

teur. Un contenu éventuel de nitrate s'extrait d'abord par distillation de l'acide nitrique. Ensuite on évapore avec précaution sur petite flamme et fait l'analyse de manière habituelle. D'autres chercheurs sont d'avis que, de cette façon, il reste encore toujours une partie du nitrate dans le mélange KJELDAHL. On pourrait pourtant essayer de compléter l'élimination de l'acide nitrique par distillation à vapeur.

2. Détermination d'ammoniaque —N par NaOC₁ (Note de l'ing. PIERRAIN)

La méthode à l'hyperchlorite, recommandée par M. PIERRAIN pour le dosage ammoniacal dans les engrais libres de substances oxydantes peut faire gagner beaucoup de temps. Par l'emploi de brome comme indicateur, on pourra probablement améliorer l'exactitude de la titration jodométrique. La méthode jodométrique entre donc aussi en considération pour l'analyse d'engrais ammoniacaux.

Mentionnons encore que la méthode NaOC₁— ou NaOBr peut s'employer aussi au procédé KJELDAHL pour la détermination immédiate (sans distillation) d'ammoniaque (9). Le titrage se fait dans ce cas avec du persulfate ou du perhydrol. De cette manière on peut abrégé considérablement la durée de l'analyse aussi avec la méthode KJELDAHL.

3. Potasse

Dans la première séance de la Commission (voir compte-rendu: M. DAUJAT) il a été proposé de faire une comparaison entre les méthodes chimiques et photométriques à la flamme. Quant à la méthode chimique l'on s'est déjà mis d'accord sur la méthode au perchlorate. Cette méthode est en général bien éprouvée. Toutefois, elle exige bien du travail et, s'il s'agit de sulfates, un procédé spécial (libération de sulfate au moyen de chlorite de barium [1]).

Avec la photométrie à la flamme on peut déterminer la potasse immédiatement après dissolution des sels, mais il faut faire les observations suivantes:

- Selon nos expériences, l'exactitude de cette méthode est de 0,1—0,2 pour cent.
- Dans la flamme de propane et avec des filtres d'interférence (nous utilisons l'appareil LANGE), la soude gêne très peu. Mais il est très important que les courbes de titrage soient établies avec des sels de la même composition d'anions (donc pour le chlorite de potasse, la potasse patent et le sulfate de potasse avec emploi de sulfate; pour la kainite, le sel de potasse de 40 et le sel de potasse de 20 avec emploi de NaCl₁).
- Probablement le déplacement par des anions est le plus marquant à une température très basse de la flamme (emploi de gaz de la ville) et insignifiant lorsqu'on emploie l'acétylène; le déplacement par les cations augmente avec l'augmentation de la température (II).

4. Chaux

Nous désirons attirer l'attention sur le fait que la chaux elle aussi peut facilement être titrée par photométrie à la flamme, au moins lorsqu'il s'agit de grandes quantités, comme c'est

le cas des engrais à la chaux et des dolomies. La manière la plus simple d'effectuer l'analyse photométrique à la flamme est de dissoudre la chaux dans de l'acide chlorhydrique étendu et après neutralisation à l'ammoniaque de précipiter le calcium par l'oxalate. Après filtration, on dilue l'oxalate de chaux dans l'acide chlorhydrique et analyse la solution par photométrie. De cette manière on peut aussi analyser des engrais de chaux magnésiens sans recourir à un procédé spécial, par le précipité d'oxalate (qui contient toujours de la magnésie) car la magnésie ne gêne pas dans la flamme. La solution de chaux devra, si possible, être exempte de soude, parce que des quantités considérables de soude pourraient gêner le titrage du calcium. Il faut tenir compte que les signes pour la potasse, la soude et la chaux se trouvent respectivement au 767, 589 et 616 m μ , tandis que la chaux fait voir encore une ligne accessoire à 585,7. Comme la sélectivité des filtres n'est pas plus grande que = 15 m μ , il y a chez Na et Ca toujours encore une certaine interférence.

Literatur

- Rauterberg, E. und Knippenberg E., Stickstoffbestimmung in nitrathaltigen Pflanzen, *Bodenkunde und Pflanzenernährung*, 13, 194 (1939).
- Deys W. B. und Frl. M. S. M. Bosman, Hett nitragehalte van gewasmonsters, *Verslag van het C. I. L. O. over 1949 (Wageningen)* 134—137.
- Lindner, R. C., Rapid Analysis for inorganic constituents, *Plant Physiology*, 19, 76—89 (1944).
- Lindner, R. C., and Harley, C. P., A rapid method for the determination of nitrogen in plant tissue, *Science*, n. 5. 96, 565—566 (1942).
- Official Methods of Analysis of the A. O. A. C., 7th Ed. (1950). 13 (Total Nitrogen, methods to include nitrogen of nitrates).
- Dickinson, W. E., Kjeldahl method as applied to determination of nitrogen in nitrates, *Anal. Chem.*, 26, 777—779 (1954).
- Man Th. J. de, De samenstelling van graseiwit, *Landbouwkunding Tijdschrift*, 54, 739 (1942).
- Kolthoff, I. M., *Die Massanalyse* (1931) 512/3.
- Unveröffentlichte Methoden:
 - für Blutfiltrat
 - für Pflanzenmaterial
 Méthodes inédites:
 - pour le filtrage de sang
 - pour le filtrage de matériel végétal
- Voorschriften Rijkslandbouw Proefstation Maastricht, Serie K 210.
- Riehm, H., Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium im Flammenphotometer nach Riehm=Lange, *Zeitschrift für anal. Chemie* 128, 249 (1948).

Littérature

union, le Comité international pour l'Unification des Méthodes d'Analyse des Engrais établit:

- Quels dosages il est opportun de prescrire pour déterminer le titre des différents engrais.
- Quelle méthode, ou quelles méthodes de dosage on doit prendre en considération pour chaque détermination, en précisant les modalités exécutives de ces méthodes et en chargeant un certain nombre d'Instituts, choisis à ce propos dans chaque Pays, d'effectuer le contrôle des méthodes qui ne seraient pas jugées dès à présent acceptables

par tout le monde. Après une raisonnable période de contrôle (6 mois, une année), les nouvelles méthodes pourraient être acceptées comme «officielles», sur le plan international, si elles sont reconnues propres au but et suffisamment exactes, sur la base de rapports présentés par les différents laboratoires au Comité du C. I. E. C. qui devrait naturellement examiner ces rapports, les coordonner et décider à leur égard.

En accédant au désir exprimé par le Secrétariat Général du C. I. E. C. je me suis occupé particulièrement des méthodes

Dosage de l'Azote

Annexe no 1

| Dosages pris en examen | Méthodes prises en examen | Méthodes que le Comité du C. I. E. C. | | | |
|--|---|---------------------------------------|--------------------|---|------------------------|
| | | accepte comme officielles | soumet au contrôle | les modalités exécutives sont décrites dans | |
| | | | | Bibl. | Pag. |
| 1. Azote ammoniacal | 1. Par titrage de l'ammoniaque libéré après dist.: a) en présence d'hydrate de sodium b) en présence d'oxyde de magnésium | | | (1) | 11 |
| | | | | (2) | 44-56-71-96 126-143 |
| 2. Azote nitrique | 1. Par titrage direct, après addition de formal déhyde 1. Par distillation et titrage de l'ammoniaque produit après réduction: a) en présence de fer red. et d'acide (ULSCH) b) en présence d'alliage de DEVARDA c) en présence d'alliage de ARND 2. En mesurant l'oxyde d'azote produit par l'action du FeCl ₂ en solution chlorhydrique: a) Procédé SCHULZE et TIEMANN b) Procédé SCHLOESING 3. En détruisant l'ammoniaque et l'urée par l'hypobromite alcalin et dosage du nitrate au moyen de l'alliage de DEVARDA (dans les engrais composés) | | | (1) | 12 |
| | | | | (2) | 72-153 |
| 3. Azote organique en l'absence de nitrates Azote total | 1. Procédé KJELDAHL | | | (1) | 13 |
| | | | | (1) | 14 |
| 4. Azote organique en présence de nitrates | 1. Procédé JODLBAUER — Azote total 2. Procédé FOERSTER — Azote total 3. Dosage de l'azote organique après élimination de l'azote nitrique au moyen de FeCl ₂ en sol. chlorhydrique — Procédé KJELDAHL | | | (1) | 12 |
| | | | | (2) | 179 |
| dans la Cyanamide calcique: | 1. Procédé KJELDAHL | | | (2) | 75-97-123-168 |
| | | | | (1) | 153 |
| 5. Azote total | 1. a) Procédé KJELDAHL • b) Procédé KJELDAHL en commençant avec de l'H ₂ SO ₄ dil. c) Après réduction en présence de chlorure stanneux et de fer red. (Cyanamide en perles) | | | (1) | 7 |
| | | | | (1) | 9 |
| 6. Azote de composés solubles dans de l'HCl à 1 % contenus dans la Cyanamide calcique granulée | 1. Procédé KJELDAHL après traitement au cuivre et au chlorure stanneux | | | (1) | 10 |
| | | | | (2) | 102-129 |
| 7. Azote cyanamidique | 1. Précipitation en sels d'argent et traitement du précipité au procédé KJELDAHL 2. Précipitation en sels d'argent et titrage de l'excédent d'argent par la méthode VOLHARD | | | (1) | 8 |
| | | | | (2) | 27-46-99-151 |
| 8. Azote dicyandiamidique | 1. Procédé KJELDAHL à la dicyandiamide d'argent soluble dans une solution d'ammoniaque (méthode SUCHIER et LONZA) | | | (1) | 10 |
| | | | | (2) | 151 |
| 9. Azote nitrique | 1. Par précipitation avec du Nitron (d'après BUSCH) | | | (1) | 11 |
| | | | | (2) | 151 |
| dans l'Urée: | 1. Procédé KJELDAHL en commençant avec de l'acide sulfurique dilué | | | (1) | 9 |
| | | | | (2) | 141 |
| 10. Azote total | 1. Par précipitation de la dixanthylurée (méthode FOSSE) | | | (3) | 143 |
| 11. Azote uréique | 1. Réaction colorimétrique | | | (4) | 72 |
| 12. Biuret | | | | | |