Stunde ist der Tiegel entweder sofort zu wägen oder bis unmittelbar vor der Wägung in einen Exsikkator zu stellen, der mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen Wasser und konz. Schwefelsäure beschickt ist.

Das Ammoniumphosphormolybdat enthält in diesem Zustand 3,295 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, so dass sein Gewicht, multipliziert mit dem Faktor 0,03295 die vorhandene Phosphorsäuremenge angibt.

### 2. Ammoniumzitratt-Methode.

Reagenzien:

1. Ammoniumzitratlösung (Für Gesamt- und wasserlösliche Phosphorsäure.) Man stellt sich zunächst eine Zitronensäurelösung her, die im Liter 800 g krist. Zitronensäure enthält. Von dieser Lösung lässt man 1,25 l zu 3,5 l Ammoniak (s =

## Le comité yougoslave d'organisation

Präsident: Slavko KOMAR, Député au Parlement, Membre du Gouvernement, Beograd.

Vice-Président: Ing. agr. Jordan BLAZEVSKI, Secrétaire de la Chambre d'Agriculture de la R.F.P. Yougoslave, Président de la Confédération Yougoslave des Ingénieurs et Techniciens en agriculture, Beograd.

Secrétaire général: Ing. agr. Djurdje JELENIC, assistant de la Faculté agronomique, Secrétaire de la Société Yougoslave de la Science du Sol, Beograd.

### Membres du Bureau

Dr Stevan NIKOLIC, professeur de la Faculté agronomique, Président de la Société Yougoslave de la Science du Sol, Beograd.

Ing. agr. Pavle SUMANOVAC, Député au Parlement Fédératif, Beograd.

Ing. agr. Naum MARTINOVIC, Secrétaire du Centre des engrais à la Chambre d'agriculture de la R. F. P. Yougoslave, Beograd.

Ing. Jovan ILIC, Directeur des Usines des engrais azotés, Beograd.

Ing. Toma MAKSIMOVIC, Secrétaire à la Chambre d'Industrie Fédérative, Beograd.

### Membres

Ing. Vojin POPOVIC, Secrétaire général de la Chambre d'Agriculture Fédérative, Député, Vice-Président au Parlement, Beograd.

Ing. Milun IVANOVIC, Secrétaire du Secrétariat de l'Agriculture du Gouvernement, Beograd.

Prof. Dr Ilija DJURICIC, Recteur de l'Université à Beograd. Ante RAOS, représentant de «Zadrujni Savez», Beograd.

Ing. Zvonko MORIC, Secrétaire général de la Chambre d'Industrie Fédérative, Beograd.

Ivo BARBALIC, Secrétaire général de la Chambre Etrangère du Commerce, Beograd.

Rista BAJALSKI, Secrétaire général de la Chambre du Commerce Fédérative, Beograd.

Ljuba MIJATOVIC, Sous-secrétaire d'Etat, Beograd.

Djuro UZELAC, Directeur de la Direction Fédérative pour le ravitaillement, Beograd.

Branko PESIC, Député au Parlement, Président de la Commune, Zemun.

Ing. agr. Miodrag STOJADINOVIC, Député au Parlement, Directeur de la domaine «Oplenac», Beograd-Oplenac.

Rajko MANOJLOVIC, Directeur de l'Usine «Zorka», Sabac. Nedeljko RADOJICIC, Directeur de l'Usine «Zorka», Subotica.

Vojin KRTOLICA, Directeur de l'«Hempro», Beograd.

Ing. agr. Lazar STOJKOVIC, Professeur et Doyen de la Faculté agronomique, Novi Sad.

Milovan POPADIC, Vice-directeur «Invest-import», Beograd. Gavra RADOJICKI, Directeur de «Poljostroj», Novi Sad.

Selim SELIMI, Directeur de «Nova Brazda», Beograd. Jakov ROJE, Directeur de l'Usine de la Cyanamide de chaux, Dugi Rat.

D. MOROVIC, Directeur de l'«Agroinvest», Zagreb.

Ing. agr. Vjekoslav BARICIC, Vice-directeur de la «Kemikalija», Zagreb.

Ing. agr. Vladimir MIHALIC, Chargé de cours de la Faculté agronomique et forestière, Zagreb.

Oskar KUCAN, Directeur de la «Poljoopskrba», Zagreb.

Viktor STOPAR, Directeur général de l'Usine de la Cyanamide de chaux, Ruse.

Hilbert KAMILO, Directeur général de la «Cinkarna», Celje.

Anton TURK, Directeur de «Agrotehnika», Ljubljana.

Prof. Vinko SADAR, Faculté agronomique, Ljubljana.

Tripo MILICEVIC, Directeur de l'Usine de l'azote, Gorazde.

Ing. Slavko BAUM, Directeur de l'Usine «Boris Kidric», Lukavac.

Directeur de l'Usine Zenica.

Ing. Jakov SUNJIC, Directeur de l'Institut «Vodoprivreda», Sarajevo.

Ing. Dusan ASANOVIC, Titograd.

Ing. Milan JEKIC, Chargé de cours de la Faculté agronomique, Skopje.

Cako IKONOMOVSKI, Directeur de l'«Agrosnabditeľ», Skopje.

Ing. Ilija OROVCANEC, Directeur de l'Institut agricole, Skopje.

## L'ordre du jour

VENDREDI 27 avril 1956, 9.00 h. Ouverture de la Vème ASSEMBLEE GENERALE

- I. Allocutions des Autorités yougoslaves
- II. Allocution du Président du C. I. E. C., Dr Ernest FEISST, ing. agr., ancien Ministre de Suisse
- III. Election des Vice-Présidents de l'Assemblée
- IV. **Les OLIGO-ELEMENTS, DIAGNOSTIC et THERAPEUTIQUE**

Rapporteur général: Prof. Dr Stevan NIKOLIC  
Professeur de la Faculté Agronomique  
Président de la Société Yougoslave de la Science du Sol (Zemun) Beograd

### Les rapporteurs nationaux

Samedi 28 avril 1956

1. **Die Mikro-Nährstoffe in ihrer Bedeutung für Boden, Pflanze und Düngung.**  
Prof. Dr. Karl SCHARRER, Direktor, Agrikulturchemisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Giessen, Deutschland.
2. **Les oligo-éléments — carences — excès — diagnostic et traitement de ces maladies — emploi des oligo-éléments dans la fertilisation.**  
Ing. agr. Serge Paul TROCME, Station Centrale d'Agronomie, Versailles, France.
3. **On the Occurrence and Behaviour of Trace Elements in Soils.**  
Sten STAHLBERG, The Royal Agricultural College Uppsala, Sweden.
4. **Les micro-éléments, dans le métabolisme organique minéral du sol.**  
Prof. Claudio ANTONIANI, Direttore, Istituto di Industrie Agrarie, Università degli Studi di Milano, Milano, Italia.
5. **«Problèmes d'application de microéléments dans l'agriculture populaire d'Etat de l'U.S.S.R.» et «La méthode de la détermination d'insuffisance du cuivre, zinc et du cobalt dans le sol de Lettonie avec l'application de ces microéléments dans la culture des plantes et animaux».**  
PEIVE J. B., Président d'Académie des sciences lettone d'U.S.S.R.
6. **Contributions à l'étude de quelques microéléments dans les conditions de la République Populaire Roumaine.**  
Prof. ing. agr. David DAVIDESCU, Professeur à l'Institut des recherches agronomiques, Bucarest, Roumanie.