

Røntgenografisk faseanalyse af 35 kunstgødninger og deres vanduopløselige rester

Af Hanne Flyge og Aksel Tovborg Jensen

Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles kemiske laboratorium

Indledning

Som en fortsættelse af den faseanalyse af nogle Mg-holdige NPK-gødninger og en enkelt PK-gødning, der er beskrevet i artiklen: »Røntgenografisk faseanalyse af gødningsmidler med henblik på gødningsanalysens udvikling« 1) har vi udført faseanalyse af 35 på det danske marked forekommende kunstgødninger, såvel blandingsgødninger som enkeltgødninger.

De fleste af de undersøgte gødningsprøver er modtaget fra Dansk Andels Gødningsforretning og fra Agrikulturmisk Laboratorium, Den kgl. Vet.- og Landbohøjskole. Vi takker direktør Lillelund, D.A.G. og lic.agro. S. Storgaard Jørgensen, Landbohøjskolen, for hjælp-somhed ved fremskaffelsen af prøverne.

Metoder

De vanduopløselige rester af gødningerne blev isoleret efter den for tiden af landbrugsministeriet autoriserede metode 2) ved rystning af gødningerne med vand i 1 time ved stuetemperatur (gødning: vand – forholdet = 1:80). De uopløste rester blev frafiltreret på glasfilter Jena 3G4 og tørret ved stuetemperatur i 12 timer. De således vundne rester betegnes i det følgende – lidt løst – som vanduopløselige. Der blev optaget røntgendigrammer af de ubehandlede gødninger og af de tørrede uopløselige rester i et 19 cm Bradley pulvercamera med jernfiltreret cobaltstråling.

Faseidentifikationen blev udført ved at sammenligne diagrammerne med diagrammer af autentiske sandsynlige faser. Hver forekommende faser linier blev prikket ud med farvet blæk. De herefter uidentificerede linier blev udmålt og gitterplanafstandene beregnet. Ved hjælp af ASTM-indexet 3) søgtes tilhørende faser bestemt. Visse faste opløsninger og dobbeltsalte bestemtes efter data af Coates og Woodard 4) og Coates og Crewe 5). Der optoges

diagrammer af autentiske prøver af de derefter mulige faser, og ved sammenligning blev linierne i gødningsprøvens diagram prikket ud som før nævnt. Således fortsattes til ingen eller kun få svage linier var tilbage.

For at en fase skal kunne identificeres efter denne metode, skal den optræde i en vis mindste koncentration, der i reglen ligger mellem 2 og 5%. Den underste grænse gælder for faser, der giver diagrammer med få, kraftige linier, f.eks. kaliumklorid, eller faser, der giver diagrammer med en særlig kraftig linie, f.eks. α -kvarts. Den øverste grænse gælder for faser, der giver diagrammer med mange, udelukkende svage linier, f.eks. monetit.

Prøveudtagningen udførtes som stikprøver. De røntgenografisk undersøgte prøver er altså ikke udtaget af homogeniserede og neddelte store prøver. Vi mener dog, at prøverne i de fleste tilfælde har den pågældende gødningens gennemsnitssammensætning. Der blev pulveriseret ca. 300 mg og ca. 1/10 heraf anvendtes til optagelsen.

Resultater

PK-gødninger

Resultaterne af faseanalyse af 12 PK-gødninger fremgår af tabel 1a og 1b.

Bemærkninger om PK-gødningers fasesammensætning på grundlag af de fundne resultater

I PK-gødningers deklaration angives fosforindholdet i Danmark som citratopløseligt fosfor. Dette forekommer lidt ejendommeligt, også fra et salgssynspunkt, da den dominerende fosforforbindelse er det vandopløselige primære calciumfosfat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), og man vil på forhånd vel regne vandopløselig fosfor for mere værdifuldt end kun citratopløseligt fosfor.

I PK 0-5-12 og PK 0-5-13 typerne er den uopløselige rest, der i alle prøverne hovedsage-

Tabel 1a. Oversigt over faseanalyse af 12 PK-gødninger

Gødning	0-4-21	0-4-21	0-4-21 + 1,2 % Mg	0-4-21 + 1,2 % Mg	0-8-20	0-8-20 + 0,3 % Cu	0-5-12 + 2,5 % Mg	0-5-12 + 2,5 % Mg	0-5-12 + 2,5 % Mg	0-5-13 + 0,4 % Cu	0-5-13 + 0,3 % B	0-5-13
								+	+			
								0,2 % Cu	0,3 % B			
Fase	Antal linier i diagr. af ren fase	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier
KCl	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
CaSO ₄ (anhydrit)	45	45	40	34	45	34	36	45	45	45	37	45
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , H ₂ O ca. 90	29		7	4	17	21	14	17	17	17	14	22
MgSO ₄ , H ₂ O ca. 100				15	6			6	6	6		
SiO ₂ (α-kvarts) . . .	70		1	1		1					1	1

Tabel 1b. Oversigt over faseanalyse af vanduopløselige rester af 12 PK-gødninger

Gødning	0-4-21	0-4-21	0-4-21 + 1,2 % Mg	0-4-21 + 1,2 % Mg	0-8-20	0-8-20 + 0,3 % Cu	0-5-12 + 2,5 % Mg	0-5-12 + 2,5 % Mg	0-5-12 + 2,5 % Mg	0-5-13 + 0,4 % Cu	0-5-13 + 0,3 % B	0-5-13
								+	+			
								0,2 % Cu	0,3 % B			
vanduoplø- selig rest	13,8 %	14,0 %	9,6 %	13,6 %	11,8 %	11,2 %	23,6 %	26,2 %	26,8 %	22,2 %	23,8 %	26,6 %
Fase	Antal linier i diagr. af ren fase	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier
CaSO ₄ (anhydrit)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
SiO ₂ (α-kvarts) . . .	70	5	15	20	18	56	30	5	18	13	27	8
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH eller Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	ca. 120	10		3	10	10	4	12		11	12	7
MgSO ₄ , H ₂ O ca. 100				20				7	20			
CaSO ₄ , 2H ₂ O eller CaHPO ₄ , 2H ₂ O	75						3	3	3	3		

lig består af anhydrit (CaSO_4), betydelig større end i PK 0-4-21 og PK 0-8-20 typerne. Dette må skyldes fremstillingsmetoden. PK 0-5-12 og PK 0-5-13 typerne er formentlig fremstillet på superfosfatbasis, medens PK 0-4-21 og PK 0-8-20 typerne ikke udelukkende kan have superfosfat som fosforkilde. Dels indeholder handelsvaren superfosfat kun 7,8% fosfor og dels er PK 0-4-21 og PK 0-8-20 typerne fattigere på anhydrit end PK 0-5-12 og PK 0-5-13 typerne. PK 0-4-21 og PK 0-8-20 typerne må antages at være fremstillet udfra en blanding af superfosfat og dobbeltsuperfosfat eller af apatit »lukket op« med fosforsyre og svovlsyre i stedet for med svovlsyre alene.

Da fluor- og hydroxylapatit er quasi-isomorfe, d.v.s. de har gitterplanafstande, der afviger meget lidt fra hinanden, er det ikke muligt at afgøre hvilken af de to faser, der er til stede i de her undersøgte blandinger, hvor apatitterne kun er repræsenterede med få og svage linier.

Apatitten kan enten være en rest fra omsætningen af råfosfat med syre, eller være opstået senere ved såkaldt tilbagegang, det vil sige gendannelse under lagring.

α -kvarts indholdet i prøverne overrasker ikke. Råfosfat er ofte forurennet hermed.

For at få et kvantitativt skøn over apatit og α -kvartsindholdet i de uopløselige rester fremstilledes 3 fortyndingsserier ved at blande anhydrit med henholdsvis 2, 4, og 8% α -kvarts, hydroxylapatit og råfosfat. Af disse blandinger blev der optaget røntgendigrammer, og ved at sammenligne intensiteterne af tilsvarende linier i fortyndingsseriens diagrammer med de uopløselige resters diagrammer fandtes, at apatitindholdet i de uopløselige rester varierede fra 0% til ca. 4% og α -kvartsindholdet fra ca. 2% til ca. 8%.

I diagrammerne af gødninger, hvis uopløselige rester indeholder 6-8% α -kvarts, kan α -kvarts diagrammets kraftigste linie lige netop ses. Identifikationen af α -kvarts i så lille koncentration vanskeliggøres ved, at den kraftigste linie er sammenfaldende med en linie i diagrammet af calciumdihydrogenfosfat monohydrat. I diagrammerne af de kieseritholdige

PK-gødninger er påvisningen endnu vanskeligere, da yderligere en linie i kieseritdiagrammet falder sammen med de to førnævnte.

Man kan skønne, at magnesium er sat til alle magnesiumholdige PK-gødninger som kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Fasen slår meget forskelligt igennem i diagrammerne, varierende fra ret tydeligt til yderst svagt. I de uopløselige rester fra PK 0-4-21 + 1,2% Mg og PK 0-5-12 + 2,5% Mg kunne kieserit ikke påvises. Kieseritlinierne er meget svagere i PK-gødningernes diagrammer end i NPK-gødningers med samme Mg-indhold, som senere skal omtales. Desuden er kieseritlinierne her gennemgående ikke mere fremtrædende i de uopløselige resters diagrammer end i selve gødningernes. Heraf mener vi at kunne slutte, at en større del af kieseritten omdannes ved fremstilling og lagring af PK-gødninger end af NPK-gødninger. Denne større omdannelse forekommer rimelig, da superfosfat er klæbrig og indeholder en »sirupsfase,« hvis vand kan omsætte sig med kieserit under dannelsen af ikke-krystallinske faser.

Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) og brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) er quasi-isomorfe. Da der kun findes ganske få og svage linier fra disse faser, er det ikke muligt med sikkerhed at afgøre hvilken fase, der forekommer. Der er sandsynlighed for begge.

Faser indeholdende mikronæringsstofferne kobber og bor, kunne som ventet ikke påvises, da disses forbindelser forekommer i ret lille koncentration. Der findes ingen uidentificerede faser i de undersøgte gødninger. »Glasfaser« dog – som altid – undtagne.

Lindqvists 4) faseanalyser af svenske PK-gødninger stemmer overens med vore. Han angiver følgende faser: KCl, CaSO_4 og $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Magnesiumforbindelser blev ikke påvist. Da Lindqvist ikke isolerede vandopløselige rester, har han heller ikke de underordnede bestanddele, α -kvarts og apatit.

NPK-gødninger

Resultaterne af faseanalyse af 8 NPK-gødninger, heraf 5 landbrugsgødninger og 3 klorfrie havegødninger, fremgår af tabel 2a og 2b.

Fase	Ant. linier i ren fase	15-4-12	15-4-12	16-5-12	14-4-17	14-4-17	Hoechst	Nitrophoska	D.A.G. klorfri
		+		+		+	12-5-12	12-5-14	havegødning
		Gødning 2,5 % Mg		1,2 % Mg		1,2 % Mg	+0,7 % Mg	+2,1 % Mg	13-5-10
		+		+		+	+0,1 % B	+0,1 % B	+1,2 % Mg
		0,3 % Cu		0,1 % Cu		0,1 % Cu		+0,1 % Mn	+0,1 % Cu
		Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier
Prøve									
I II III									
NH ₄ Cl	15	15	15 15 15	15	15	15			11
KCl	11	6	4 3 4		3	11			
NH ₄ H ₂ PO ₄	34	12	7 7 7	17	16	16	16	17	14
MgSO ₄ , H ₂ O	ca. 100	25	24 28 28	7	15	15			8
KNO ₃	ca. 60	9	14 9 19	12	26	9	34	13	10
NH ₄ NO ₃ , xKNO ₃ (III)	15	7	3 10 2	10		4			
30 % KNO ₃ , 70 % NH ₄ NO ₃ (III)	26	7	6 7 6	7		7			
CaHPO ₄	ca. 50	3	5 5 3	3	3	4	8	4	3
MgCO ₃ , CaCO ₃	ca. 40						5		
(NH ₄) ₂ K ₂ SO ₄ (NO ₃) ₂	ca. 50						30	30	20
α-kvarts	70							10	

Tabel 2b. Oversigt over faseanalyse af vandopløselige rester af 8 NPK-gødninger

Fase	Ant. linier i ren fase	15-4-12	15-4-12	16-5-12	14-4-17	14-4-17	Hoechst	Nitrophoska	D.A.G. klorfri
		+		+		+	12-5-15	12-5-14	havegødning
		Gødning 2,5 % Mg		1,2 % Mg		1,2 % Mg	+0,7 % Mg	+2,1 % Mg	13-5-10
		+		+		+	+0,1 % B	+0,1 % B	+1,2 % Mg
		0,3 % Cu		0,1 % Cu		0,1 % Cu		+0,1 % Mn	+0,1 % Cu
Vanduooplø- lig rest		24,4 %	21,4 %	15,0 %	14,2 %	17,0 %	19,8 %	22,2 %	24,0 %
		Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier	Antal linier
CaHPO ₄	ca. 50	9	16	29	29	15	30	35	ca. 50
MgSO ₄ , H ₂ O	ca. 100	ca. 100	57	17	17	68			3
MgSO ₄ , 6 H ₂ O	ca. 80		4						
α-kvarts	70			3				15	
MgCO ₃ , CaCO ₃	ca. 40						18		
CaCO ₃ (Calcit)	33						4		

Bemærkninger om NPK-gødningers fasesammensætning på grundlag af de fundne resultater

A. Landbrugsgødninger

Ammoniumklorid er den mest dominerende fase i disse gødninger.

Indholdet af kaliumklorid varierer meget. Dette kan skyldes vekslende omsætning mellem ammoniumnitrat og kaliumklorid under fremstillingen 5), 6).

I fire af de fem undersøgte NPK-gødninger er identificeret faste opløsninger af ammoniumnitrat opløst i kaliumnitrat form III og kaliumnitrat opløst i ammoniumnitrat form III.

Kaliumnitrat form III er en metastabil højtemperaturmodifikation af kaliumnitrat. Den stabiliseres, når den opløser ammoniumnitrat. Det molære forhold $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{KNO}_3(\text{III})$ er ikke helt afklaret. Coates og Crewe 5) angiver data for $\text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{KNO}_3(\text{III})$ og $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{KNO}_3(\text{III})$. Forskellen i gitterplanafstandene er så små, at en beregning ud fra en fotografisk optagelse ikke kan afgøre hvilken fase, der foreligger. En bestemmelse af gitterplanafstandene på diffraktometer (General Electric type XRD-3) gav som resultat, at forholdet $\text{NH}_3\text{NO}_3:\text{KNO}_3(\text{III})$ var lig med en. I et arbejde af Ando et al. 9) anføres nøjagtig de samme data for $\text{NH}_4\text{NO}_3, 2\text{KNO}_3(\text{III})$, som Coates og Crewe angiver for $\text{NH}_4\text{NO}_3, x\text{KNO}_3(\text{III})$, hvor x kan være en eller to.

Ammoniumnitrat form III er en højtemperaturmodifikation af ammoniumnitrat (stabilitetsområde $32^\circ - 82^\circ$). Omdannelsestemperaturen til form IV, der er den ved stuetemperatur stabile modifikation, sænkes, når det opløser kaliumnitrat, så meget, at den faste opløsning, kaliumnitrat opløst i ammoniumnitrat form III, bliver stabil ved stuetemperatur 4).

Af NPK 15-4-12 er der udtaget 3 stikprøver til røntgenundersøgelse, hver bestående af en enkelt granulatkugle. Af linieantallet og intensiteterne af de nævnte fasers linier ses, at koncentrationerne af de faste opløsninger varierer fra korn til korn indenfor samme gødning.

Som plantenæring virker gødningen ens, hvordan end ammonium- og nitraterne forekom-

mer, da alle modifikationer er letopløselige i vand.

Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) er repræsenteret med langt flere linier i diagrammerne af PK-gødninger og deres uopløselige rester. Da man må formode, at en PK- og en NPK-gødning med samme deklarerede magnesiumindhold oprindeligt har indeholdt lige mange procent kieserit, må der i PK-gødningerne være sket en videregående hydratisering af kieserit til ikke-krystallinske faser end i NPK-gødningerne som allerede tidligere nævnt.

I deklarationen af NPK-gødninger indgår vandopløseligt sulfatsvovl. Der kan ikke påvises andre sulfater end kieserit. Forholdet mellem de deklarerede procentiske indhold af magnesium og svovl stemmer da også med forholdet i kieserit. Sulfatrest i kieserit kan dog lige så lidt som magnesium i kieserit deklareres som vandopløseligt i den gældende landbrugsministerielle bekendtgørelses forstand.

Fosforindholdet fordeles i vore NPK-gødninger på faserne ammoniumdihydrogenfosfat og monetit (CaHPO_4). Man kan vistnok med god sikkerhed antage, at et kemisk fundet indhold af vandopløseligt fosfor svarer til ammoniumdihydrogenfosfatindholdet og et kemisk fundet indhold af citratopløseligt, men ikke vandopløseligt fosfor til monetitindholdet. I hvor vid udstrækning forholdet mellem indholdet af ammoniumdihydrogenfosfat og monetit er konstant, kan man få et skøn over ved at beregne fordelingen af vandopløseligt og vanduopløseligt fosfor ud fra størrelsen af den uopløselige rest og det deklarerede magnesium og fosforindhold. Det antages desuden, at kieserit ikke opløses ved den foretagne udtrækning med koldt vand. En sådan grov beregning giver som resultat, at vandopløseligt fosfor svinger helt fra ca. 35% til ca. 60% af det deklarerede fosforindhold i de undersøgte gødninger.

Af dette resultat følger to ting, som vi anser for vigtige. For det første, at der i gødningshandelen er brug for en deklaration for NPK-gødninger, der siger hvilken brøkdel af det deklarerede citratopløselige fosfor, der er vand-

opløseligt. For det andet, at den landøkonomiske vurdering af et sådant kendetal hellere bør støtte sig på karforsøg med de entydige faser ammoniumhydrogenfosfat og monetit end på forsøg med handelsblandinger med et analytisk bestemt forhold mellem vandopløseligt og citrat- men ikke-vandopløseligt fosfor. Disse udtryk dækker – skønt livsvarige bekendte – over mere diffuse realiteter end de mindre fortlørlige ord, monetit og ammoniumdihydrogenfosfat.

B. Klorfrie havegødninger

De mest dominerende faser er ammoniumdihydrogenfosfat og dobbeltsaltet $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$. Sidstnævnte kan opfattes som »leunasalpeter« ($\text{NH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$), hvor 2 ammoniumioner er udskiftet med 2 kaliumioner.

I D.A.G. klorfrie havegødning bemærkes, at ammoniumklorid slår uventet stærkt igennem i diagrammet. En kvantitativ analyse af gødningen viste alligevel kun et klorindhold på 0,9%, hvilket er under den danske grænse på 2% for tilladt klorindhold i »klorfrie« gødninger. Vi har i ammoniumklorid et eksempel på en fase, hvoraf små mængder let påvises røntgenografisk.

Magnesium i Nitrophoska antages at være tilsat som kieserit. Fasen kan ikke påvises i gødningen, og dens tilstedeværelse i den uopløselige rest er tvivlsom, idet der kun findes enkelte yderst svage linier, der kan stamme fra kieserit.

Den eneste magnesiumholdige fase, der kan påvises i Hoechst havegødning, er dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). Det bør erindres, at denne er vandopløselig, og at det er utilladeligt at deklarere et magnesiumindhold fra dolomit som vandopløseligt. Når man finder dolomit i en gødning, hvis magnesiumindhold deklareres som vandopløseligt, kan grunden være, at det tilsatte dolomit efter fabrikationsplanen har skullet opløses i fosfor- eller salpetersyre under fremstillingen. Det er af en vis interesse, om det deklarerede vandopløselige magnesium altid er tilsat som dolomit. Dolomit kan f.eks. være

tilsat som hjælpestof ved granulationen for at forhindre kornene i at vokse sammen. Der indkøbtes derfor hos forskellige detailhandlere i april 1967 og maj 1968 10 prøver Hoechst klorfri havegødning. Af disse prøver optoges røntgendigrammer af de uopløselige rester, hvori dolomitkoncentrationen er størst. Der fandtes dolomit i alle, men i forskellig koncentration. I 6 af de uopløselige resters diagrammer var dolomittfasens linier kraftige, i de øvrige svage. Vi kan ikke ved faseanalyse besvare spørgsmålet om der ved siden af det dolomitiske magnesium har været en så stor mængde ikke-dolomitisk magnesium, at deklarationen om vandopløseligt magnesium kan holde.

Derfor har vi ladet foretage kvantitative bestemmelse af magnesium i de 11 undersøgte prøver af Hoechst-gødningen.

Analyserne er udført på Statens Planteavlslaboratorium i Vejle, og vi takker herr afdelingsbestyrer Aage Henriksen for ulejligheden hermed.

Af de i april 1967 indkøbte prøver udtoges ca. 25 g og af de i maj 1968 indkøbte prøver udtoges 200 g. Prøverne blev knust, så de kunne passere en 1 mm sigte. I hver prøve udførtes følgende tre magnesiumbestemmelser:

1. Bestemmelse af vandopløseligt magnesium udført i en opløsning fremstillet ved rystning af gødningen med vand i forholdet 1:80 ved stuetemperatur i en time.
2. Bestemmelse af vandopløseligt magnesium udført i en opløsning fremstillet ved kogning af gødningen med vand i forholdet 1:200 i 3 timer. Der blev ikke anvendt speciel omrøring.
3. Bestemmelse af totalmagnesium, udført i opløsning fremstillet ved kogning i 30 min. under anvendelse af tilbagesvaler af 1 g stof med 20 ml fortyndet salpetersyre, hvorefter kolbens indhold fortyndedes til 100 ml.

I alle opløsninger bestemtes magnesiumindholdet med et atomabsorptionsspektrofotometer (Perkin-Elmer, model 303).

Resultaterne fremgår af tabel 3.

Tabel 3. Kvantitativ bestemmelse af magnesium i 11 prøver Hoechst-havegødning

	Vandopl. magnesium bestemt ved 1 times rystning med vand i forholdet 1:80				Vandopl. magnesium bestemt ved 3 timers kogning med vand i forholdet 1:200				Totalmagnesium			
	%				%				%			
Prøve nr.	1. best.	2. best.	3. best.	gns.	1. best.	2. best.	3. best.	gns.	1. best.	2. best.	3. best.	gns.
1	0,368	0,352	0,359	0,36	0,380	0,390	0,387	0,39	0,505	0,515	0,515	0,51
2	0,353	0,357	0,350	0,35	0,370	0,374	0,370	0,37	0,440	0,440	0,435	0,44
3	0,350	0,364	0,357	0,36	0,402	0,392	0,397	0,40	0,705	0,685	0,700	0,70
4	0,356	0,358	0,348	0,35	0,360	0,370	0,375	0,37	0,425	0,450	0,455	0,44
5	0,412	0,405	0,400	0,41	0,500	0,480	0,482	0,49	0,870	0,840	0,850	0,85
6	0,372	0,384	0,378	0,38	0,398	0,400	0,394	0,40	0,700	0,703	0,715	0,71
7	0,299	0,296		0,30	0,336	0,356		0,35	0,505	0,515		0,51
8	0,368	0,376		0,37	0,396	0,400		0,40	0,500	0,520		0,51
9	0,309	0,312		0,31	0,366	0,380		0,37	0,540	0,540		0,54
10	0,314	0,310		0,31	0,358	0,364		0,36	0,540	0,535		0,54
11	0,349	0,354		0,35	0,428	0,434		0,43	0,780	0,780		0,78

Prøverne mærket 1-6 er indkøbt i april 1967 og prøverne mærket 7-11 i maj 1968.

Der er foretaget 2 ekstraktioner af hver prøve til de 3 bestemmelser; resultaterne heraf er angivet som 1. og 2. bestemmelse. 3. bestemmelse er foretaget i samme ekstrakt som 2. bestemmelse.

Af disse resultater ses, at deklarationen 0,7% *vandopløseligt* magnesium ikke er opfyldt i nogen af de 11 prøver af samme gødning. Gennemsnittet er for kold ekstraktion kun 0,35% og for varm ekstraktion 0,39%. I halvdelen af de undersøgte prøver findes dog et indhold af *totalmagnesium* på 0,7% og derover. Da det fundne indhold af vandopløseligt magnesium er næsten ens ved kold ekstraktion og ved kogning i 3 timer, kan der ikke være tilsat kieserit, som ville være gået i opløsning ved kogning. Der kan altså næppe være tilsat andre magnesiumforbindelser end dolomit. Dolomit er uopløseligt i vand, og en forklaring på at ca. halvdelen af magnesiumindholdet er vandopløseligt, kan være, at dolomitten kun delvis har omsat sig til en vandopløselig forbindelse under fremstillingen af gødningen som før nævnt. Hvorvidt magnesiumindholdet i dolomit er tilgængeligt for planterne er et så vidt vides ubesvaret spørgsmål. Svaret afhænger af dets opløsnings-hastighed i kuldioxidmættet jordvæske.

Den landbrugsministerielle bekendtgørelse af 18. juni 1963 om handel med gødning og grundforbedringsmidler, opererer med begrebet ikke-vandopløseligt magnesium. Dette begreb (der dækker dolomitisk magnesium) indgår altså i i deklarationen af gødningers magnesiumindhold. Begrebet kan ikke forstås anderledes end som differensen mellem totalmagnesium og vandopløseligt magnesium. Af disse to begreber kan det første kun forstås på een måde. Det må omfatte såvel magnesium i dolomit (der måske har en vis virkning som magnesiumgødning) som i talk, hvoraf den brøkdelen der mobiliseres i en vækstperiode ventelig er uhyre ringe. Det omfatter også hornblende, hvoraf den brøkdelen der opløses i en vækstperiode er så ringe, at den ikke kan måles.

Før magnesium, der forekommer i andre forbindelser end de kendte sulfater, kan anerkendes som deklarationsværdige i en blandingsgødning, må der foreligge forsøg, der viser dets gødningsvirkning. De ovenfor omtalte analyser af havegødninger viser, at det drejer sig om andet end blot en skrivebordsfantasi.

Desuden må der udformes en ekstraktions-

metode, som med rimelig sikkerhed udtrækker magnesium, der har gødningsvirkning, omend det ikke kan ekstraheres med vand.

I alle 8 NPK-gødningers diagrammer findes fra en til tre yderst svage uidentificerede linier. I diagrammerne af landbrugsgødningerne er de uidentificerede linier sammenfaldende, d.v.s. tilhører samme fase(r).

De uidentificerede linier i de klorfri havegødningers diagrammer tilhører forskellige faser. I diagrammerne af de uopløselige rester findes ingen uidentificerede linier for landbrugsgødningers vedkommende, hvorimod der findes enkelte meget svage, ikke sammenfaldende, linier uidentificerede i diagrammerne af de uopløselige rester af klorfri havegødninger.

Lindqvists 4) faseanalyse af NPK-gødninger er stort set i overensstemmelse med vor. Dog angives, at der i »NPK-Køping« findes »et stort antal forskellige modifikationer« af ammoniumnitrat og kaliumnitrat samt faste opløsninger heraf. I vort materiale kan kun de omtalte typer faste opløsninger påvises. I de svenske Nitrophoska og Superba (klorfri havegødninger) findes iflg. Lindqvist sekundært ammoniumfosfat delvis substitueret med kalium, i modsætning til de danske gødninger i vort materiale, hvor der findes primært ammoniumfosfat.

Endvidere er der udført faseanalyse af følgende enkeltgødninger:

Kaligødninger

Kaligødning

49,0% vandopløselig kalium

Prøven var vandopløselig og bestod røntgenografisk overvejende af kaliumklorid. Natriumklorid påvises i mindre mængde.

Svovlsur kali

41,5% vandopløselig kalium

Prøven bestod røntgenografisk af kaliumsulfat. Den uopløselige rest udgjorde 0,4% og bestod af α -kvarts, kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), calcit (CaCO_3) og polyhalit ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Svovlsur kalimagnesia

Deklaration haves ikke

Prøven bestod røntgenografisk af kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) og kaliumsulfat. Den uopløselige rest udgjorde 30,8% og bestod af kieserit, magnesiumsulfat-hexahydrat og anhydrit (CaSO_4), af det sidste dog så lidt, at det ikke kunne ventes påvist i selve gødningen.

Magnesia-Kainit

18% K_2O

Prøven indeholdt ikke kainit (KCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), men en blanding af kaliumklorid, natriumklorid og kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Den uopløselige rest udgjorde 10,2% og bestod røntgenografisk af kieserit, magnesiumsulfat hexa- og heptahydrat.

Kvælstofgødninger

Chilesalpeter

16,0% nitratkvælstof, 26,0% natrium

Prøven var vandopløselig og bestod røntgenografisk kun af natriumnitrat.

Svovlsur ammoniak

21,0% ammoniumkvælstof

Prøven var vandopløselig og bestod røntgenografisk kun af ammoniumsulfat.

Kalksalpeter

15,5% nitratkvælstof

Prøven bestod røntgenografisk af dobbeltsaltet $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Den uopløselige rest udgjorde 2% og bestod af apatit og calciumfluorid.

Kalkammonsalpeter

13,0% ammoniumkvælstof, 13% nitratkvælstof

Prøven indeholdt røntgenografisk ammoniumnitrat form IV (stabil, ved temperatur under 32°) og calcit (CaCO_3). Den uopløselige rest udgjorde 21,8% og bestod røntgenografisk af calcit.

Borkalksalpeter

15,5% nitratkvælstof, 0,3% vandopløselig bor

Prøven var vandopløselig og indeholdt calciumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) og dobbeltsaltet $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Urea

46% amidkvælstof

Prøven var vandopløselig og bestod røntgenografisk af urinstof ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

Ammonsulfatsalpeter

20% ammoniumkvælstof, 6,0% nitratkvælstof

Prøven bestod røntgenografisk af ammoniumsulfat og dobbeltsaltet $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Den uopløselige rest udgjorde 1,2% og er uidentificeret.

Fosforgødninger

Superfosfat

7,8% vandopløselig fosfor

Prøven bestod af calciumdihydrogenfosfat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), anhydrit (CaSO_4), calciumsulfat hemihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) og α -kvarts. Den uopløselige rest udgjorde 43,0% og bestod af anhydrit og α -kvarts.

Andre gødninger

Kieserit

Deklaration haves ikke

Prøven bestod røntgenografisk af kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) og magnesiumsulfat hexahydrat. Den uopløselige rest udgjorde 85% og indeholdt de samme faser som prøven.

Colemanit

Deklaration haves ikke

Prøven bestod røntgenografisk af colemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Den uopløselige rest udgjorde 88,6% og indeholdt samme fase som prøven.

Granuleret boraks

Deklaration haves ikke

Prøven var vandopløselig og bestod røntge-

nografisk af boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) og dekahydratet ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Der er god overensstemmelse mellem fase-sammensætningen af de enkeltgødninger, der er undersøgt af Lindqvist 6) og af os. Det drejer sig om svovlsur kali, kalimagnesia, kalkammonsalpeter, kalksalpeter og superfosfat. Alle hovedbestanddele stemmer overens, medens der findes forskellige underordnede bestanddele. De øvrige nævnte enkeltgødninger er ikke beskrevet i det svenske arbejde.

Resumé

Der er udført faseanalyse af 35 på det danske marked forekommende kunstgødninger, såvel blandingsgødninger som enkeltgødninger. For de 29's vedkommende er også mængden af vandopløselige rester og deres fasesammensætning bestemt. 6 prøver var helt opløselige i vand.

Antallet af faser i blandingsgødninger, især NPK-typerne er stort, idet udgangsmaterialerne under fremstillingen har omsat sig på indviklet måde. Af ammoniumnitrat og kaliumnitrat er således dannet faste opløsninger, hvori indgår højtemperaturformer.

Fosforindholdet var i alle de undersøgte NPK-gødninger fordelt på faserne monetit og ammoniumdihydrogenfosfat, der er henholdsvis uopløseligt og opløseligt i vand, men begge citratopløselige. Der foreslås derfor, at der i deklarationen for NPK-gødninger indføres hvilken brøkdel af det deklarerede citratopløselige fosforindhold, der er vandopløseligt. Endvidere foreslås at en vurdering af en flersidet gødnings fosforindhold baseres på karforsøg med de veldefinerede stoffer ammoniumdihydrogenfosfat og monetit hellere end med en gødning med et analytisk bestemt forhold mellem vand- og citratopløseligt fosfor.

Magnesium deklareres i gødningerne som vandopløseligt magnesium. Faseanalysen viser, at magnesiumforbindelsen i NPK-gødninger i reglen er kieserit, i et tilfælde er dog kun dolomit påvist. Hverken kieserit eller dolomit er

vandopløselige som defineret i den gældende bekendtgørelse 2). Kieserit er dog *langsomt* opløseligt i vand og kan opløses ved kogning. Dolomit er ganske uopløselig i vand, og dets magnesium kan således aldrig deklareres som vandopløseligt.

11 forskellige prøver af den dolomitholdige havegødning blev også undersøgt kemisk. Ingen af prøverne indeholdt de deklarerede 0,7% vandopløselig magnesium, men kun 0,35–0,40%. Kun de fire indeholdt 0,7% totalmagnesium. Det påpeges, at gældende deklarationsregler for magnesium i blandingsgødninger er uhensigtsmæssige. Såvel deklarationsregler som ekstraktionsregler bør ændres.

Faseidentifikationen af enkeltgødningerne gav resultater, der kunne ventes ud fra deklarationen af de enkelte gødninger. Dog indeholdt Magnesia-Kainit ikke fasen kainit, men de tre faser kaliumklorid, natriumklorid og kieserit.

Summary

X-ray phase analysis 35 fertilizers and their water-insoluble residues

X-ray phase-identification has been carried out on 35 fertilizers marketed in Denmark, including both mixed and one-component fertilizers. 6 of the fertilizers were completely soluble in water. For the other 29 the amount and phase-composition of the water-insoluble fraction has also been determined.

The number of phases present in the mixed fertilizers, especially the NPK-types, is large, partly because the starting materials during manufacture have reacted in unexpected ways.

In NPK-fertilizers nitrogen was present in ammonium chloride, ammonium dihydrogen phosphate, potassium nitrate, and in solid solutions of ammonium nitrate and potassium nitrate. These solid solutions included high-temperature forms.

In all the examined NPK-fertilizers the phosphorus was distributed on the phases monetite (CaHPO_4) and ammonium dihydrogen phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). They are both soluble in sodium citrate solution. Monetite is insoluble in water while $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ is soluble. According to current Danish regulations²⁾ fertilizer phosphate is declared as »citrate-soluble« only.

It is therefore proposed that it should be stated in the declaration for NPK-fertilizers how much of the citrate-soluble fraction is also water-soluble. It is further proposed that the nutritional value of the phosphate in mixed fertilizers should be estimated from pot-experiments with well defined compounds such as ammonium dihydrogen phosphate and monetite rather than with commercial fertilizers with chemically determined ratios between water-soluble and citrate-soluble phosphate.

Magnesium is in Denmark declared as water-soluble magnesium. The phase analysis shows that the magnesium compound in NPK-fertilizers is as a rule kieserite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

In one fertilizer, however, only dolomite ($\text{MgCO}_3, \text{CaCO}_3$) was identified.

Neither kieserite nor dolomite is water-soluble as defined in the current Danish regulations ²⁾.

Kieserite is however *slowly* soluble in cold water and may be dissolved on continued boiling. Dolomite is completely insoluble in water, therefore dolomite can never be declared to contain water-soluble magnesium.

Chemical analysis of 11 different samples of the garden fertilizer containing dolomite showed that none of the samples contained the declared 0.7% water-soluble magnesium, but not more than 0.35 to 0.40%. Only 4 samples had a *total* content of 0.7% magnesium.

It is pointed out that the current Danish regulations for the declaration of magnesium in mixed fertilizers are inadequate. Both the rules for declaration and extraction ought to be altered. For the one-component fertilizers the phase analysis gave the results expected from the declarations for the particular fertilizer, except that »magnesia-kainite« did not contain the phase kainite, but

the three phases potassium chloride, sodium chloride, and kieserite.

Litteratur

1. *Tovborg Jensen, A., Flyge H., Lamm, C. G., Thorvardson, G.* (1967) Røntgenografisk fase-analyse af gødningsmidler med henblik på gødningsanalysens udvikling. Tidsskrift for Planteavl 71:117-124.
2. 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).
3. Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File 1964, American Society for Testing Materials.
4. *Coates, R. V. og Woodard, G. D.* (1963) X-ray Powder Diffraction Data for Solid Solutions and Double Salts Occuring in Granular Compound Fertilisers.
5. *Coates, R. V. og Crewe, J. M.* (1961). Solid Solutions in the System Ammonium Nitrate-Potassium Nitrate. Nature 190: 1190-1191.
6. *Lindqvist, I.* (1963). De kemiska föreningarna i gödselmedel. Växtnäringsnytt 19.5: 5-9.
7. *Sauchelli, V.* (1960). Chemistry and Technology of Fertilizers 321-344.
8. Handledning om gödselsmedel och kalk (1965/1966) Kapitel A III. Tidskriftaktiebolaget Växt-Näringsnytt, Stockholm.
9. *Ando, J., Smith, J. P., Siegel, M. R., Jordan, J. E.* (1965). Quantitative Analysis of Mixed Fertilizers by X-ray Diffraction. J. Agr. Food Chem. No. 2, Mar.-Apr. 186-195.