

Røntgenografisk faseanalyse af gødningsmidler med henblik på gødningsanalysens udvikling

Af Aksel Tovborg Jensen¹ og Hanne Flyge¹, Carl Göran Lamm²
og Gudmund Thorvardarson²

Indledning

Ved fremkomsten af moderne former for blandingsgødninger er der opstået analytiske problemer ved bestemmelsen af gødningers indhold af »tilgængelige« stoffer. Som »tilgængelige« kan man for enkeltgødninger – ofte med fuld ret – vedtage at forstå de »vandopløselige« komponenter defineret som den mængde, der opløses ved en nøje beskrevet konventionel fremgangsmåde. Ifølge den af Landbrugsministeriet for tiden autoriserede metode (1) defineres således et gødningsstofs indhold af en vandopløselig forbindelse som den mængde, der går i opløsning, når gødningsstoffet rystes med vand i forholdet 1:80 i 1 time ved stuetemperatur og derefter fortyndes til forholdet 1:100. Under denne vandekstraktion af blandingsgødning kan det imidlertid tænkes, at ioner fra en vandopløselig komponent udfældes som en tungtopløselig forbindelse med andre ioner. Desuden kan der i blandingsgødninger forekomme forbindelser, hvis opløselighed er for ringe til, at den totale tilstedeværende mængde går i opløsning ved de anvendte ekstraktionsforhold og temperaturer, eller hvis opløsningshastighed er for lille til, at hele den tilsatte mængde opløses ved 1 times rystning.

Det er velkendt, at man gennem den sædvanlige kemiske analyse af et gødningsmiddel i reglen kun får oplysning om, hvilke ioner de i prøven indeholdte grundstoffer danner. Hvilke kemiske kombinationer (krystaller, forbindelser, faser o.s.v.) de forekommer i, kan derimod ikke bestemmes ved de sædvanlige analysemetoder, hvis centrale operation er en opløsningsproces, hvorved de enkelte faser bliver til frie ioner. Til bestemmelse af hvilke

faser, der findes i en prøve (faseanalyse, faseidentifikation) har man adskillige metoder, hvoraf de to vigtigste er den polarisationsmikroskopiske og den røntgenografiske. Af begge metoder findes der talrige større og mindre beskrivelser, som ikke skal resumeres her.

I de senere år er der publiceret en række røntgenografiske faseanalyser både af de »konventionelle« enkeltgødninger og af de nye blandingsgødninger. De tidligste faseundersøgelser blev foretaget på superfosfat med det formål at få oplyst, om dets calciumsulfat fandtes i form af anhydrit eller et bestemt hydrat (2). Derimod foreligger der ingen til bundsgående faseanalyse af den anden klassiske fosfatgødning thomasfosfat. Dette stofs faseanalyse må vel også nærmere betegnes som et mineralogisk end et typisk uorganisk-kemisk problem.

Ifølge det ovenfor anførte er det dog først med blandingsgødningerne, at faseanalysen får virkelig interesse. Der foreligger en række udenlandske undersøgelser, hvoraf kan nævnes arbejder af *Coates og Crewe* (3) fra det engelske gødningsfirma Fisons laboratorium i Levington, Ipswich, og et overordentlig interessant arbejde af *Lindqvist* (4), Ultuna, Sverige. Dette omfatter undersøgelser af 28 enkelt- eller blandingsgødninger, hvoraf 6 er gentagelser af gødninger med samme navn, men fra forskellige producenter. Heri fandt og identificerede han 27 distinkte faser foruden et par blandingskrystaller af substitutionstypen K^+ for NH_4^+ . Desuden fandtes et ikke nærmere angivet antal højtemperaturmodifikationer af NH_4NO_3 og KNO_3 samt nogle ikke identificerede faser. Det skal i denne forbindelse noteres, at Lindqvist ikke kunne påvise kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) eller epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) i de af ham undersøgte magnesiumholdige blandingsgødninger.

1. Kemisk Laboratorium, Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, København.

2. Kemisk Laboratorium A, Danmarks tekniske højskole, Lyngby.

Lindqvist, der desværre har publiceret sit store arbejde meget kortfattet, anfører, at hans resultater ikke kan gøre krav på at være repræsentative. Han konkluderer, at det ikke tilkommer kemien at undersøge, hvilken betydning det har i praksis, at plantenæringsstofferne forekommer i forskellige faser, selv om praktikerne bør være vidende om forholdene. Han mener ikke, at et mere indgående arbejde kan retfærdiggøres, hvis man ikke i det enkelte tilfælde må antage, at en faseanalyse virkelig kan være af praktisk betydning.

Nærværende artikels forfattere kan kun være enige med Lindqvist i den sidste konklusion.

Med hensyn til den første kan følgende anføres: Praktikerne, der arbejder med gødninger i målforskning, kan være af to typer:

- 1) den, der planlægger og bedømmer gødningsforsøg
- 2) den, der udvælger eller udarbejder de analysemetoder, som skal være retningsgivende for vurderingen af gødningsforsøg.

Det kan næppe antages, at praktikerne af type 1 har et så omfattende kendskab til systematisk uorganisk kemi, at han uden yderligere vejledning kan drage de mulige praktiske konsekvenser af en given faseanalyse. Praktikerne af type 2 vil i reglen bestræbe sig på at tilrettelægge konventionelle analysemetoder så rationelt som muligt, således at de derved opnåede analyseresultater kan ventes at blive nært korrelerede med de ved gødningsforsøg fundne udbytter. Men også han kan have nytte af en diskussion af faseanalysens resultater.

Faseanalysens betydning i gødningsanvendelsens praksis og gødningsanalysen

Ved faseanalysens hjælp er det muligt at udpege gødninger, der indeholder så reaktionstræge faser, at de sædvanlige kemiske (autoriserede) analysemetoder vil give resultater, der dels er yderst vanskeligt reproducerbare og dels ikke er sammenlignelige med de analyseresultater, der opnås ved forsøg med de konventionelle gødninger. Vanskeligt reproducerbare analyseresultater er slet ikke egnede til kontrol i handel ogandel og lidet egnede til at vejlede gødningsforsøgsmanden.

Kun en tekniker fra kunstgødningsproduktion

og handel kan være interesseret i studiet af de ganske letopløselige faser i et gødningsmiddel. Det er næppe af interesse for en landbrugsforsøgsmand at vide, om NH_4NO_3 og KNO_3 forekommer separat eller som polymorfe blandingskrystaller og i hvilke modifikationer, da disse faser alle er hurtigt og let opløselige. For teknikeren er det derimod vigtigt her at kende fasesammensætningen, f.eks. fordi varens lagerfasthed kan variere med denne. Således er det vigtigt, at en vare ikke bager sammen, hvilket navnlig gælder for NH_4NO_3 , idet det er velkendt, at sammenbagning af dette stof har ført til voldsomme eksplosionsulykker.

Nedenfor gives en foreløbig oversigt over de gængse forekommende faser af makronæringsstoffer i vore gødningsmidler, inddelt efter faserens opløselighed.

a) Meget let opløselige faser

Af meget let og hurtigt opløselige faser kan anføres følgende:

$\text{KCl-KNO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-3K}_2\text{SO}_4$
 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4\text{,K)}_2\text{SO}_4$
 Blandingskrystaller mellem KNO_3 og NH_4NO_3
 $\text{Ca(NO}_3\text{)}_2\text{,4H}_2\text{O-NH}_4\text{NO}_3\text{,5Ca(NO}_3\text{)}_2\text{,10H}_2\text{O}$
 $\text{CaCN}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-Ca(H}_2\text{PO}_4\text{)}_2\text{,H}_2\text{O}$
 $\text{MgSO}_4\text{,7H}_2\text{O}$

Alle disse faser vil gå i opløsning ved den i indledningen nævnte, autoriserede vandekstraktion. De vil også hurtigt opløses i jordvæsken og altså virke hurtigt som gødninger.

b) Faser, der opløses langsomt

Kaliumsyngenit (K_2SO_4 , CaSO_4 , H_2O), den tilsvarende NH_4 -forbindelse samt de to forbindelsers blandingskrystaller vil næppe afgive alle deres K^+ og NH_4^+ ioner ved rystning med vand i forholdet 1:80 i 1 time ved stuetemperatur. Også KH_2PO_4 samt denne forbindelses blandingskrystaller med $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ er langsomt opløselige og bør holdes under opsyn, selv om de konventionelt er vandopløselige for analytikeren og hurtigt virkende som gødningsmidler.

c) Tungt opløselige, værdiløse faser

En række faser er uopløselige eller meget tungt opløselige i vand, men får ringe betydning for ana-

lytikerer, da de ikke indeholder bestanddele af gødningsmæssig værdi. Sådanne faser er: kvarts – grafit – anhydrit (CaSO_4) – $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ – CaCO_3 (alle modifikationer).

d) *Tungt opløselige eller opløselighedstræge, værdifulde faser*

Her skal nævnes fem faser, hvis tilstedeværelse eller fravær i blandingsgødninger afgjort bør kendes og tages i betragtning ved planlægning af analysemetoder for handelsgødninger, og kendes af forsøgsmanden:

monetit	(CaHPO_4)
brushit	($\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$)
apatit	($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$)
kieserit	($\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$)
dolomit	($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$)

De to calciumfosfater, monetit og brushit, er tungtopløselige i vand og vil heri – ligesom $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ – hydrolyseres til en surere opløsning og et mere basisk fosfat (kolloid hydroxylapatit eller $2\frac{2}{3}$ fosfat*), der udskilles. Opløsnings- og hydrolyseprocessen for de to sekundære calciumfosfater er væsentlig langsommere end for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$, og det er derfor af betydning for forsøgsmanden at kende fasesammensætningen af en given fosforholdig gødning. Gødninger, der indeholder sekundære calciumfosfater vil overføre deres fosfationer til jordvæsken meget langsommere end superfosfat.

I overensstemmelse med, at monetit er et hårdere mineral end brushit, er det førstnævnte sekundære calciumfosfat et trægere stof end det sidstnævnte (12). Der foreligger et arbejde (5) om den hastighed, hvormed brushit omsættes, når det anvendes som gødning, men derimod intet om monetit, selv om dette stof må antages oftere at være til stede i blandingsgødninger end brushit. Grunden til denne antagelse er, at brushit kun er holdbar ved lav temperatur. Ved udskillelse af

vandige opløsninger får man ren brushit ved stuetemperatur, blandinger af monetit og brushit ved moderat temperatur og ren monetit ved 100°C . Ved fremstilling af en blandingsgødning er det sandsynligt, at temperaturen stiger så meget over stuetemperaturen, at monetitdannelsen begunstiges.

Superfosfatets virksomme bestanddel er $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$. Dette fosfat opløses ret hurtigt, men kræver en temmelig høj værdi af forholdet vand/prøve, for at der ikke under rystningen skal foregå den ovenfor omtalte hydrolyse resulterende i udskillelse af et basisk calciumfosfat.

For gødninger, der indeholder det ene af eller begge de ovennævnte sekundære calciumfosfater, er resultatet af en konventionel bestemmelse af den vandopløselige fosformængde følgelig ikke sammenlignelig med resultatet af samme analyse udført f.eks. på superfosfat. Det kan endnu ikke siges hvilken ekstraktionsmetode, der vil give det mest meningsfulde tal for fosfatindholdet i en brushit- eller monetitholdig gødning og som derfor bør anvendes. Det vil imidlertid give en god vejledning ved undersøgelse af en given ekstraktionsmetodik, at man følger opløsningsprocessen med tiden, ikke blot kemisk, men også ved faseanalyse af gødningen og af det bundfald, der bliver tilbage efter en ekstraktion. Bedst ville det være kvantitativt at måle reflektionsintensiteten fra en stærk og isoleret liggende linie i pulverdiagrammet af den fase, hvis opløsningshastighed under de givne omstændigheder, man er interesseret i. Denne bestemmelse foretages lettest med et røntgendiffractionmeter.

Egne undersøgelser

Det er ovenfor vist, hvor vigtigt det er at kunne følge hastigheden for opløsning eller udfældning af en træg fase, der indeholder gødningsmæssigt værdifulde bestanddele. Årsagen til at nærværende undersøgelse blev taget op, var frygten for udskillelse af struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$) eller andre tungtopløselige magnesiumforbindelser ved behandling af Mg-holdige blandingsgødninger med vand, idet den autoriserede ekstraktionsmetode anvendt på nogle handelsgødninger har givet en opløsning med et lavere indhold af vandopløse-

*) Dette stof har sammensætningen $\text{Ca}_5\text{H}(\text{PO}_4)_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Betegnelsen $2\frac{2}{3}$ fosfat er indført af N. Bjerrums skole. $2\frac{2}{3}$ er antal ækvivalenter metal pr. mol. fosforsyre i saltet. Det betegnes ofte helt irrationelt som oktocalciumfosfat. Det ville være glædeligt, om saltet, der ofte udskilles i den dyriske organisme, også blev fundet som mineral og kunne gives et mineralnavn.

ligt magnesium end det af fabrikanten deklarerede. Dette forhold kunne dog også forklares ved den tilsatte magnesiumforbindelses langsomme opløselighed.

Der udvalgte til denne undersøgelse de i tabel 1 viste gødninger, d.v.s. fem NPK-gødninger fra Norsk Hydro og to PK-gødninger fra Dansk Svovlsyre- og Superphosphat Fabrik A/S i kombination med og uden magnesium, granuleret eller

Tabel 1

Gødning nr.	Angivet indhold af vandopløseligt N-P-K (%)	Angivet Mg-indhold (%)	Fysisk tilstand	pH i vandekstrakt 1:100
1	16 - 5 - 12	1,2	granuleret	5,63
2	16 - 5 - 12	1,2	knust	5,60
3	15 - 4 - 12	2,5	granuleret	5,48
4	14 - 4 - 17	1,2	granuleret	5,81
5	0 - 5 - 13	1,2	knust	3,60
6	15 - 4 - 11	0	knust	5,55
7	0 - 5 - 13	0	knust	4,30

knust. Prøve nr. 2 er identisk med prøve nr. 1, men knust, så at den kunne passere en 1 mm sigte. I de magnesiumholdige gødninger havde Landbrugsministeriets Gødningstilsyns laboratorium kun kunnet påvise 12-19% af det deklarerede indhold af vandopløseligt magnesium ved anvendelse af den autoriserede ekstraktionsmetode. Væsentlig større mængder magnesium opløstes dog ved kogning af gødningen med vand i varierende mængdeforhold.

10 g gødning rystedes i 1 døgn med 1 liter destilleret vand, hvorefter opløsningens pH-værdi blev bestemt med glaselektrode. Som gennemsnit for NPK-gødningerne fandtes pH = 5,61 og for PK-gødningerne pH = 3,95 (tabel 1).

Udgår man fra de i tabel 1 angivne indhold af vandopløseligt N, P, K og Mg, samt forudsætter man, at halvdelen af den tilstedeværende vandopløselige kvælstofmængde findes som ammonium og resten som nitrat, kan man beregne de enkelte ionkoncentrationer i den opløsning, der er opnået ved rystning af gødning med vand i forholdet 1:80, når alt fosfat, ammonium og magnesium er

gået i opløsning. For gødninger med angivet indhold af vandopløseligt Mg på henholdsvis 1,2 og

Tabel 2. Beregnet totalkoncentration i ligevægtsopløsningen efter rystning af gødning med vand i forhold 1:80 ved stuetemperatur.
mol/l

	Angivet indhold af vandopløseligt N-P-K (%)			
	16 - 5 - 12	15 - 4 - 12	14 - 4 - 17	0 - 5 - 13
Ammonium	0,071	0,067	0,062	0,000
Fosfat	0,020	0,016	0,016	0,020

2,5% Mg vil samme opløsning ligeledes indeholde $6,17 \cdot 10^{-3}$ eller $1,29 \cdot 10^{-2}$ mol Mg/l.

I dette medium kunne man tænke sig en udfældning af $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ($S = 2,5 \cdot 10^{-13}$, $pS = 12,6$) eller af $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($S = 9,25 \cdot 10^{-15}$, $pS = 14,0$), hvor S betyder opløselighedsproduktet og pS den negative logaritme heraf. Forholdene overskues bedst ved benyttelse af et logaritmisk (Arnfelt) diagram (6). Tabel 3 gengiver de derved

Tabel 3. Ionkoncentrationen (C mol/l) efter fuldstændig opløsning af magnesium, ammonium og fosfat i gødning med vand i forholdet 1:80 ved stuetemperatur vurderet ved hjælp af et logaritmisk (Arnfelt) diagram.
 $pC = -\log C$

	pMg^{++} (1,2%)	pMg^{++} (2,5%)	pNH_4^+	pPO_4^{---}
NPK gødning				
pH = 5,61 ...	2,21	1,89	1,15	10,2
PK gødning				
pH = 3,95 ...	2,21	1,89		ca. 13,5

fundne, omtrentlige koncentrationer af de relevante ioner i opløsningen. Heraf ses, at i ingen af opløsningerne overskrides opløselighedsprodukterne af disse to forbindelser, men også at den beregnede sum af de negative ioneksponenter af Mg^{++} , NH_4^+ og PO_4^{---} i NPK-gødningsopløsningen er 13,56 eller 13,24 ved de to magnesiumkoncentrationer og således ligger farligt nær pS-værdien af $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Således vil magnesiumammoniumfosfatet kunne udskilles af opløsningen, hvis dens pH-værdi overskrider ca. 6. Dette kunne f.eks. tænkes ske ved den ofte anvendte fremgangsmåde at pudre granulerede gød-

ninger med kalkholdige midler, for at undgå at granulaterne klæber sammen.

I foreliggende tilfælde vil en forringet vandopløselighed ifølge den autoriserede analysemetode således primært skyldes en langsom opløsning. Blandingsgødningers magnesiumindhold er formentlig oftest tilsat i form af kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), som erfaringsmæssigt er langsomt opløseligt. *Precht* og *Wittjen* (7) undersøgte allerede 1881 kieserits dannelses- og opløselighedsforhold og senere undersøgelser af *Uebler* (8) samt *Zdanovskii* og *Karazhanov* (9) har beskæftiget sig med dette stofs opløsningshastighed som funktion af produktets finhedsgrad, ekstraktionstemperaturen samt, da der er tale om en heterogen proces, af omrøringshastigheden. Selv om kieserit termodynamisk er endnu lettere opløseligt i vand end epsomit, opløses det langsomt p. gr. af saltets exceptionelt store hårdhed (3,5 i Mohs' skala) (12).

Af disse arbejder fremgår det, at gødningernes indhold af magnesium som kieserit ikke kan opløses totalt efter den autoriserede metode. Heller ikke den ofte anvendte metode at knuse gødningen til under 0,5-1 mm og derefter koge den i 1 time med vand i forholdet 1:80 kan anbefales, idet der kan forblive ca. 20% uopløst kieserit tilbage, selv om omrøringen er effektiv (9), så længe det ikke kan udelukkes, at også kieseritpartiklerne er af denne størrelsesorden.

De undersøgte gødningers praktiske vandopløselighed er undersøgt under varierende forsøgsbetingelser, idet filtraternes magnesiumindhold er bestemt med et atomabsorptionsspektrofotometer (Zeiss model PMQII med Mg-hulkatodelampe). Analysemetoden bygger på de af *Henriksen* (11) givne anvisninger, og magnesiumindholdet bestemmes i en opløsning indeholdende Sr^{++} for at eliminere den forstyrrende virkning af silikat, aluminium og fosfat. Svovl i form af vandopløseligt sulfat forekommer med ca. 1,6% i NPK-gødningerne og ca. 8% i PK-gødningerne, og da strontiumsulfatets opløselighedsprodukt er af størrelsesordenen $3,8 \cdot 10^{-7}$ ved stuetemperatur, vil $SrSO_4$ kunne udskilles af måleopløsningerne. Derfor tilsættes $SrCl_2$ til måleopløsningerne i sådanne mængder, at den fri strontiumkoncentration altid svarede til 1650 ppm. De foretagne undersøgelser

og fundne analyseresultater, der opgives med 1,25% relativ usikkerhed, og som refererer sig til gødningerne i foreliggende tilstand (vandindhold 2-8%) kan resumeres således:

5 g af gødning nr. 1 henstod ved svag kogning (med tilbagesvaling) med 500 ml vand i 1 døgn. Der var ingen effektiv omrøring. Derefter henstod opløsningen over det uopløste bundfald uden omrøring i 4 døgn, idet der fra tid til anden udtoges prøver af opløsningen. 1,2 timer efter kogningen fandtes et magnesiumindhold i opløsningen svarende til 1,20% i gødningen. I tidsrummet 2-96 timer fandtes $1,25 \pm 0,02\%$ Mg i opløsningen. Gødning nr. 2 blev behandlet på samme måde og gav omtrent identiske resultater.

5 g af gødningerne nr. 4, 5 og 6 rystedes effektivt ved stuetemperatur med 1 l vand. Efter 1 time fandtes et magnesiumindhold i opløsningen svarende til henholdsvis 0,14%, 0,52% og 0,05% Mg i gødningen. Efter 1 døgn rystning var de tilsvarende tal 1,55%, 1,45% og 0,10% Mg. I gødning nr. 3 fandtes, ligeledes efter 1 døgn, 3,00% Mg.

Disse indledende resultater viser ved sammenligning med de i litteraturen givne undersøgelser af kieserit, at de undersøgte gødningers magnesium i alle tilfælde lader sig opløse med mindst samme hastighed som kieserit. På grundlag her af opstilles følgende forslag til bestemmelse af vandopløseligt magnesium i disse blandingsgødninger, hvor det ikke på forhånd kan udelukkes, at kieseritpartiklernes diameter ikke er væsentlig mindre end 1 mm (for gødninger med herfra afvigende sammensætning må der gøres nye overvejelser, og eventuelt må der tilføjes et krav om en grov pH-indstilling af ekstrakten, hvis der heri er mulighed for udfældning af $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$):

- I. *Forbehandling*: Hvis nødvendigt knuses gødningen, så den netop kan passere en 1 mm sigte. (De her undersøgte granulerede gødninger faldt sammen til et pulver efter få minutters opvarmning med vand).
- II. *Ekstraktion*: 5 g heraf afvejes og overføres til passende beholder med tilbagesvaler. Der tilsættes 1 liter destilleret vand og koges i 3 timer. Såfremt kogningen ikke giver tilstrækkelig omrøring i systemet, må der arrangeres en ef-

fektiv omrøring i systemet. Efter endt kogning afkøles til stuetemperatur og filtreres.

Tabel 4 viser gødningernes vandopløselige magnesiumindhold bestemt efter denne metode. For gødning nr. 3 er analyseresultatet ca. 11% lavere end det, som fandtes ved rystning ved stuetemperatur i 1 døgn. I gødningerne nr. 4 og 5 fandtes henholdsvis 16 og 24% mere magnesium end fun-

Tabel 4. Magnesiumindholdet i blandingsgødninger 1-7 efter ekstraktion med vand ved 100°C i 3 timer i forholdet 1:200

Gødning nr.	% Mg
1	1,25
2	1,28
3	2,66
4	1,80
5	1,79
6	0,10
7	0,13

det ved rystning ved stuetemperatur. Gødningerne nr. 1, 2, 6 og 7 gav samme resultat ved de to metoder.

Henriksen (10) har bestemt magnesiumindholdet i en række PK-blandingsgødninger, der ikke var deklareret som tilsat vandopløseligt magnesium. Han fandt værdier mellem 0,13% og 0,34% i 5 prøver. Magnesiumindholdet i prøverne 6 og 7 er af samme størrelsesorden og skyldes formentlig, at kaligødningskomponenten indeholder magnesium som følgestof.

De i dette arbejde omtalte magnesiumholdige blandingsgødninger nr. 1-5 blev også underkastet en røntgenografisk faseanalyse dels direkte på gødningen og dels på den lufttørrede rest, der blev tilbage efter en (autoriseret) vandekstraktion i en time ved stuetemperatur i forholdet 1:80.

Undersøgelsen blev foretaget i et cirkulært Bradley-pulverkamera, diameter 19 cm, med jernfiltreret cobaltstråling.

Faseidentifikationen foregik på den måde, at de optagne diagrammer først blev sammenlignet med referencediagrammer af autentiske sandsynlige faser. Hver forekommende faser linier blev prikket ud på diagrammet med farvet blæk. De derefter uidentificerede linier blev målt ud og de-

res d-værdier (gitterplanafstande) beregnet. Ved hjælp af A.S.T.M. indexet over d-værdier* søgtes de resterende faser bestemt. Af de således sandsynliggjorte faser blev der optaget diagrammer, og ved sammenligning med disse blev deres linier »prikket ud« i den undersøgte prøves diagram. Derefter var kun få og svage linier tilbage, hvis oprindelse ikke var godtgjort. Forbindelsen NH_4NO_3 , 3KNO_3 , der ikke findes i A.S.T.M. indexet, blev dog identificeret efter data hos Coates og Crewe (3).

Resultatet af faseanalysen fremgår af tabel 5.

Tabel 5. Faseanalyse af blandingsgødning samt af lufttørret rest efter (autoriseret) vandekstraktion i 1 time ved stuetemperatur i forholdet 1:80

Gødning nr.	Gødning	Rest
1, 2 og 3	CaHPO_4	CaHPO_4
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
	NH_4Cl	
	KNO_3	
	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{KNO}_3$	
	CaHPO_4	CaHPO_4
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
	NH_4Cl	
	KNO_3	
5	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	CaSO_4	CaSO_4
	KCl	
	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	

For de fire første gødninger viser faseanalyser, at ekstraktionsresten endnu indeholder kieserit og for nr. 4 desuden epsomit. Dette må være dannet i den fugtige filterkage efter filtreringen. En magnesiumholdig fase i ekstraktionsresten har derimod ikke kunnet påvises fra PK-gødningen nr. 5. Dette kan bero på, at der har været for lidt af stoffet tilstede, idet man kun i sjældne tilfælde kan påvise <1% af en fase ved en røntgenografisk faseanalyse. Fasesammensætningen af gødningerne nr. 1, 2 og 3 er identiske, hvorimod faseogram-

*) Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File 1964, Amerikan Society for Testing Materials.

merne af ekstraktionsresterne adskiller sig i kvantitativ henseende, idet nr. 1 og 2 indeholder meget CaHPO_4 og lidt $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, medens nr. 3 overvejende består af $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ og kun lidt CaHPO_4 .

Ekstraktionsrestens indhold af monetit (CaHPO_4) viser, at en autoriseret ekstraktion også for fosfatindholdets vedkommende kan give svingende resultater, der ikke umiddelbart er sammenlignelige med konventionelt bestemt (vandopløseligt) fosfatindhold i en enkeltgødning.

I overensstemmelse med de kemiske overvejelser fandtes $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvit) ikke i ekstraktionsresterne, men som ovenfor nævnt må det stadig have for øje, at man kan komme ud for en blandingsgødning, der udskiller struvit ved behandling med vand.

Resumé

På grundlag af offentliggjorte og nye faseanalyser af handelsgødninger gives en liste over de faser, der kan forventes at forekomme i de almindelige handelsvarer, Thomasfosfat dog undtaget. Det påvises, at en sådan faseanalyse ikke blot er af interesse for kunstgødningsindustriens teknik (jvnfr. *Lindqvist (4)*), men at faseanalysens resultater har betydning såvel for det praktiske gødningsforsøg som for udarbejdelsen af konventionelle metoder til kvantitativ bestemmelse af kunstgødningernes virksomme bestanddele. Der findes således i handelsgødninger, navnlig blandingsgødninger, faser, der omsætter sig meget trægt med vand: monetit (CaHPO_4) – brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – hydroxylapatit og kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). De virker langsomme i marken end de gængse faser, og de opløses så langsomt og ufuldstændigt, at gødningsanalysens konventionelle ekstraktionsmetoder må revideres. Ved en sådan revision vil løbende kontrol af opløsningsforsøgenes rest med røntgenografisk faseanalyse yde vigtige oplysninger.

Som en prøve på sådant arbejde er et antal NPK- og PK-blandingsgødninger indeholdende magnesium blevet undersøgt med henblik på vandopløseligheden af dette magnesium. Det er vist ved opløselighedsproduktovervejelser, at struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ikke vil udfældes ved vandekstraktion af disse NPK-gødninger, men at mu-

ligheden herfor ligger nær ved NPK-gødninger af lidt anden sammensætning. De magnesiumholdige gødninger indeholdt alle kieserit, og faseanalyse af ekstraktionsresterne efter den konventionelle (autoriserede) teknik viste, at kieseritten langt fra blev totalt opløst. Efter forsøg og i overensstemmelse med de i litteraturen fundne arbejder over små (<1 mm) kieseritpartiklers opløselighed er der derfor foreslået en ekstraktionsteknik til bestemmelse af »vandopløseligt« magnesium i disse gødninger, efter hvilken gødningen koges med vand tre timer i forholdet 1:200.

Da det vides, at et antal faser i kunstgødning endnu er ukendte for os, og da nye produktionsmetoder med mellemrum indføres, foreslås det, at kunstgødningsmarkedets produkter af hensyn til gødningsforsøgene og de konventionelle gødningsanalyser fra tid til anden underkastes en omhyggelig faseanalyse med røntgenmetoder.

Litteratur

1. Arbejdsmetoder for kemiske undersøgelser af mælk og mejeriprodukter, foderstoffer samt gødningsstoffer og grundforbedringsmidler fastsatte af Ministeriet for Landbrug og Fiskeri. A/S J. H. Schultz Bogtrykkeri, København (1941).
2. *Hill, W. L. og Hendricks, S. B.* (1936). Composition and properties of superphosphate. *J. Ind. Eng. Chem.* 28 440-447.
3. *Coates, R. V. og Crewe, J. M.* (1961). Solid solution in the system Ammonium Nitrate - Potassium Nitrate. *Nature* 190 1190-1191.
4. *Lindqvist, I.* (1963). De kemiska föreningarna i gödselmedel. *Växtnäringsnytt* 19.5 5-9.
5. *Larsen, S., Gunary, D., Devine, J. R.* (1964). Stability of granular dicalcium phosphate dihydrate in soil. *Nature* 204 1114.
6. *Hägg, G.* (1965). Kemisk reaktionslära. Almqvist och Wiksell, Uppsala.
7. *Precht, H. og Wittjen, B.* (1881). Über das Vorkommen und die Bildung des Kieserits. *Ber.* 14 2131-2134.
8. *Uebler, B.* (1927). Lösungs- und Hydratationsgeschwindigkeiten von Kieserit. *Mitteilungen der Kali-Forschungs-Anstalt, Halle.* 45-69.
9. *Zdanovskii, B. og Karazhanov, N. A.* (1959). Determination of the solution-rate constants of powdered crystals. *J. Applied. Chem. USSR* (eng. ed.) 32 1291-1298.

10. *Henriksen, Aa.* (1964). Om danske landbrugsjorders magnesiumtilstand og afgrødernes magnesiumforsyning. *Tidsk. f. Planteavl* 67 733-783.
11. *Henriksen, Aa.* (1965). Sammenlignende kompleksometriske og atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser i jord. *Tidskr. for Planteavl* 69 328-333.
12. *Jensen, A. Tovborg.* (1937). Über die Ausscheidung von Calciumfluorid aus übersättigten Lösungen. *Z. phys. Chem. (Leipzig)* 180 93-116.

Summary

X-ray phase analysis in the development of analytical methods for fertilizer evaluation.

Based on published and new x-ray phase analyses of various commercial fertilizers a list of phases expected to occur – except in Thomasphosphate – is presented. It is pointed out that a phase analysis is not only of interest to the fertilizer industry but that the results of a phase analysis also play an important role in evaluating fertilizer trials as well as in preparation of chemical methods for the quantitative determination of the active constituents of the fertilizer. Thus in many – especially mixed – fertilizers phases slowly reacting with water such as CaHPO_4 – $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ (apatite) or $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kieserite) may be present. Consequently the effect of such fertilizers in the soil may be retarded, and, since they dissolve slowly and incompletely, many conventional

methods of extraction must be reconsidered. During such a revision current control by x-ray phase analysis of the extraction residues may yield important information.

In this work the watersolubility of magnesium added as kieserite to a number of NPK and PK mixed fertilizers was investigated. It was shown that although $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ does not precipitate during extraction of the NPK fertilizers with water for one hour at room temperature and a fertilizer : water ratio of 1 : 80, the possibility is not excluded for NPK fertilizers of a different composition. However, only 12-19% of the magnesium present as kieserite was dissolved by this technique, which is the current official method used in Denmark. X-ray phase analysis of the extraction residues disclosed kieserite. In agreement with already published results on the rate of dissolution of kieserite in water (9) an extraction procedure for determination of »watersoluble« magnesium is therefore proposed in cases, where the kieserite particles have diameters ≤ 1 mm. According to this proposal the fertilizer is boiled with water under reflux for three hours at a fertilizer : water ratio of 1 : 200.

As a number of phases in commercial fertilizers may still be unknown and since new methods of production are often introduced it is suggested that a thorough x-ray phase analysis of these products be performed at intervals.