

Undersøgelser over Manganindholdet i dansk Jord.

I. Det ombyttelige Mangan.

Af F. Steenbjerg.

268. Beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

Nærværende Afhandling redegør for Undersøgelser, udførte paa Statens Planteavls-Laboratorium, over Manganindholdet i dansk Jord. Ved Undersøgelserne har Frk. E. Knudsen assisteret.

Forstanderne for Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

I 1774 isolerede *Scheele* (1)¹⁾ Grundstoffet Mangan. Han paaviste endvidere, at Agerjorden indeholdt smaa Mængder af dette Stof, og at Planterne optog det fra Jorden.

Omtrent hundrede Aar efter begyndte *Bertrand* (2) Offentliggørelsen af en lang Række Arbejder, i hvilke han efterhaanden paaviste, at Mangan er et for baade autotrofe og heterotrofe Planter Vækst nødvendigt Stof, samt at Mangandet i dets fysiologiske Funktioner ikke kan erstattes af noget andet Grundstof. I 1902 viste endvidere *Aso* (3) og senere i 1910 *Brenchley* (4), begge arbejdende med Vandkulturer af unge Bygplanter, hvorledes Mangan i Form af Manganosulfat i passende smaa Koncentrationer, 1 Del MnSO_4 i 100000 Dele Vand, ja endnu mindre, virkede vækstfremmende, medens for store Koncentrationer virkede væksthæmmende. Enkelte Forfattere har ikke kunnet bekræfte disse Resultater, saaledes kom bl. a. *Weis* (5) til det Resultat, at Mangan, anvendt som Manganosulfat, ikke i noget Tilfælde viste en sikker vækstfremmende Virkning, naar det anvendtes i Mængder, ækvivalente med dem,

¹⁾ Tallene i Parentes henviser til Litteraturfortegnelsen Side 433.

hvori Jærn sædvanlig tilsættes Vandkulturer, men tværtimod ofte virkede skadeligt.

En nærmere Gennemgang af de indtil 1927 foreliggende, meget omfattende Undersøgelser vedrørende Manganet som et for Planterne nødvendigt Stof findes i *Brenchleys* Monografi (6). *Mc Hargue* (7) og (8), *Piper* (9), *Lundegårdh* (10), og flere andre Forskere har i den nyeste Tid ved Arbejde med Jord-, Sand- og Vandkulturer og mange forskellige Kulturplanter paa forskellig Maade bekræftet og uddybet tidligere Undersøgelseres Resultater.

Hovedresultatet af alle disse Undersøgelser bliver da, at Mangan maa betragtes som et i alt Fald for nogle Planter, og deriblandt vore almindelige Kulturplanter, absolut nødvendigt Stof. Landøkonomisk set kan Mangan derfor sidestilles med andre Plantenæringsstoffer som Kvælstof, Fosforsyre eller Kali; svigter Mangantilførselen, etioleres Planterne paa forskellig Maade (Lyspletsyge), og en Tilførsel af Mangan til Jorden i Form af Manganoion eller Forbindelser, der kan afgive Manganoioner¹⁾, vil i saadanne Tilfælde resultere i en Forøgelse af Afgrødens Størrelse.

Det er indlysende, at en kemisk Bestemmelse af det i Jorden forekommende fysiologisk aktive Mangan vilde være af ikke ringe praktisk Værdi. Nu har de senere Aars Undersøgelser bl. a. af *Gedroiz* (11), *Kelley* og *Brown* (12), *Hoagland* og *Martin* (13), *Odén* (14) og *Jenny* og *Cowan* (31) m. fl. vist, at man ved at bestemme Jordens ombyttelige Kationmængde faar et godt Maal for Jordens Evne til at forsyne Planterne med Kationer, og igennem en Bestemmelse af Jordens ombyttelige Mangan skulde man saaledes faa et Udtryk for Jordens fysiologisk aktive Mangan.

I det følgende er der gjort et Forsøg paa at vise, hvorledes man igennem en Bestemmelse af Jordens ombyttelige Mangan paa forskellig Maade kan faa noget at vide om Jordens Evne til at forsyne Planterne med Mangan.

I. Analysemetoden.

Da man ved en Bestemmelse af Jordens ombyttelige Mangan arbejder med meget smaa Koncentrationer, saaledes ofte mindre

¹⁾ De seneste Undersøgelser synes at vise, at Planterne direkte kun kan udnytte Manganoforbindelser.

end 1 Del Mr paa 10000000 Dele Vædske, er det af stor praktisk Værdi at være i Besiddelse af Metoder, der muliggør en Manganbestemmelse i saa fortyndede Opløsninger uden forudgaaende Inddampning. Desuden vil det ofte være nødvendigt at borttilte forholdsvis store Mængder organisk Stof.

Der har under Arbejdets Gang været prøvet forskellige kolorimetriske Analysemetoder, af hvilke den af *Marshall* (15) udarbejdede til sidst udvalgte som den bedst egnede for en kolorimetrisk Bestemmelse af det ombyttelige Mangan i Jord-ekstrakter. Metoden underkastedes dog en enkelt, meget væsentlig Modifikation, der bevirker, at de i Farveskalaen anvendte, ofte meget fortyndede Opløsninger af Manganoxyersyre holder sig uforandrede i 24—36 Timer.

Metoden er baseret paa det Forhold, at kraftige Iltningsmidler under bestemte Betingelser er i Stand til at ilte det i en given Opløsning forekommende Mangan til Manganoxyersyre, der giver Opløsningen en lyserød til rød Farve, hvis Styrke er afhængig af Opløsningens Mangankoncentration; ud fra Kendskab til Sammenhængen mellem Styrken af den røde Farve og Opløsningens Mangankoncentration foretages derefter en kolorimetrisk Bestemmelse af Opløsningens Manganindhold.

Den kolorimetriske Bestemmelse af Mangan.

A. Reagenser.

1. En 0.2 n Opløsning af Sølvnitrat (pro analysi).
2. En 6 n Opløsning af Salpetersyre (under Benyttelse af ren koncentreret Salpetersyre).
3. En Stamopløsning af Kaliumpermanganat, som indeholder 20 mg Mn/l. Man benytter til dennes Fremstilling en ca. 0.1 n Opløsning af Kaliumpermanganat, hvis nøjagtige Titer bestemmes (ved Hjælp af Natriumoxalat) umiddelbart før Stamopløsningens Fremstilling. Er Opløsningen af Kaliumpermanganat f. Eks. 0.1011 n, maa man fortynde 18.01 cm³ af denne til 1000 cm³ for at faa en Stamopløsning 1, der indeholder 20 mg Mn pr. Liter¹⁾. Man fremstiller dernæst en Stamopløsning 2, der indeholder 10 mg Mn/l, ved at fortynde 125 cm³ af Stamopløsning 1 til 250 cm³. Der tilsættes Stamopløsningerne 1 og 2 henholdsvis 4 Spatler og 1 Spatel Kaliumperjodat (pro analysi), som derpaa ved Omrystning bringes i Opløsning. Saaledes præparerede kan Stamopløsningerne om

¹⁾ Er Kaliumpermanganatopløsningen som valgt i Eksemplet 0.1011 n, vil

$$\frac{20 \cdot 158.03}{54.93 \cdot (3.161 \cdot \frac{0.1011}{0.1})} = 18.01 \text{ cm}^3 \text{ af denne indeholde 20 mg Mn.}$$

nødvendigt holde sig uforandrede i over en Maaned; naar de henstilles paa et mørkt Sted.

4. Fast Ammoniumpersulfat (pro analysi).

B. Analysens Udførelse.

Af Stamopløsning 2 afmaales i en Række 100 cm³ Maalekolber, f. Eks. 0—0.5—1—1.5—2—2.5—o. s. v.—6.5 cm³ modsvarende (efter Fortynding til 100 cm³) et Indhold af henholdsvis 0—0.05—0.10—0.15—0.20—0.25—o. s. v.—0.65 mg Mn/l. Hver Maalekolbe tilsættes en lille Knivspids Kaliumperjodat og der fyldes halvvejs op med destilleret Vand og omrystes. Naar Kaliumperjodatet er opløst, fyldes der op til Mærket. Den saaledes fremstillede Farveskala hældes paa Kolorimeterglas, som derpaa anbringes i et Kolorimeterstativ af S. P. L. Sørensens Konstruktion.

Tilsætningen af den ringe Mængde Kaliumperjodat bevirker, at Farveskalaen er overordentlig holdbar, selv i de meget fortyndede Opløsninger, det her drejer sig om; som foran nævnt, bliver Farveskalaen herved holdbar i ca. 24—36 Timer.

Af Filtratet, hvis Manganindhold skal bestemmes, afmaales i en 100 cm³ Maalekolbe et passende Rumfang, som fortyndes til ca. 50 cm³, der tilføres 1 cm³ 6 n Salpetersyre og 1 cm³ 0.2 n Sølvnitrat samt til en Begyndelse en Spatel Ammoniumpersulfat. Kolben varmes over en Bunsenflamme (Asbest-Traadnet) til begyndende svag Kogning, og den lyserøde Farve vil da, saafremt Opløsningen indeholder en passende Manganmængde, vise sig. Saafremt Opløsningen imidlertid indeholder større Mængder organisk Stof, maa dette først iltes bort, da Manganet ikke iltes til Manganoversyre, før end det meste af det tilstedeværende organiske Stof er bortiltet. Man tilsætter derfor i saadanne Tilfælde yderligere en eller to Spatler Ammoniumpersulfat; naar det organiske Stof er lige ved at være bortiltet, antager Opløsningen som Regel en mælket Tone, og samtidig begynder den lyserøde Farve at vise sig. Ved nogen Øvelse lærer man hurtigt, hvor meget Ammoniumpersulfat man i det enkelte Tilfælde skal tilsætte. Opløsningen holdes nu paa Kogepunktet i ca. 1 Minut, henstaar derpaa til Afsvaling i ca. 2 Minutter, hvorpaa den afkøles til den paa Kolben paaætsede Temperatur; derefter fyldes der op til Mærket med destilleret Vand og omrystes. Maalingen foregaar i Kolorimeterstativet, idet det færdigbehandlede Filtrat hældes paa et Kolorimeterglas, som derpaa indrangeres i Farveskalaen. Da man ofte arbejder med meget smaa Mangan-koncentrationer, er det ved Maalingen bedst at se ned igennem Vædskesøjlen i Farveskalaens Kolorimeterglas; man maa derfor meget nøje iagttage, at Vædsken staar lige højt i alle Kolorimeterglassene.

Finder man f. Eks. ved Fortynding af 10 cm³ af det ubekendte Filtrat til 100 cm³, at dette svarer til en Koncentration af 0.22 mg Mn/l, vil Koncentrationen i det ubekendte Filtrat være 2.20 mg Mn/l.

Antager Opløsningen under Opvarmningen en brunlig Farvetone, hjælper det ofte yderligere at tilføre 1 à 2 cm³ 6 n Salpetersyre, den brune Farve vil da som Regel forsvinde under samtidig fremadskridende kraftig Rødfarvning, d. v. s. Mangankoncentrationen har været for stor, og man fortynder derfor mere passende. Ved Tilsætningen af Sølvnitrat kan der i enkelte Tilfælde fremkomme en mælket Uklarhed af Sølvklorid. Saafremt det udfældede

Sølvklorid har osteagtigt Præg, maa det filtreres fra (Filtrerpapir, Munktehl Nr. 0), og der tilsættes derpaa til Erstatning Sølvnitrat, før end man tilsætter Ammoniumpersulfat og opvarmer. Mindre Mængder udfældet Sølvklorid bringes derimod let til at forsvinde under Iltningen.

C. Kontrol med Farveskalaens Holdbarhed.

Af den ca. 0.1 n Kaliumpermanganatopløsning afmaales 20 mg Mn (efter Eksemplet 18.01 cm³) i et 400 cm³ Bægerglas, der tilføres 50 cm³ destilleret Vand og 1 cm³ fortyndet Svovlsyre, hvorpaa der reduceres med Svovlsyrlingvand. Overskudet af Svovlsyrling koges forsigtigt bort, og Bægerglassets Indhold overføres derpaa til en 1000 cm³ Maalekolbe, der tilføres yderligere 10 cm³ fortyndet Svovlsyre og fyldes op til Mærket med destilleret Vand. Dette er Opløsning 1. Endelig fremstiller man en Opløsning 2, som indeholder 10 mg Mn/l. Til Kontrol med Farveskalaens Holdbarhed afmaales der hver Dag i to 100 cm³ Maalekolber f. Eks. 1.5 og 5.0 cm³ af Opløsning 2, svarende (efter Fortynding til 100 cm³) til henholdsvis 0.15 og 0.50 mg Mn/l, derefter fremkaldes den røde Farve paa sædvanlig Maade; man sammenligner nu med Farveskalaen i Kolorimeterstativet, idet de to Opløsninger hældes paa Kolorimeterglas, hvorefter man prøver, om de kan føjes ind i Farveskalaen paa de to Steder, hvor de efter deres Manganindhold hører hjemme.

Desuden foretages hver Dag de nødvendige Blindbestemmelser, blandt andet ogsaa af de benyttede Saltopløsninger.

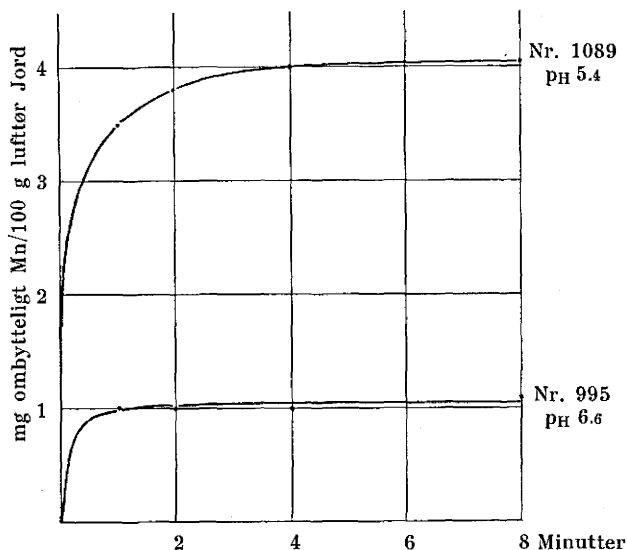
II. Det ombyttelige Mangan.

1. Definition.

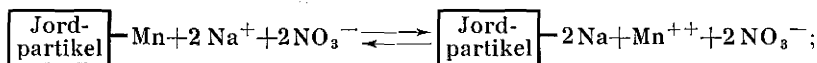
Slemmer man Jord op i f. Eks. en vandig Opløsning af NaNO₃, vil de til Jordpartiklerne bundne Kationer, som *Gedroiz* (17), *Hissink* (18) m. fl. har vist, i stor Udstrækning ombyttes med de i Dispersionsmidlet forekommende Kationer. Under denne Ionombytning indstiller der sig en vis dynamisk Ligevægt (*Langmuir* (16)) mellem de i Dispersionsmidlet opløste Ioner og de paa den disperse Fase fastholdte Ioner. Processen benævnes i det følgende en Ombytningsproces. Vedrørende denne Proces's nærmere Mekanik hersker der dog noget divergerende Anskuelser, og det maa være tilstrækkeligt her at henvise til følgende Afhandlinger og Haandbøger: *Langmuir* (16), *Odén* (14) og *Wiegner* (21) samt *Freundlich* (20) og *Pauli* og *Valkó* (29).

Som det fremgaar af Figur 1, er denne Ombytningsproces ogsaa for Manganets Vedkommende en meget hurtigt forløbende Proces, ganske modsat almindelige kemiske Reaktioner mellem faste Stoffer og Vædske, hvor Ligevægten som oftest først

Fig. 1. Det ombyttelige Mangan
som Funktion af Tiden.
Ekstraktionsmiddel 1 molær NaNO_3



indtræder efter Dages, ja Ugers Forløb. Processen kan skematisk gives paa følgende Maade:



Ionombytningen foregaar saaledes (i hvert Fald tilnærmeth) i ækvivalente Forhold; de enkelte, meget smaa Jordpartikler tager ikke direkte Del i Ombytningsprocessen; men indirekte paa Grund af deres relative Størrelse, Uopløselighed, Overfladebeskaffenhed m. m. har de Betydning for Processens Forløb.

2. Metodik.

Under Ionombytningen indtræder der altsaa ret hurtigt en Ligevægt i det givne disperse System, en Ligevægt, som er afhængig af Jordens Dispersitetsgrad og de enkelte Jordpartiklers Overfladebeskaffenhed; endvidere er den afhængig af gensidige Ionforhold og af Ionegenskaberne samt Temperaturen, medens Ligevægten inden for ret store Koncentrationsomraader er uafhængig af Fortyndingen. Ved alle de følgende Bestemmelser foregik Ionombytningen ved Stuetemperatur, ca. 20°C .

Bestemmelsen af Jordens ombyttelige Mangan kunde da principielt foregaa paa den Maade, at en vis Portion Jord behandles med et bestemt Rumfang af en Saltopløsning af bestemt Styrke. For imidlertid at faa noget mere at vide ved-

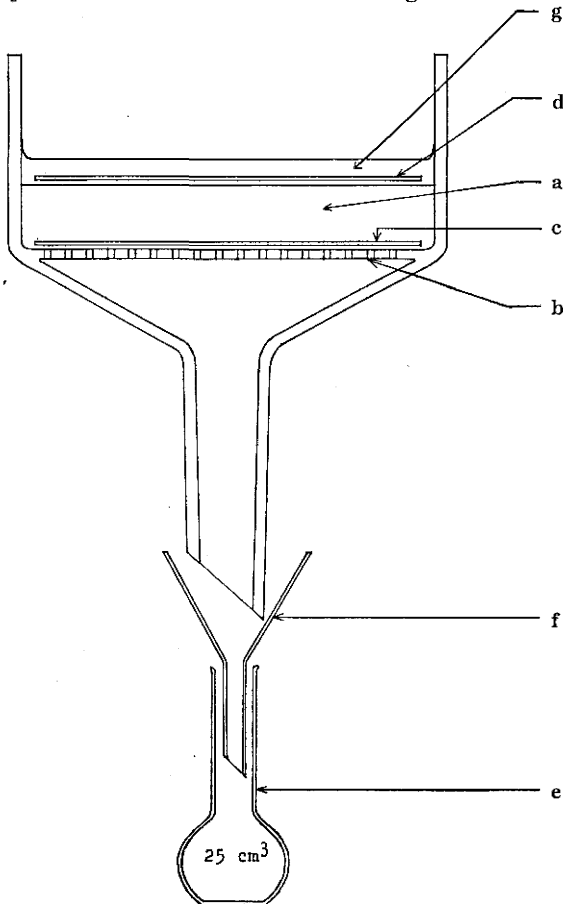


Fig. 2. Büchnertragtens indvendige Diameter er foroven 9.5 cm, medens Højden (fra Kanten til Sibunden), er 4.5 cm.

rørende Mangans Binding end en saadan Enkeltbestemmelse kan give, hvilken Enkeltbestemmelse desuden meget ofte slet ikke vil repræsentere det under de givne Forhold maksimalt ombyttelige Mangan, behandles en given Jordmængde med stigende Rumfang af en Saltopløsning af konstant og passende Styrke; eller den givne Jordmængde behandles med Saltopløsninger af varierende Styrke, men konstant Rumfang, saaledes

at begge Behandlinger udstrækkes over et passende langt Tidsrum.

I det følgende gives en Beskrivelse af den anvendte Metode; denne Metode frembød ved en Bestemmelse af Jordens ombyttelige Mangan betydelige Fordele. Se Figur 2.

Der afvejes 100 g lufttør Jord (a), som anbringes i en Büchnertragt, paa hvis Bund (b) der lægges et tætsluttende Stykke Filtrerpapir (Munktehl Nr. 0) (c), vædet med det benyttede Ekstraktionsmiddel; oven paa Jorden, som jævnes og trykkes ganske let og ensartet sammen, lægges et tørt Stykke Filtrerpapir (d). Under Büchnertragtens Tud anbringes en passende stor og tør Maalekolbe (e), i hvis Hals der sidder en Tragt (f). Der tildryppes nu Ekstraktionsmiddel, saaledes at dette staar i nogenlunde konstant Højde (g) over Jordoverfladen i Büchnertragten. Naar den første Maalekolbe er fyldt til Mærket, skydes den hurtigt ud, og en ny sættes ind under Büchnertragtens Tud o. s. v.; man faar saaledes en Række Filtrater à f. Eks. $25 + 25 + 50 + 100 + 100 + 100 \text{ cm}^3$ o. s. v.; i alle Filtraterne, som er fuldstændig klare, bestemmes derpaa det absolutte Manganindhold.

I Figur 3 og Tabel 1 (se desuden Tabel 15) er der vist to Eksempler paa Processens Forløb. Særlig for Jord Nr. 1011 Vedkommende fremgaar det tydeligt, at den endelige Ligevægt først naas efter et endnu større Antal Filtrater à 100 cm^3 . Det maa her nævnes, at den Tid, der krævedes for at 100 cm^3 Ekstraktionsmiddel kunde løbe igennem Jorden, var meget nær konstant for forskellige, almindelige Agerjorder.

Det er umiddelbart indlysende, at det vilde være af stor praktisk Værdi at være i Besiddelse af Formler, der ud fra eksperimentelt Kendskab til to

Fig. 3. Jord Nr. 685.
Ekstraktionsmiddel 1 mol. NaNO_3 .
Beregnet Kurve.

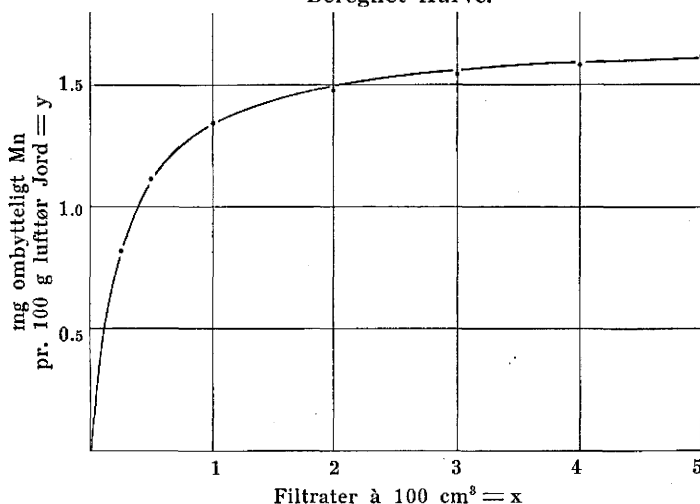
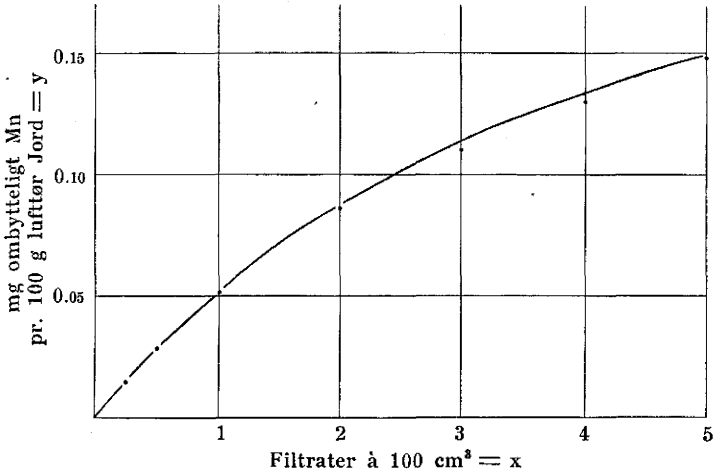


Fig. 3. Jord Nr. 1011.
Ekstraktionsmiddel $\frac{1}{2}$ mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.
Beregnet Kurve.



eller tre af Kurvens Punkter tillod en Beregning af det maksimalt ombyttelige Mangan. Men desuden vilde saadanne Formler tillade en mere indgaaende Analyse af eksperimentelt bestemte Ombytningskurver.

Wheeting (19) har paa Grundlag af Undersøgelser over Jordens ombyttelige Kali foreslaaet Funktionen

$$\frac{dy}{dx} = k(A - y) \dots \dots \dots (1),$$

hvor y er den til en given Mængde Ekstraktionsmiddel x svarende Mængde ombytteligt Kali; A og k er Konstanter, hvor A betyder den maksimalt ombyttelige Kalimængde. Det viste sig imidlertid ret hurtigt, at denne Funktions integrerede Udtryk vanskeligt tilpassedes de eksperimentelle Data for Mangans Vedkommende. Da de af *Freundlich* (20) og *Wiegner og Jenny* (21) for Adsorptionsprocesser foreslaaede Funktioner overhovedet ikke fører til nogen Ligevægtstilstand, var ethvert Forsøg paa at anvende saadanne og lignende Funktioner paa Forhaand udelukket. Ikke offentliggjorte Undersøgelser, udførte paa Statens Planteavlslaboratorium, over Jordens ombyttelige Kalcium havde imidlertid vist, at Funktionen

$$\frac{dy}{dx} = k(A - y)^2 \dots \dots \dots (2),$$

som integreret kan skrives paa Formen

$$y = \frac{A^2 k x}{1 + A k x} \dots \dots \dots (3),$$

gengav disse eksperimentelle Data særdeles godt, og det viste sig nu, at Ligning (3) ogsaa kunde gengive de eksperimentelle Data for det ombyttelige Mangans Vedkommende.

Tabel 1. Jord Nr. 685. Lerjord. p_H 5.3. Ekstraktionsmiddel
1 mol. $NaNO_3$.

Filtratets Rumfang i 100 cm ³ = x	mg ombytteligt Mn pr. 100 g lufttør Jord = y	$\frac{1}{y}$	$\frac{1}{x}$	y beregnet	S beregnet
0.25	0.825	1.212	4	0.822	1.710
0.50	1.115	0.897	2	1.107	1.715
1.00	1.345	0.743	1	1.340	1.705
2.00	1.477	0.677	0.500	1.498	1.671
3.00	1.541	0.649	0.333	1.559	1.676
4.00	1.587	0.630	0.250	1.591	1.692
5.00	1.623	0.616	0.200	1.611	1.710
Gennemsnit...					1.697

$$S \text{ ekstrapoleret} = 1.695; \quad q = 0.1569;$$

Jord Nr. 1011. Sandjord. p_H 7.6. Ekstraktionsmiddel $1/2$ mol.
 $Mg(NO_3)_2$.

0.25	0.0150	66.667	4	0.0150	0.3024
0.50	0.0288	34.722	2	0.0284	0.3288
1.00	0.0518	19.305	1	0.0517	0.2886
2.00	0.0858	11.655	0.500	0.0875	0.2677
3.00	0.1098	9.107	0.333	0.1137	0.2613
4.00	0.1298	7.704	0.250	0.1338	0.2671
5.00	0.1478	6.766	0.200	0.1497	0.2779
Gennemsnit...					0.2848

$$S \text{ ekstrapoleret} = 0.2778; \quad q = 15.8405;$$

I den nyeste Tid har *Vageler* og *Woltersdorff* (22) og *Vageler* og *Allen* (23) og (24) for et større Antal Kationers Vedkommende gennemprøvet den af *Langmuir* (16) for Adsorptionsprocesser foreslaaede hyperboliske Funktion paa de Ombytningsprocesser, der foregaar mellem Saltopløsninger og Permutit samt Jord. De fandt, at den ombyttelige Kationmængde i de prøvede Tilfælde meget vel lod sig udtrykke ved Hjælp af *Langmuirs* Ligning, som lyder:

$$q = \frac{abp}{1 + ap} \dots\dots\dots (4),$$

hvor q , p og b har samme Betydning som henholdsvis y , x og A i Ligningerne (1) og (2), medens a er en Konstant. Vageler og Woltersdorff har benyttet denne Ligning paa Formen

$$y = \frac{xS}{x + qS} \dots\dots\dots (5);$$

i denne Ligning har y , x og S samme Betydning som henholdsvis y , x og A i Ligningerne (1) og (2); q er en Konstant. Ligningerne (4) og (5) har henholdsvis Differentialligningerne (omformede)

$$\frac{dq}{dp} = \frac{a}{b} (b - q)^2 \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{og } \frac{dy}{dx} = \frac{1}{qS^2} (S - y)^2 \dots\dots\dots (7).$$

Af Ligningerne (2), (6) og (7) fremgaar det imidlertid med Tydelighed, at Ligning (3) i det mindste formelt er identisk med Ligningerne (4) og (5). Som Arbejds-ligninger (ved Masseundersøgelser) vil følgende af Ligning (3) afledede Ligninger ofte være at foretrække.¹⁾

I det følgende er Ligning (4) benyttet i den af Vageler og Woltersdorff anvendte Form, Ligning (5). Konstanternes nærmere Betydning vil der senere blive Lejlighed til at komme tilbage til.

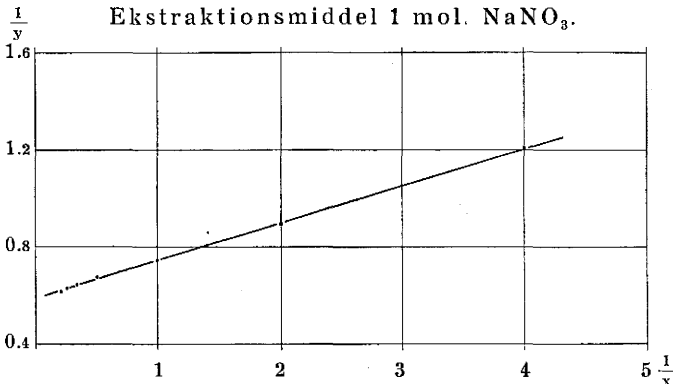
Regner man i Ligning (5) med reciprokke Værdier af y , x og S , gaar den over til en ret Linie af Formen

$$b = qa + k \dots\dots\dots (8),$$

idet $a = \frac{1}{x}$; $b = \frac{1}{y}$, og $k = \frac{1}{S}$; q kan nu findes grafisk som den rette Linies

Hældningskoefficient, og $\frac{1}{S}$ kan enten bestemmes som det Punkt, hvor den

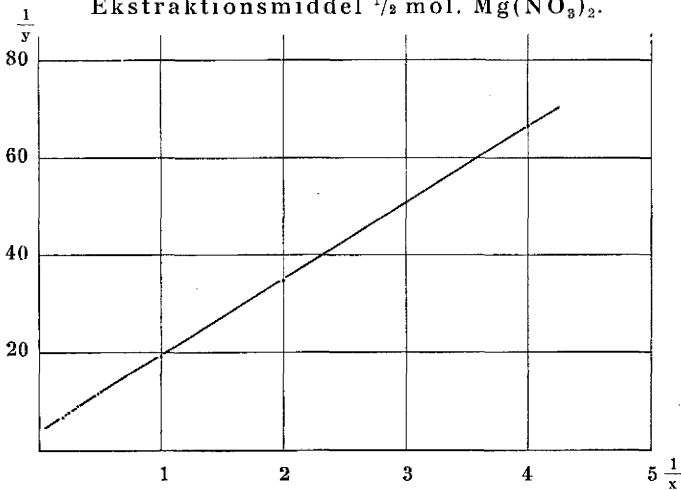
Fig. 3 a. Jord Nr. 685.
Ekstraktionsmiddel 1 mol. NaNO_3 .



¹⁾ A og k kan beregnes ud fra to eksperimentelle Data. Man faar:

$$A = \frac{(x_2 - x_1) \cdot y_1 y_2}{x_2 y_1 - x_1 y_2}, \text{ og } k = \frac{y}{Ax(A - y)};$$

Fig. 3 a. Jord Nr. 1011.
Ekstraktionsmiddel $\frac{1}{2}$ mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.



rette Linie skærer y-Aksen, eller man kan ogsaa, og dette er foretrukket i det følgende, beregne lige saa mange S-Værdier, som man har eksperimentelle Data og derpaa beregne en simpel Gennemsnitsværdi af S.

Af Tabel 1 (og Tabel 15) og Figur 3 samt Figur 3 a ses det, hvor udmærket de eksperimentelle Data tilpasses henholdsvis Ligningerne (5) og (8). Af Fig. 3 a fremgaar det, at de eksperimentelle Data, saa godt som det kan forlanges, ligger paa en ret Linie under Anvendelse af Ligning (8). De til ethvert af de eksperimentelle Punkter svarende beregnede S-Værdier og disses Gennemsnitsværdi er opført i Tabel 1 sammen med den paa Grundlag af den rette Linies Skæring med y-Aksen grafisk ekstrapolerede S-Værdi; Overensstemmelsen er god.

Den benyttede Metode er overordentlig reproducerbar, eksempelvis anføres Tabel 2.

Tabel 2. Jord Nr. 412. Sandjord. pH 6.0.
mg ombytteligt Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord.

Gentagelse Nr.	Ekstraktionsmiddel			
	1 molær NaNO_3		1 molær $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
	S	q	S	q
1	0.342	2.374	0.476	0.994
2	0.331	1.861	0.487	0.993
3	0.343	2.389	0.505	1.006
4	0.329	2.259	0.488	1.061
5	0.326	1.983	0.480	0.981

Selv ved de meget smaa Manganmængder, det her drejer sig om, er Reproducerbarheden baade for S og q's Vedkommende god. Der blev desuden til Sammenligning med den udvalgte Metode prøvet en anden Ekstraktionsmetode. 50 g lufttør Jord ekstraheredes med Saltopløsninger af stigende Styrke og konstant Rumfang; til Sammenligning behandledes de samme Jordprøver i Büchnertragt. De under Benyttelse af Rysteflasker anvendte Normaliteter af Saltene Natriumnitrat og Magniumnitrat var 0—0.01—0.10—0.20—0.50—1 og 2 med en Rystetid paa 1 Time, medens der ved Anvendelse af Büchnertragt benyttedes 1 normale Opløsninger af de to nævnte Salte; Resultatet af denne Sammenligning fremgaar af Tabel 3.

Tabel 3. mg ombytteligt Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord.

Jordens Nr.	Jordens pH	Jordart	Ekstraktionsmiddel			
			$\frac{1}{2}$ mol. Mg (NO ₃) ₂		1 mol. NaNO ₃	
			S _B	S _F	S _B	S _F
1111	4.8	Sandjord	2.16	2.34	2.34	2.50
1153	5.6	»	1.93	1.73	1.08	1.04
685	5.3	Lerjord	2.03	2.34	1.70	1.94
1882	6.2	»	0.548	0.61	0.410	0.410
754	8.3	»	0.702	0.693	0.073	0.080
759	8.1	»	0.445	0.384	0.018	0.019
827	7.1	Sandjord	0.105	0.130	0.009	0.008
1011	7.6	muldrig Sandj.	0.285	0.260	0.000	0.000

I Tabel 3 betyder S_B den S-Værdi, der er beregnet paa Grundlag af Ekstraktionen i Büchnertragt, medens S_F er den paa Grundlag af Ekstraktion i Rysteflaske beregnede S-Værdi under Benyttelse af Ligning (2). Overensstemmelsen mellem de to Metoder er saa god, som man med Rimelighed kan forlange; men det maa desuden pointeres, at Reproducerbarheden er knap saa god ved Anvendelse af Rysteflaske som ved Anvendelse af Büchnertragt. Naar Metoden — Ekstraktion i Büchnertragt — valgtes, var desuden i høj Grad et andet Hensyn medbestemmende; man kan nemlig under Benyttelse af denne Metode hurtigt og ved Hjælp af faa Midler ændre Metodikken i Overensstemmelse med Beskaffenheden af den Jord, der skal undersøges, saaledes at Bestemmelsen af selv meget smaa Manganmængder bliver ret sikker. Ændringen bestaar blot i, at man ved Jorder med et meget lille Indhold af ombytteligt Mangan anvender Maalekolber af et passende lille Rumfang, idet den først gennemløbne Vædske jo har den højeste Manganionkoncentration.

III. Jordens ombyttelige Mangan.

1. Det ombyttelige Mangan og Jordens Reaktionstal.

Allerede en Betragtning af Tabel 3 vil vise, hvorledes Jorder med lavt Reaktionstal gennemgaaende indeholder betydelig mere ombytteligt Mangan end Jorder med højt Reaktionstal. For imidlertid at faa noget nærmere at vide om, hvorledes det ombyttelige Mangan varierer med Jordens Reaktions-
tal, blev der foretaget en Undersøgelse af Jordprøver, som stammede fra Markforsøg, hvor der var tilført stigende Mængder kulsur Kalk.

De benyttede Jordprøver blev i 1929 udtaget i Kalkforsøgene paa Statens Forsøgsstationer ved Lundgaard, Tylstrup og Borris. Under Benyttelse af Opløsninger af 1 molær Natriumnitrat og $\frac{1}{2}$ molær Magniumnitrat bestemtes de forskellige Forsøgsleds Indhold af ombytteligt Mangan. Naar der i det foregaaende og i det følgende tales om Jordens Indhold af ombytteligt Mangan, menes der altid beregnede S-Værdier, som endvidere altid er beregnede paa Grundlag af mindst fire, men oftest syv eksperimentelle Data. Af Tabel 4 og Figur 4 ses Undersøgelens Resultat. I Figur 4 er der for Oversigtens Skyld kun medtaget de fra Lundgaard og Borris foreliggende eksperimentelle Data.

Som det fremgaar af Tabellen, falder Jordens Indhold af ombytteligt Mangan stærkt med Jordens stigende Reaktionstal, og det kritiske Reaktionstal for den ombyttelige Manganmængde synes at ligge et Sted mellem 6 og 7. Af Figur 4 ses det endvidere tydeligt, hvorledes Mængden af ombytteligt Mangan ved samme Reaktionstal i forskellige Jorder er meget forskellig, hvilket tyder paa, at Jordens ombyttelige Mangan foruden af Reaktionstallet ogsaa maa være bestemt af andre Faktorer. Allerede her (og af Tabel 3) bemærker man, at Mg-Ionen ombyttes i betydelig højere Grad med Mn-Ionen end Na-Ionen, selv naar Mg- og Na-Ionen, som her, forefindes i ækvivalente Mængder. Denne Mg-Ionens Evne træder særlig stærkt frem i de alkaliske Jorder. Der bliver senere Lejlighed til at komme tilbage til dette interessante Forhold. Det er endvidere bemærkelsesværdigt, at Jordens totale Manganindhold i Løbet af de ti Aar, Kalkforsøgene har ligget, er forblevet konstant; igennem en saadan Tiaarsperiode bevares Pløjelagets potentielle

Tabel 4. mg ombytteligt (og total) Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord.

Kalkforsøgene ved Lundgaard, Tylstrup og Borris. Sandjorder.

kg CaCO ₃ pr. ha	Lundgaard						Tylstrup						Borris					
	Jor- dens PH	Ekstraktions- middel		Jordens totale ¹⁾ Man- ganindhold	Det omb. Mn (best. m. NaNO ₂) af Jordens totale Mangan- indhold	Jor- dens PH	Ekstraktions- middel		Jordens totale ¹⁾ Man- ganindhold	Det omb. Mn (best. m. NaNO ₂) af Jordens totale Mangan- indhold	Jor- dens PH	Ekstraktions- middel		Jordens totale ¹⁾ Man- ganindhold	Det omb. Mn (best. m. NaNO ₂) af Jordens totale Mangan- indhold			
		¹ / ₂ mol. Mg(NO ₃) ₂	1 mol. NaNO ₃				¹ / ₂ mol. Mg(NO ₃) ₂	1 mol. NaNO ₃				¹ / ₂ mol. Mg(NO ₃) ₂	1 mol. NaNO ₃					
0	4.78	1.009	0.374	27.0	3.61	4.80	1.313	1.261	14.4	8.76	5.62	2.123	1.855	44.7	4.15			
2000	5.04	0.951	0.848	26.0	3.26	4.94	1.107	1.105	14.4	7.67	5.78	1.066	1.095	44.3	2.47			
4000	5.62	0.550	0.471	27.0	1.74	5.29	0.651	0.716	14.9	4.81	6.05	1.194	0.652	46.3	1.41			
8000	6.27	0.339	0.111	27.0	0.41	6.01	0.408	0.269	14.9	1.81	6.53	0.796	0.210	49.2	0.43			
16000	7.15	0.143	0.010	26.0	0.04	7.05	0.192	0.040	14.9	0.27	7.17	0.430	0.040	48.2	0.08			
32000	7.76	0.083	0.000	26.0	0.00	7.57	0.091	0.000	14.4	0.00	7.66	0.187	0.020	48.2	0.02			

¹⁾ 50 g lufttør Jord kogtes i en Time under Tilbagesvaling med 200 cm³ 5 n Salpetersyre. Manganbestemmelsen, som foregik kolorimetrisk, udførtes direkte i den salpetersure Ekstrakt.

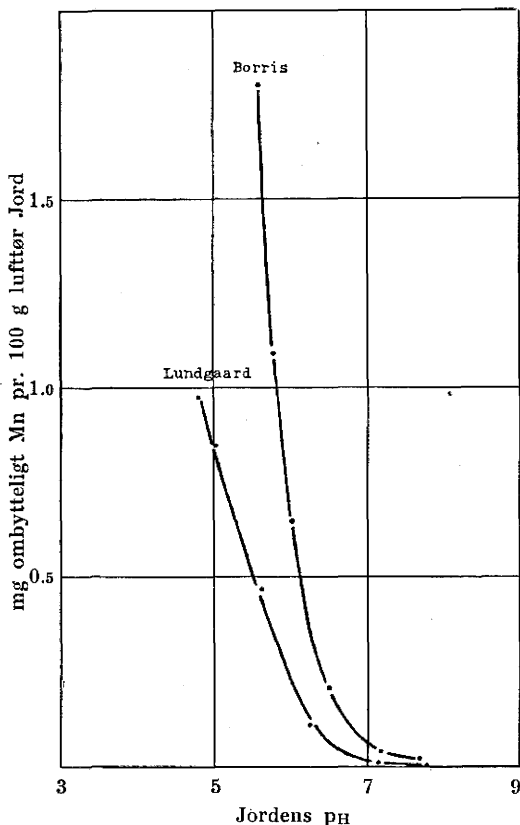
Tabel 11. mg merombyttet Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord, samt q- og qS-Værdier. Sandjord p_H 5.6¹⁾.

cm ³ H ₂ O pr. 100 g lufttør Jord	Jordens Henstand i fugtet Tilstand i Døgn og Timer											
	5 Timer			3 Døgn			11 Døgn 5 Timer			23 Døgn 2 Timer		
	mg mer- ombyttet Mn	q	q S	mg mer- ombyttet Mn	q	q S	mg mer- ombyttet Mn	q	q S	mg mer- ombyttet Mn	q	q S
0	—	0.330	0.6169	—	0.330	0.6169	—	0.330	0.6169	—	0.330	0.6169
2	0.220	0.263	0.5495	0.374	0.254	0.5697	0.667	0.229	0.5807	0.638	0.218	0.5464
4	0.391	0.239	0.5402	0.664	0.198	0.5015	0.990	0.174	0.4974	0.990	0.179	0.5118
8	0.500	0.194	0.4596	0.894	0.179	0.4945	1.473	0.163	0.5448	1.555	0.173	0.5723
12	—	—	—	1.105	—	—	—	—	—	—	—	—
16	0.562	0.202	0.4910	1.108	0.163	0.4852	—	—	—	—	—	—
32	—	—	—	1.163	0.158	0.4790	—	—	—	—	—	—
72	—	—	—	1.089	0.158	0.4673	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Særlig ved den lange Henstand (11 og 23 Døgn) af Jorden i fugtet Tilstand var der Tendens til en Stigning af Jordens Reaktionstal paa 0.1—0.2 Enheder. Ved den korte Henstand forandredes Reaktionstallet ikke.

Manganmængde aabenbart uforandret, uanset Jordens Reaktionstal, medens Jordens aktuelle Manganmængde, in casu dens ombyttelige Mangan, i meget høj Grad bestemmes af det Reaktionstal, Jordan igen-

Fig. 4. Lundgaard og Borris.
Ombytteligt Mangan.
Ekstraktionsmiddel 1 mol. NaNO_3 .



tionstal, Jordan igen- nem den tiaarige Forsøgsperiode har antaget. Hvad endelig Størrelsesordenen af Jordens ombyttelige Mangan i Procent af Jordens totale Manganindhold angaar, saa ligger denne i disse tre undersøgte Jorder ved sur Reaktion fra 3—8 pCt., faldende med stigende Reaktionstal.

En statistisk Bearbejdning af et Analyse-materiale¹⁾, hidrørende fra en Undersøgelse af 37 tilfældigt udvalgte Ler- og Sandjorder, gav med Henblik paa Jordens ombyttelige Mangan samme Resultat. 16 Sandjorder indeholdt i Gennemsnit 0.199 mg ombytteligt Mangan pr. 100 g lufttør Jord, medens

21 Lerjorder i Gennemsnit indeholdt 0.863 mg ombytteligt Mangan pr. 100 g lufttør Jord. Sattes Grænsen mellem sure og alkaliske Jorder ved pH 6.5, og foretog man paa dette Grundlag en Opdeling af det samme Materiale i sure og alkaliske Ler- og Sandjorder, blev Resultatet, som det fremgaar af Tabel 5, at de sure Jorder indeholdt betydelig mere ombytteligt Mangan

¹⁾ Analysen for Mangan omfattede kun det første Filtrat à 100 cm^3 . Det er saaledes ikke S-Værdier, der her opereres med; men Tallene gengiver alligevel (efter de seneste Undersøgelser) Relationen.

end de alkaliske Jorder. Sure og alkaliske Sandjorder indeholdt mindre ombytteligt Mangan end henholdsvis sure og alkaliske Lerjorder.

Tabel 5. mg ombytteligt Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord.
Ekstraktionsmiddel 1 molær NaNO_3 .

Jordart	Antal Jorder	Sure Jorder	Antal Jorder	Alkaliske Jorder
Sandjord	5	0.598	11	0.018
Lerjord	8	2.181	13	0.052

Saafermt nu de fundne S-Værdier for Jordens ombyttelige Manganmængde er et Maal for, hvor meget Mangan Planterne kan optage fra Jorden, maa Afgrødeanalyser vise, at den relative Manganoptagelse stiger med faldende Reaktionstal i Jorden, og paa lyspletsyg Jord maatte dette gælde baade absolut og relativt set. I Overensstemmelse hermed har blandt andet *Piper* (9) fundet, at en Havreafgrødes absolutte Manganindhold paa lyspletsyg Jord steg med Voksemediets faldende Reaktion.

For at bringe Resultatet af saadanne Undersøgelser i Samklang med Jordens S-Værdier, blev der foretaget en Undersøgelse af det relative Manganindhold i Afgrøder fra Kalkforsøget paa Lundgaard Forsøgsstation. Afgrødeprøverne blev udtaget i Efteraaret 1932. I Rug, Byg og Havre blev der foretaget Kærneanalyser, medens Analyserne for Kaalroe og Kartoffels Vedkommende omfattede Rod eller Rodknold. Af Tabel 6 og Figur 5 fremgaar det med al Tydelighed, hvorledes Af-

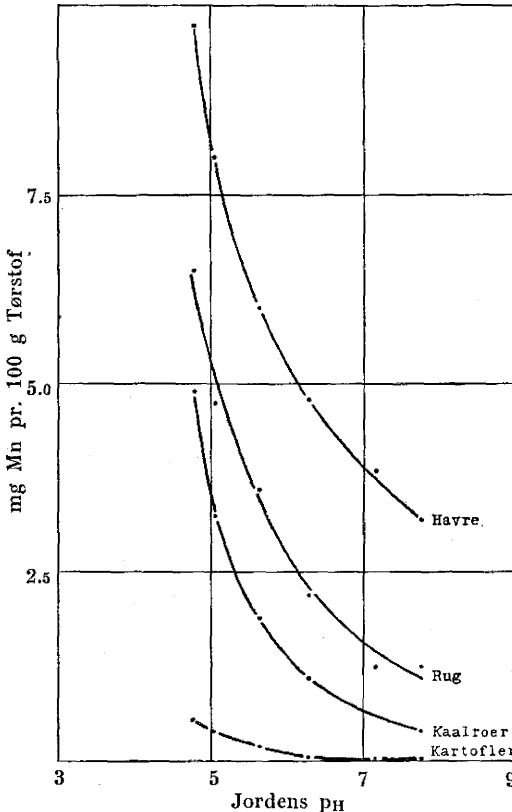
Tabel 6. Afgrødeanalyser. *Lundgaard 1932.*

kg CaCO_3 pr. ha	Jordens PH	mg optaget Mangan (Mn) pr. 100 g Tørstof				
		Kaalroe, Rod	Kartofler, Knolde	Byg, Kærne	Havre, Kærne	Rug, Kærne
0	4.78	4.90	0.55	3.50	9.75	6.50
2000	5.04	3.25	0.40	3.10	8.00	4.75
4000	5.62	1.90	0.20	2.45	6.00	3.60
8000	6.27	1.10	0.05	1.85	4.80	2.20
16000	7.15	0.93	0.03	1.70	3.85	1.25
32000	7.76	0.40	0.03	1.60	3.20	1.25

grødens relative Indhold af Mangan stiger med faldende Reaktionstal i Jorden (Reaktionstallene for 1929), og en Sammen-

Fig. 5. Afgrødeanalyser.

Lundgaard 1932.



ligning af Kurverne paa Figur 5 med Kurverne paa Figur 4 tyder afgjort paa, at S-Værdierne for Jordens ombyttelige Mangan maa være relative Maal for Jordens Evne til at forsyne Planterne med Mangan.

Tallene i Tabel 6 synes desuden at antyde, at de Kulturplanter, som lettest angribes af Lyspletsyge, ogsaa har det største Manganbehov, saaledes at Resistens mod Lyspletsyge skulde følges af et ved højt Reaktionstal i Jordbunden relativt lavt Manganindhold i Plantevævet og omvendt. Hvorvidt det virkelige forhold sig saaledes,

maa mere indgaaende Undersøgelser vise.

2. q-, qS- og k-Værdier og Jordens Reaktionstal.

En Betragtning af Ligningerne (6) og (7) giver

$$qS = \frac{1}{a} \dots \dots \dots (9);$$

sammenholdes Ligningerne (2) og (7), faas

$$k = \frac{1}{qS^2} \dots \dots \dots (10).$$

I den Langmuirske Ligning kan man betragte Konstanten a som et Maal for det Tidsrum, i hvilket den ombytende Ion

er adsorberet paa de kolloidale Jordpartiklers Overflade; jo mindre a er, d. v. s. jo større qS , jo kortere, kunde man sige, er den ombytende Ions Livslængde paa Partiklens Overflade, d. v. s., jo vanskeligere fortrænger den ombytende Ion (f. Eks. Mg-Ionen) Mangan-Ionerne paa Partiklens Overflade. Dette betyder, at Konstanten a er afhængig af baade den ombytende Ion og af Ombytningskomplekssets Overfladebeskaffenhed. Ved udelukkende Benyttelse af f. Eks. en 1 molær Opløsning af Magniumnitrat skulde man derfor, saafremt Ombytningskomplekset var det samme i alle Jorder, finde, at qS var konstant. Det er indlysende, at en eksperimentel Bekræftelse af, at qS var konstant, vilde betyde overordentlig meget for praktiske Masseundersøgelser; man vilde saaledes til Beregning af en given Jords S -Værdi kun behøve eksperimentel Bestemmelse af en enkelt y -Værdi; Analysearbejdet vilde med andre Ord blive i meget høj Grad reduceret. Paa Forhaand kunde man ikke udelukke den Mulighed, at Jordens Ombytningskompleks for Manganets Vedkommende var af samme Beskaffenhed inden for et saa lille geografisk Omraade som Danmark, der baade geologisk og klimatologisk set er ret ensartet. Der blev iværksat en omfattende Undersøgelse vedrørende dette vigtige Spørgsmaal, og de i Tabel 7 opførte Tal repræsenterer et tilfældigt Uddrag, bestaaende af 5 alkaliske og 5 sure Ler- og Sandjorder. Af Tabellens Tal fremgaar det (se desuden Tabel 15), at der ikke for Manganets Vedkommende kan være Tale om, at qS er konstant¹⁾. De Kulturforanstaltninger, som Jordbund af meget nær samme geologisk Oprindelse m. m. underkastes, er aabenbart af indgribende Betydning for Ombytningskomplekssets Beskaffenhed. En nærmere Gennemgang af Tabel 7 viser, at qS -Værdierne er af en helt anden Størrelsesorden og meget mindre i sure end i alkaliske Jorder; dette tyder paa, at Jordens Reaktion, som Kulturforanstaltning betragtet, er en overordentlig dominerende Faktor i det Antal Faktorer, der for Manganets Vedkommende regulerer Ombytningskomplekssets Beskaffenhed. Betragter man endelig Værdierne for q og k , vil det ses, hvorledes q er betydelig større og k betydelig mindre i alkaliske Jorder end i sure Jorder, et andet Udtryk, for at Manganet fastholdes

¹⁾ Det fremgaar desuden af Tabellen, at ogsaa q og k er forskellige fra Jord til Jord. Disse to Værdier staar i et simpelt Forhold til qS .

Tabel 7. S-, q-, q S- og k-Værdier.

Jordens Nr.	Jordart	Jordens pH	S	q	q S	k
Ekstraktionsmiddel $\frac{1}{2}$ mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$						
1111	Sandjord	4.8	2.158	0.0956	0.2064	2.25
839	Lerjord	5.0	0.510	0.4287	0.2186	8.97
1153	Sandjord	5.6	1.932	0.1842	0.3559	1.45
685	Lerjord	5.3	2.025	0.0885	0.1793	2.75
1882	»	6.2	0.548	0.5698	0.3121	5.85
1011	muldrig Sandjord	7.6	0.285	15.8405	4.5114	0.78
1114	Lerjord	7.6	0.468	4.4914	2.1002	1.02
754	»	8.3	0.702	1.6496	1.1575	1.23
759	»	8.1	0.445	4.9753	2.2120	1.02
827	Sandjord	7.1	0.105	6.5039	0.6803	14.05
Ekstraktionsmiddel 1 mol. NaNO_3						
1111	Sandjord	4.8	2.352	0.1184	0.2785	1.53
839	Lerjord	5.0	0.431	0.5761	0.2435	9.33
1153	Sandjord	5.6	1.078	0.4541	0.4895	1.90
685	Lerjord	5.3	1.697	0.1569	0.2663	2.21
1882	»	6.2	0.414	0.9653	0.3997	6.04

med betydelig større Styrke i alkalisk Jord end i sur Jord. For yderligere at præcisere disse Resultater hidsættes desuden Tabel 8, hvis Tal er fremgaaet ved Undersøgelse af Jordprøver fra Kalkforsøgene ved Lundgaard, Tylstrup og Borris. Tabellen be-

Tabel 8. q S- og q-Værdier i Jordprøver fra Kalkforsøgene ved Lundgaard, Tylstrup og Borris. Sandjorder.
Forskellige 1 molære Ekstraktionsmidler.

kg CaCO_3 pr. ha	Lundgaard		Tylstrup			Borris		
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	KNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	KNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
q S-Værdier								
2000	0.2207	—	0.1759	0.7722	—	0.2955	0.4092	0.2271
8000	0.7333	—	0.5082	—	—	0.6302	—	—
16000	1.3987	0.5557	0.5414	1.0866	0.5644	1.0663	—	0.5651
q-Værdier								
2000	0.2155	—	0.1269	0.4956	—	0.1622	0.3390	0.1275
8000	2.2000	—	1.0060	—	—	0.6762	—	—
16000	8.3806	5.3956	2.6230	15.363	2.4777	2.0134	—	1.2705

kræfter smukt de Resultater, man kommer til ved Gennemgang af Tabel 7: qS og q stiger med Jordens stigende Reaktionstal.

Der er desuden foretaget nogle Undersøgelser over den Værdi, som qS og q antager, naar man i Stedet for en Opløsning af 1 molær Magniumnitrat benytter en Opløsning af 1 molær Kaliumnitrat eller Kalciumnitrat. Disse Undersøgelser har dog foreløbig kun været af orienterende Beskaffenhed. De efter Ekstraktion med Kaliumnitrat beregnede qS - og q -Værdier er opført i Tabel 8; det viser sig, at disse Værdier for Kaliumnitrats Vedkommende er betydelig større end de Værdier, der kan beregnes efter Ekstraktion med Magniumnitrat; den Maade, hvorpaa Magniumionen ombytter Mangan, synes altsaa at være anderledes end den Maade, hvorpaa Kaliumionen ombytter Jordens Mangan. Men at der ogsaa er Gradsforskell mellem de to Ioners manganombytende Evne, fremgaar af Tabel 14, idet det viser sig, at de beregnede S -Værdier er betydelig større for Magniumionens end for Kaliumionens Vedkommende.

Ved en Sammenligning mellem Magniumnitrat og Kalciumnitrat synes Forholdet at være det, at qS - og q -Værdierne ligger lavest for Kalciumionens Vedkommende, medens de beregnede S -Værdier er størst for Magniumionens Vedkommende, hvilket sidste Forhold maaske for en Del skyldes Magniumnitrats svagt sure Reaktion, men ogsaa kan ses i Belysning af, at Mg - og Ca -Ionernes Adsorption ifølge *Wiegner* og *Jenny* (21) i Hovedsagen skulde være bestemt af Hydroksydernes Opløselighed.

I øvrigt har Undersøgelserne altid vist, at Forskellen mellem Magniumionens og Kalciumionens ombytende Evne ikke er nær saa stor som Forskellen mellem Kalcium- eller Magniumionens og Kaliumionens ombytende Evne, naar man alene tager Hensyn til de beregnede S -Værdier.

Af Tabel 8 ses det endvidere, at q -Værdierne i Forsøgsleddet 16000 kg kulsur Kalk pr. ha under Anvendelse af Magniumnitrat som Ekstraktionsmiddel er af meget forskellig Størrelse; saaledes er q størst ved Lundgaard, mindst ved Borris, og det omvendte gælder for S (se Tabel 14). Dette stemmer med de Iagttagelser og Erfaringer, man har gjort med Henblik paa den Hyppighed og Styrke, hvormed Lyspletsygen optræder paa disse Stationer. Lyspletsygen er værst ved Lundgaard, derefter kommer Tylstrup, medens der aldrig er konstateret Lyspletsyge ved Borris.

Omfattende Undersøgelser har desuden vist, at q, k og S i lyspletsyg Jord gennemgaaende er af en helt anden Størrelsesorden end i sund, selv stærkt alkalisk Jord, hvor der ikke optræder Lyspletsyge. En nærmere Behandling af dette Forhold hører imidlertid naturligt hjemme i en senere Afhandling.

Det maa endvidere nævnes, at det lejlighedsvis har kunnet iagttages, at q i meget humusrige og alkaliske Jorder havde en meget høj Værdi. I Tabel 9 findes q-Værdierne for fem meget humusrige Jorder. Ved Sammenligning med Tabellerne 7 og 8

Tabel 9. q-Værdier i alkaliske, humusrige Jorder.
Ekstraktionsmiddel 1 molær $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Jordens Nr.	Jordart	Jordens pH	q
1769	sandblandet Kærjord	7.7	50.0
2401	meget humusrig Sandjord	7.9	46.1
3020	do.	7.2	68.3
3055	humusrig Sandjord	7.4	55.7
3043	do.	7.6	101.0

fremgaar det tydeligt, at man ogsaa her har at gøre med q-Værdier af en helt anden Størrelsesorden, at Manganet med andre Ord bindes meget kraftigt i humusrige, alkaliske Jorder. Dette stemmer med de Erfaringer, man herhjemme har gjort med Hensyn til Lyspletsygens Optræden paa saadanne Jorder. Saaledes skriver Statens plantepatologiske Forsøg i 94. Meddelelse: »Sygdommen skyldes særlige Jordbundsforhold; man vil især træffe den 1) paa sort, meget humusrig Jord (opdyrket Kær eller Lavmose) . . .«. De i disse Jorder forekommende kolloidale Humusstoffer repræsenterer derfor utvivlsomt en af de ydre Aarsager, der betinger Lyspletsygens Optræden. At visse Humusstoffer, som anført af *Hudig* (25), skulde være Lyspletsygens direkte Aarsag er, set i Sammenhæng med det øvrige fremførte, næppe sandsynligt, saa meget mere som Lyspletsyge iagttages paa saa godt som humusfrie Mineraljorder. Det maa desuden nævnes, at S-Værdierne for de i Tabel 9 opførte fem Jorder var ualmindelig smaa, og der optraadte da ogsaa Lyspletsyge paa alle fem Jorder.

Det maa derfor anses for sandsynligt, at en samtidig Bestemmelse af q og S i mange Tilfælde vil være af Betydning, naar man staar overfor paa Grundlag af den kemiske Analyse at skulle bedømme Muligheden for Angreb af Lyspletsyge paa en given Jord. Er man saaledes stillet over for to Jorder med samme lave S -Værdi, vil der, alt andet lige, være stor Sandsynlighed for det haardeste Angreb af Lyspletsyge paa den Jord, der har den højeste q -Værdi.

Igennem disse Undersøgelser føres man saaledes, i Forbindelse med en nærmere Vurdering af Konstanterne qS , q og S , til den Slutning, at der med Henblik paa det ombyttelige Mangans Binding i sur og alkalisk Jord ikke alene er Tale om en Gradsforskel, men sandsynligvis om en Væsensforskel; et Resultat, der yderligere støttes af orienterende Undersøgelser, udførte her paa Laboratoriet, vedrørende Manganoionens Adsorption i sur og alkalisk Jord.

3. Det ombyttelige Mangan og Oksydations-Reduktionsbetingelserne i Jorden.

Forskellige Forfattere, bl. a. *Conner* (26), *Robinson* (27), *Gössl* (28), *Piper* (9) og *Krumins* (30), har ad forskellige Veje gjort den Iagttagelse, at Jordens Indhold af ombytteligt og tilgængeligt Mangan steg med stigende Fugtighedsgrad i Jorden.

Gaar man ud fra, at danske Sandjorder gennemgaaende er mere tørre end danske Lerjorder, skulde man saaledes, alle andre Forhold lige, finde det laveste Indhold af ombytteligt Mangan i Sandjorder. Tabel 6 bekræfter dette; alkalisk Sandjord indeholder saaledes gennemsnitlig kun 0.018 mg ombytteligt Mangan pr. 100 g lufttør Jord, medens alkalisk Lerjord indeholder 0.052 mg ombytteligt Mangan pr. 100 g lufttør Jord. For at gennemprøve dette Forhold nærmere blev der udført følgende Eksperiment: Af en Række tilfældigt udvalgte alkaliske Sand- og Lerjorder afvejedes 100 g lufttør Jord, som fugtedes med 32 cm³ destilleret Vand og derpaa henstilledes i 3—4—5 Døgn i Glasskaale, som dækkedes med tætsluttende Glasplader for at hindre Fordampning. Efter Henstand fjærnedes Jorden fra Glasskaalene og underkastedes en hurtig og omhyggelig Lufttørring. Fugtningen bevirkede gennemgaaende kun meget smaa og

uregelmæssige Forandringer i Jordens Reaktionstal. Ved Hjælp af den udarbejdede Metodik analyseredes Jorden for ombytteligt Mangan baade før og efter Fugtning. Ekstraktionsmidlet var en molær Opløsning af Natriumnitrat med Undtagelse af Jord Nr. 412, hvor Ekstraktionsmidlet var en $\frac{1}{2}$ molær Opløsning af Magniumnitrat. Tabel 10 viser, hvorledes Fugtning af selv stærkt alkaliske Jorder forøger disses Indhold af ombytteligt Mangan; denne Forøgelse er dog forskellig for de forskellige Jorders Vedkommende; den gennemsnitlige Stigning udgør pr. 100 g lufttør Jord 0.07 mg ombytteligt Mangan. Af Tabellen fremgaar det endvidere, at den absolutte Stigning er størst i sur Jord, medens den procentiske Stigning af Jordens ombyttelige Mangan gennemgaaende er størst i alkalisk Jord.

Tabel 10. mg ombytteligt Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord efter Fugtning.
Ekstraktionsmiddel 1 molær NaNO_3 .

Jordens Nr.	Jordens $\text{pH}^{1)}$	Jordart	Jordens Henstand i fugtet Tilstand i Døgn	mg ombytteligt Mangan før Fugtning	mg ombytteligt Mangan efter Fugtning	Differens
1885	7.5	Lerjord	5	0.048	0.221	0.173
2011	7.5	Sandjord	5	0.000	0.065	0.065
2255	7.3	Lerjord	5	0.016	0.016	0.000
1877	7.6	do.	5	0.038	0.187	0.149
1905	6.9	Sandjord	5	0.114	0.216	0.102
1873	7.6	Lerjord	5	0.000	0.041	0.041
1929	7.3	Sandjord	5	0.000	0.000	0.000
412	4.8	do.	4	1.297	2.058	0.761 ²⁾
412	7.7	do.	4	0.070	0.108	0.038
372	7.6	do.	3	0.000	0.020	0.020
Gennemsnit...						0.069

¹⁾ Jordens pH forandredes ikke ved Henstand i fugtet Tilstand.

²⁾ Denne Differens benyttedes ikke ved Gennemsnitsberegningen.

Der blev desuden foretaget en Undersøgelse af, hvorledes det merombyttede Mangan varierede med Tiden og Jordens Fugtighedsgrad. Til dette Formaal udvalgte en sur Sandjord med Reaktionstallet 5.6. Den almindelige Fremgangsmaade var som beskrevet ved foregaaende Eksperiment; i øvrigt fremgaar Behandlingen af Tabel 11, Side 415.

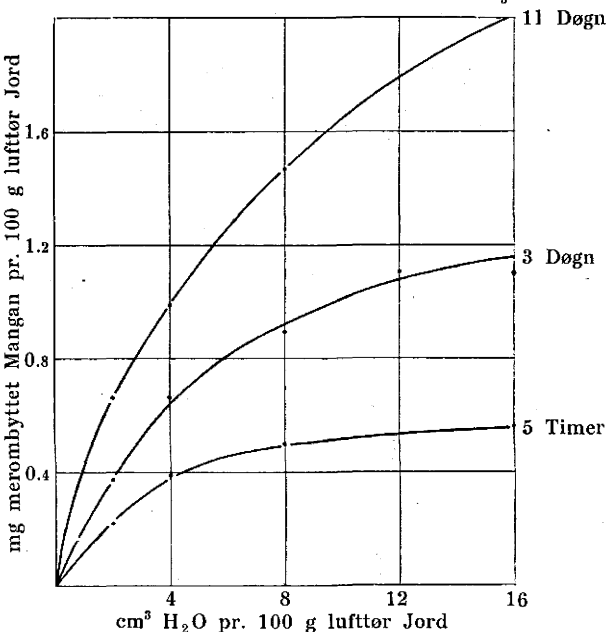
Af Figur 6 ses det, hvorledes det merombyttede Mangan stiger med den tilsatte Vædskemængde og det Tidsrum, i hvilket Jorden henstaar i fugtig Tilstand; Kurverne bevæger sig henimod en af de ændrede Betingelser nærmere bestemt Ligevægtstilstand. Men hertil kommer desuden, som det ogsaa fremgaar af Tabellens q - og qS -Værdier, at Mangan ombyttes betydelig lettere i Jord, der har været fugtet.

Som anført i forrige Afsnit, tvinges man ved en nærmere Vurdering af de forskellige Konstanter til den Slutning, at det ombyttelige Mangan bindes i forskellig Grad og rimeligvis paa forskellig

Maade i sur og alkalisk Jord. Antager man, at Manganet i alkalisk Jord i noget højere Grad er til Stede som højere Ilter af Mangan (maaske som Manganoveriltehydrater), medens Manganet i sur Jord for en noget større Part skulde forefindes som Manganoforbindelser, og antager man endvidere, at Manganet i Form af højere Ilter findes som en mere eller mindre sammenhængende Hinde uden paa en Del af de mindste Jordpartikler, saa vilde dette vel kunne forenes med, at en Fugtning af Jorden foraarsager et Fald af q og qS og en Stigning af S , forudsat at Jordens Manganoverilteforbindelser under Vandmætningen underkastedes Reduktionsprocesser.

Med Henblik paa dette Forhold laa det desuden nær at undersøge, om man ikke ved Tilførsel af smaa Mængder reducerende Stoffer til selv stærkt alkalisk Jord var i Stand til at forøge disses Indhold af ombytteligt Mangan. Som Reduktionsmidler benyttedes ved de følgende Eksperimenter Rørsukker

Fig. 6. Borris. 0 kg CaCO_3 pr. ha. Ekstraktionsmiddel 1 mol. NaNO_3 .



og vandfrit Natriumsulfit. 100 g lufttør Jord overførtes i en Glasskaal med tætsluttende Laag, hvorpaa der opløst i 40 cm³ destilleret Vand tilsattes stigende Mængder Rørsukker eller Sulfit. Vedrørende de Mængder, hvori Reduktionsmidlerne tilsattes, se Tabellerne 12 og 13.

Tabel 12. Tilsætning af Rørsukker og Natriumsulfit; mg merombyttet Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord. Jord Nr. 931, Sandjord, p_H 7.6, og Jord Nr. 888, Sandjord, p_H 7.7. Henstand 4 Døgn.

mg Sukker pr. 100 g lufttør Jord	Jord Nr. 931		Jord Nr. 888		
	mg mer- ombyttet Mn	Jordens p_H	mg mer- ombyttet Mn	q	Jordens p_H
0	—	7.6	—	2.031	7.6
4	0.000	7.6	0.109	2.045	7.6
12	0.102	7.7	0.408	1.115	7.7
mg vandfrit Natriumsulfit pr. 100 g lufttør Jord					
0	—	7.5	—	2.031	7.7
2	0.000	7.6	0.021	1.945	7.6
6	0.004	7.6	0.059	1.981	7.7

Efter Forløb af forskellige Tidsrum tømtes Jorden ud af Skaalene og lufttørredes hurtigt og omhyggeligt. I den lufttørrede Prøve bestemtes det ombyttelige Mangan som sædvanlig under Benyttelse af den udarbejdede Metode og ved Hjælp af 1 molær Natriumnitrat. Reaktionstallet kontrolleredes, og det konstateredes, at dette ikke forandrede sig ved Tilsætning af disse meget smaa Rørsukker- og Sulfitmængder. Af Tabellerne 12 og 13 ses det, hvorledes det merombyttede og ombyttelige Mangan stiger med stigende Tilsætning af disse Reduktionsmidler, ligesom q, i de Tilfælde, hvor en Beregning var mulig, synes at falde med stigende Tilsætning af Rørsukker eller Sulfit. Under de her givne Betingelser er Rørsukker i Besiddelse af en betydelig større Evne til at forøge Jordens ombyttelige Mangan end Sulfit. Foretoges for Jord Nr. 888's Vedkommende en grafisk Bestemmelse af Værdiforholdet mellem Rørsukker og Sulfit som Midler til at forøge Jordens ombytte-

Tabel 13. mg ombytteligt Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord, samt q-Værdier efter Tilsætning af Rørsukker og Natriumsulfit. Jord Nr. 1414, pH 7.6.

Tilsat mg Rørsukker pr. 100 g lufttør Jord	Jordens Henstand i Døgn og Timer						
	4 Timer		2 Døgn		7 Døgn og 4 Timer		
	mg Mn	Jordens pH	mg Mn	Jordens pH	mg Mn	q	Jordens pH
4	0.032	7.5	0.062	7.5	0.271	1.833	7.6
8	0.032	7.6	0.075	7.6	—	—	—
12	0.033	7.6	0.090	7.5	—	—	—
32	0.032	7.5	0.152	7.6	0.384	1.470	7.6

Tilsat mg Natriumsulfit pr. 100 g lufttør Jord	4 Timer		1 Døgn		8 Døgn		
	mg Mn	Jordens pH	mg Mn	Jordens pH	mg Mn	q	Jordens pH
2	0.033	7.6	0.034	7.7	0.034	11.780	7.5
4	0.033	7.5	0.034	7.7	0.039	8.669	7.6
16	0.033	7.6	0.042	7.7	0.157	4.067	7.6

lige Mangan, viste det sig, at en Tilsætning af 2 mg Rørsukker pr. 100 g lufttør Jord besad samme Evne som 5 mg vandfrit Sulfit til at forøge Jordens ombyttelige Mangan, naar Indvirkningstiden var 4 Døgn. Omregnet pr. ha betyder dette, at 50 kg Rørsukker eller 125 kg vandfrit Natriumsulfit er i Stand til at forøge Jordens ombyttelige Mangan med 1.25 kg Mn pr. ha.

Det bliver herefter et Spørgsmaal, om der ikke var Mulighed for paa mange af Landets lettere Jorder, hvor Grøngødskning benyttes, og hvor de største Arealer med Tilbøjelighed til Lyspletsyge forekommer, at dyrke egnede Arter af Grøngødskningsplanter med passende Tidsmellemrum. Ved Nedpløjning vilde saadanne Afgrøder utvivlsomt frigøre ikke uvæsentlige Mængder fysiologisk aktiv Mangan. Der er endvidere paa Grundlag af disse Undersøgelser meget, der taler for at forsøge en Forraadsgødskning af lyspletsyge Jorder med fint pulveriseret Brunsten eller snarere passende Kombinationer af Sulfit + Brunsten, Rørsukker + Brunsten eller Sulfit (Rørsukker) + Brunsten + Svovlsur Ammoniak. Saadanne Kombinationer vilde utvivlsomt virke sikkert ogsaa i Udstrøningsaaret. Der kunde ogsaa være Grund til at prøve Natriumsulfit og Rørsukker hver for sig.

Den nærmere Værdi af de her skitserede Metoder maa dog selvfølgelig først afprøves ved Kar- og Markforsøg.

4. Almindelige Betragtninger.

De udførte Laboratorieundersøgelser og Eksperimenter over Jordens Indhold af ombytteligt Mangan er saaledes i god Overensstemmelse med de Erfaringer og Forsøg, man herhjemme og i Udlandet har gjort med Henblik paa Lyspletsygens Optræden og Bekæmpelse.

Jordens Indhold af ombytteligt Mangan reguleres af 1) Jordens Reaktion og 2) Oksydations-Reduktionsbetingelserne i Jorden. Jo lavere Reaktionstal og gunstigere Reduktionsbetingelser (svære, tætte og vandmættede Jorder m. m.), jo større vil Jordens Indhold af ombytteligt Mangan være, medens højt Reaktionstal og gunstige Oksydationsbetingelser (lette, løse og tørre Jorder) vil formindske Jordens Indhold af ombytteligt Mangan.

Man har saaledes bemærket, at Lyspletsygen er mest udbredt i tørre Somre, kraftig Foraarsbehandling af Jorden er skadelig, ligesom Angrebene af Lyspletsyge er særlig udbredte i Nord- og Vestjylland paa de der forekommende lettere Jorder; med andre Ord: Forhold, der begunstiger Dannelsen af lette, løse og tørre Jorder, begunstiger samtidig Oksydationsbetingelserne, hvilket bevirker, at Jordens Mangan vanskeligere optages af Planterne. Det er desuden en kendt Sag, at Tromling er en gavnlig Foranstaltning paa lyspletsyg Jord, og dette beror aabenbart paa, at Jorden bliver fugtigere, hvorved Reduktionsprocesserne fremmes, hvilket bevirker, at Jordens Mangan lettere optages af Planterne. Ser man dernæst paa Jordens Reaktion som den anden indirekte Hovedfaktor, der staar i Forbindelse med Lyspletsygens Optræden, saa viser Erfaringen, at Angrebene især optræder ved neutral og alkalisk Reaktion. Tilførsel af Kalk eller Mergel er paa saadanne Arealer skadelig, og alkaliske Gødninger som Ajle, Salpeter og Thomasslagge er uheldige; endelig modvirkes Lyspletsyge af den sure Gødning Svovlsur Ammoniak, og det direkte Bekæmpelsesmiddel er Manganosulfat.

IV. De forskellige Kationers Evne (maalt ved Hjælp af S-Værdierne) til at ombytte Manganet i Jordens Ombytningskompleks.

I Tabel 14 findes Resultatet af nogle Undersøgelser over forskellige Kationers Evne til at ombytte Mangan i Jord med forskellig Reaktion. Alle de prøvede Kationer anvendtes i Form af 1 molære Opløsninger af Nitrater. Som det fremgaar af Tabellen, er S-Værdierne for Alkalikationerne meget nær ens; det har saaledes for disse Ioners Vedkommende ikke været muligt (paa Grundlag af den anvendte Metodik) at konstatere nogen systematisk Variation i de fundne S-Værdier betinget af Alkalikationernes forskellige Hydratation. Af Tabellen ses det end-

Tabel 14. mg ombytteligt Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord. *Kalkforsøgene, Tylstrup, Lundgaard og Borris*¹⁾.

kg CaCO ₃ pr. ha	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺
Tylstrup					
2000	1.178	1.555	1.459	1.386	1.169
8000	0.331	0.332	0.331	0.480	0.483
16000	0.065	0.071	0.074	0.254	0.228
Lundgaard					
2000	0.966	0.907	0.925	1.024	1.033
8000	0.144	0.125	0.188	0.333	0.297
16000	0.023	0.025	0.033	0.167	0.103
Borris					
2000	1.297	1.207	1.300	1.322	1.781
8000	0.287	0.248	0.304	0.932	0.763
16000	0.069	0.066	0.071	0.530	0.445

¹⁾ Jordprøverne blev udtaget i Foraaret 1933.

videre, hvorledes Magnium- og Kalciumionen har betydelig større Evne til at ombytte Jordens Mangan end de prøvede Alkalikationer, og at dette ogsaa gælder for ækvivalente Opløsninger af Magniumioner og Alkalikationer, fremgaar af Tabellerne 3, 4 og 7. Disse Undersøgelser viser saaledes, at man ved Benyttelse af forskellige Kationer bestemmer meget forskellige Mængder af ombytteligt Mangan i Jorden, d. v. s., de fundne S-Værdier kan alene og hovedsagelig af denne Grund kun være relative Maal for Jordens ombyttelige Mangan. Staar man derfor over for den

Tabel 15. mg ombytteligt Mangan (Mn) pr. 100 g lufttør Jord.

Jordens Nr.	Jord- art ¹⁾	Jord- dens pH	y	x (1 = 100 cm ³ Ekstraktionsmiddel)						S	q	q S	Ekstrak- tions- middel
				0.25	0.50	1	2	3	4	5			
1111	S.	4.8	fundet beregnet	1.100 1.113	1.550 1.511	1.870 1.840	2.050 2.065	2.130 2.152	2.176 2.199	2.212 2.228	2.352 84	0.11 84	1 molær NaNO ₃
839	l. L.	5.0	fundet beregnet	0.2150 0.2163	0.2975 0.2881	0.3450 0.3455	0.3790 0.3836	0.3950 0.3983	0.4050 0.4061	0.4070 0.4109	0.43 13	0.57 61	"
1153	S.	5.6	fundet beregnet	0.380 0.364	0.540 0.545	0.690 0.724	0.822 0.866	0.902 0.927	0.966 0.960	1.014 0.982	1.078 41	0.45 41	"
685	L.	5.3	fundet beregnet	0.825 0.822	1.115 1.107	1.345 1.340	1.477 1.498	1.541 1.559	1.587 1.591	1.623 1.611	1.697 69	0.15 69	"
1882	L.	6.2	fundet beregnet	0.160 0.159	0.235 0.230	0.291 0.296	0.335 0.345	0.359 0.365	0.377 0.376	0.393 0.383	0.41 41	0.96 53	"
1111	S.	4.8	fundet beregnet	1.175 1.182	1.565 1.528	1.770 1.789	1.935 1.956	2.003 2.019	2.049 2.052	2.091 2.072	2.1 58	0.09 56	¹ / ₂ molær Mg(NO ₃) ₂
839	l. L.	5.0	fundet beregnet	0.2700 0.2721	0.3525 0.3543	0.4105 0.4185	0.4545 0.4597	0.4745 0.4754	0.4925 0.4886	0.5085 0.4886	0.51 00	0.42 87	"
1153	S.	5.6	fundet beregnet	0.800 0.797	1.125 1.129	1.425 1.425	1.620 1.640	1.718 1.727	1.782 1.774	1.826 1.804	1.93 2	0.18 42	"
685	L.	5.3	fundet beregnet	1.175 1.179	1.505 1.491	1.705 1.717	1.833 1.859	1.899 1.911	1.947 1.938	1.989 1.955	2.02 51	0.088 53	"
1882	L.	6.2	fundet beregnet	0.2400 0.2436	0.3475 0.3373	0.4250 0.4175	0.4590 0.4738	0.4830 0.4922	0.5030 0.5081	0.5190 0.5156	0.54 78	0.56 98	"
754	l. L.	8.3	fundet beregnet	0.125 0.125	0.210 0.212	0.320 0.325	0.438 0.444	0.504 0.506	0.554 0.544	0.592 0.570	0.70 17	1.64 96	"
759	L.	8.1	fundet beregnet	0.045 0.045	0.083 0.082	0.139 0.138	0.203 0.211	0.251 0.256	0.287 0.286	0.319 0.308	0.44 46	4.97 53	"
827	S.	7.1	fundet beregnet	0.0275 0.0281	0.0455 0.0443	0.0645 0.0623	0.0805 0.0781	0.0845 0.0853	0.0865 0.0894	0.0885 0.0921	0.10 46	6.50 39	"
1011	m. S.	7.6	fundet beregnet	0.0150 0.0150	0.0288 0.0284	0.0518 0.0517	0.0858 0.0875	0.1098 0.1137	0.1298 0.1338	0.1478 0.1497	0.28 48	15.84 05	"
1114	sv. L.	7.6	fundet beregnet	0.0568 0.0497	0.0906 0.0899	0.1486 0.1508	0.2266 0.2281	0.2726 0.2750	0.3066 0.3066	0.3366 0.3293	0.46 76	4.49 14	"
L 10	L.	7.2	fundet beregnet	0.0130 0.0130	0.0260 0.0256	0.0490 0.0496	0.0850 0.0930	— —	— —	— —	0.75 04	18.84 34	"
L 11	L.	7.1	fundet beregnet	0.0090 0.0088	0.0155 0.0159	0.0255 0.0263	0.0395 0.0393	— —	— —	— —	0.077 25	25.03 72	"
L 12	L.	7.4	fundet beregnet	0.0155 0.0155	0.0295 0.0293	0.0505 0.0526	0.0905 0.0875	— —	— —	— —	0.25 95	15.15 27	"
L 13	L.	6.7	fundet beregnet	0.0320 0.0323	0.0600 0.0578	0.0940 0.0952	0.1340 0.1409	— —	— —	— —	0.27 07	6.80 49	"
L 14	L.	8.0	fundet beregnet	0.0045 0.0045	0.0085 0.0084	0.0155 0.0147	0.0215 0.0236	— —	— —	— —	0.058 79	50.79 71	"
L 15	S.	6.6	fundet beregnet	0.0270 0.0271	0.0450 0.0452	0.0630 0.0676	0.0990 0.0899	— —	— —	— —	0.13 42	7.34 80	"
L 16	S.	7.7	fundet beregnet	0.0065 0.0065	0.0115 0.0115	0.0185 0.0185	0.0265 0.0268	— —	— —	— —	0.043 32	33.30 38	"

¹⁾ L. = Lerjord; S. = Sandjord; sv. = svær; l. = let; m. = muldrig. (fortsættes)

Tabel 15 (fortsat).

Jordens Nr.	Jord- art	Jord- dens PH	y	x (1 = 100 cm ³ Ekstraktionsmiddel)							S	q	q S	Ekstrak- tions- middel
				0.25	0.50	1	2	3	4	5				
L 17	m. S.	6.4	fundet beregnet	0.0200 0.0197	0.0400 0.0375	0.0730 0.0687	0.1190 0.1176	— —	— —	— —	0.40 63	12.08 56	4.9104	$\frac{1}{2}$ molær Mg(NO ₃) ₂
B1406	S.	6.5	fundet beregnet	0.090 0.089	0.135 0.135	0.177 0.184	0.215 0.224	0.239 0.242	0.259 0.252	0.269 0.258	0.28 69	1.94 88	0.5591	1 molær NaNO ₃
B1404	S.	7.2	fundet beregnet	0.0275 0.0276	0.0395 0.0395	0.0515 0.0504	0.0575 0.0584	0.0615 0.0617	— —	— —	0.069 44	5.45 38	0.3787	»
T 863	S.	6.0	fundet beregnet	0.080 0.080	0.130 0.130	0.188 0.188	0.242 0.243	0.268 0.269	0.288 0.285	0.298 0.295	0.34 29	2.38 90	0.8192	»
T 940	S.	7.0	fundet beregnet	0.0188 0.0190	0.0306 0.0295	0.0432 0.0406	0.0496 0.0501	0.0524 0.0543	0.0544 0.0567	0.0556 0.0583	0.06 54	9.3 270	0.6100	»
B1405	S.	5.8	fundet beregnet	0.925 0.933	1.255 1.225	1.475 1.451	1.585 1.599	1.639 1.656	1.675 1.685	1.703 1.704	1.78 10	0.12 75	0.2271	1 molær Ca(NO ₃) ₂
B1404	S.	7.2	fundet beregnet	0.135 0.136	0.210 0.209	0.290 0.284	0.336 0.347	0.370 0.374	0.392 0.390	0.412 0.400	0.44 48	1.27 05	0.5651	»
B1406	S.	6.5	fundet beregnet	0.515 0.317	0.450 0.449	0.570 0.566	0.648 0.652	0.684 0.686	0.710 0.705	— —	0.76 73	0.46 33	0.3555	»
L1410	S.	5.0	fundet beregnet	0.550 0.564	0.745 0.729	0.851 0.854	0.931 0.935	0.969 0.965	0.907 0.981	— —	1.03 14	0.20 09	0.2072	»
L1412	S.	6.3	fundet beregnet	0.145 0.143	0.193 0.195	0.233 0.237	0.263 0.266	0.279 0.278	0.291 0.284	— —	0.30 39	0.92 59	0.2814	»

Opgave ved praktiske Masseundersøgelser at skulle bestemme Jordens ombyttelige Mangan, kan man ved Valg af Ekstraktionsmiddel utvivlsomt lægge Hovedvægten paa dettes Prisbillighed, naar man desuden holder sig for Øje, at det billige Ekstraktionsmiddel maa give analytisk bestemmelige Manganmængder af en bekvem Størrelsesorden. Omfattende orienterende Undersøgelser har vist, at Magniumionen, anvendt som Magniumnitrat, er en Kation, der opfylder de her stillede Fordringer.

Som et praktisk Maal for Jordens Evne til at forsyne Planterne med Mangan foreslaas da Mangantallet. Dette Tal angiver det Antal Milligram ombytteligt Mangan (Mn), der, bestemt med en Opløsning af 1 molær Magniumnitrat og ved Hjælp af den udarbejdede Metode, findes i 1 Kilogram lufttør Jord. Men det er desuden sandsynligt, at man i Forbindelse med en Bestemmelse af Jordens S-Værdi bør foretage en Bestemmelse af Jordens q- eller qS-Værdi. En saadan Bestemmelse vil uden Tvivl ofte være af Betydning for en nærmere Vurdering af den fundne S-Værdi, d. v. s. det fundne Mangantal.

Oversigt.

1. Der er udarbejdet en Metode, som muliggør en Bestemmelse af Jordens Indhold af ombytteligt Mangan.

2. Det har vist sig, at de paa Grundlag af denne Metode fundne eksperimentelle Data kan gengives ved Hjælp af en Ligning af Formen

$$y = \frac{A^2 k x}{1 + A k x} \quad (1),$$

eller, som *Vageler* og *Wollersdorff* skriver den,

$$y = \frac{S x}{x + q S}, \quad (2);$$

hvilke Ligninger imidlertid i det mindste formelt er identiske med den af *Langmuir* for Adsorptionen ad kinetisk Vej udledede Ligning, som har Formen

$$q = \frac{a b p}{1 + a p}. \quad (3).$$

3. Gennem en Bestemmelse af Jordens ombyttelige Mangan faar man et relativt ikke noget absolut Maal for Jordens Evne til at forsyne Planterne med Mangan. Desuden vil en samtidig Bestemmelse af q eller qS muligvis være af Betydning for en nærmere Vurdering af den fundne S -Værdi.

4. Jordens ombyttelige Manganmængde reguleres af Jordens p_H -Værdi. Det ombyttelige Mangan stiger saaledes stærkt med faldende p_H i Jorden. En Analyse af de fundne Ombytningskurver viser desuden, at der med Henblik paa det ombyttelige Mangans Binding i samme sure og alkaliske Jord er Tale om en Gradsforskel og højst sandsynligt om en Væsensforskel. Dette bekræftes yderligere af Undersøgelser vedrørende Manganoionens Adsorption i Jordprøver med forskellig Surhedsgad fra Kalkforsøg.

5. Jordens ombyttelige Mangan reguleres desuden af Oksydations-Reduktionsbetingelserne i Jorden. En Tilførsel af meget smaa Mængder af Rørsukker og vandfrit Natriumsulfit — henholdsvis 0.02 og 0.05 pro mille — er saaledes i Stand til at forøge Jordens ombyttelige Mangan i meget væsentlig Grad. Samme Virkning har en Fugtning af Jorden. Ogsaa her synes der med Hensyn til det ombyttelige Mangans Binding i samme Jord under forskellige Oksydationsbetingelser at være Tale om en Væsensforskel.

6. Undersøgelserne har vist, at et stort Humusindhold i alkaliske Jorder giver Konstanter af en særlig Størrelsesorden; det ser saaledes ud til, at Manganet fastholdes med betydelig Kraft i humusrige, alkaliske Jorder.

7. Som et praktisk Maal for Jordens Evne til at forsyne Planterne med Mangan foreslaas Mangantallet, som angiver det Antal Milligram ombytteligt Mangan (Mn), der, bestemt med en Opløsning af 1 molær Magniumnitrat og ved Hjælp af den angivne Metode, findes i 1 Kilogram lufttør Jord.

Litteraturfortegnelse.

1. *Scheele, C. W.*: Opuscula Chemica et Physica. Vol. I. Leipzig 1788. Paa Københavns Universitets Bibliotek findes en tysk Oversættelse af *Scheeles* Arbejder.
2. *Bertrand, G.*: Sur l'intervention du Manganese dans les Oxydations provoquées par la laccase. Compt. rend. de l'Acad. des Sci. Paris. 124. 1032. 1897.
3. *Aso, K.*: On the physiological influence of manganese compounds on plants. Bul. Col. Agr. Tokyo Imp. Univ. 5. 177. 1902.
4. *Brenchley, W. E.*: The influence of copper sulphate and manganese sulphate upon the growth of barley. Ann. Bot. 24. 571. 1910.
5. *Weis, Fr.*: Vandkulturforsøg i forskellige Næringsopløsninger, specielt til Belysning af Manganets og Brintionkoncentrationens Betydning. Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles Aarskrift. 239. 1919.
6. *Brenchley, W. E.*: Inorganic plant poisons and stimulants. Second Edition. 84. Cambridge 1927.
7. *Mc. Hargue, J. S.*: The effect of manganese on the growth of wheat. A source of manganese for agricultural purposes. Journ. indus. and engin. Chem. 11. 332. 1919.
8. *Mc. Hargue, J. S.*: Effect of different concentrations of manganese sulphate on the growth of plants in acid and neutral soils and the necessity of manganese as a plant nutrient. Journ. Agr. Res. 24. 781. 1923.
9. *Piper, C. S.*: The availability of manganese in the soil. Journ. Agr. Sc. 21. 762. 1931.
10. *Lundegårdh, H.*: Die Nährstoffaufnahme der Pflanze. Jena 1932.
11. *Gedroiz, K. K.*: Exchangeable cations of the soil and the plant: I. Relation of plant to certain cations fully saturating the soil exchange capacity. Soil Sc. 32. 51. 1931.
12. *Kelley, W. P.* og *Brown, S. M.*: Replaceable bases in soils. Univ. Cal. Agric. Exp. Stat. Techn. Paper. 15. 1924.
13. *Hoagland, D. R.* og *Martin, J. C.*: Recent experiments concerning the adequacy of artificial culture solutions and of soil solutions for the growth of different types of plants. Proceed. and Pap. of the first intern. Congr. of Soil Sc. IV. Comm. 381. 1927.
14. *Odén, S.*: Om Jordens Surhetsgrad, Buffertverkan och Kalkbehov. Meddel. No. 318 från Centralanst. f. försöksväsendet på jordbruksområdet. Avdeln. för lantbrukskemi No. 37. 1927.
15. *Marshall, H.*: The detection and estimation of minute quantities of manganese. Chem. News 83. 76. 1901. Samt Ref. i Journ. Chem. Soc. 80. II. 350. 1901.
16. *Langmuir, I.*: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journ. Amer. Chem. Soc. 40. 1361. 1918.
17. *Gedroiz, K. K.*: The hydrochloric acid method for determining in the soil the cations in an absorbed condition. Soil Sc. 16. 473. 1923. Samt: *Gedroiz, K. K.*: On the method of determination of zeolitic bases in the soil. Zhur. Opit. Agron. 19. 226. 1918.
18. *Hissink, D. J.*: Base exchange in soils. Trans. Farad. Soc. 20. 552. 1925.

19. *Wheeting, L. C.*: A study of methods for the determination of the available potassium of soils. *Soil Sc.* 28. 1. 1930.
20. *Freundlich, H.*: *Kapillarchemie*. Leipzig 1923.
21. *Wiegner, G. og Jenny H.*: Ueber Basenaustausch an Permutiten. *Kolloid-Zeitschr.* 42. 268. 1927.
22. *Vageler, P. og Woltersdorff, J.*: Beiträge zur Frage des Basenaustausches und der Aziditäten. II. Vorversuche an Permutiten. *Zeitschr. f. Pfl., Dg. und Bodenk. A.* 16. 184. 1930.
23. *Vageler, P. og Alten, F.*: Böden des Nil und Gash. III. Ein Beitrag zur Kenntnis arider Irrigationsböden. *Zeitschr. f. Pfl., Dg. und Bodenk. A.* 22. 21. 1931.
24. *Vageler P. og Alten, F.*: Böden des Nil und Gash. IV. Ein Beitrag zur Kenntnis arider Irrigationsböden. *Zeitschr. f. Pfl., Dg. und Bodenk. A.* 22. 191. 1931.
25. *Hudig, J.*: Het ontstaan van schadelijke afwijkingen in humusrijke zandgronden, als gevolg van bemesting met minerale Stoffen. Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations. No. XII, 1912.
26. *Conner, S. D.*: Soil acidity as affected by moisture conditions of the soil. *Journ. Agr. Res.* 15. 321. 1918.
27. *Robinson, W. O.*: Some chemical phases of submerged soil conditions. *Soil Sc.* 30. 197. 1930.
28. *Gössl, J.*: Ueber das Vorkommen des Mangans in der Pflanze und über seinen Einfluss auf Schimmelpilze. *Beih. Bot. Centbl.* 18. 119. 1905.
29. *Pauli, W. og Valkó, E.*: *Elektrochemie der Kolloide*. Wien 1929.
30. *Kruminš, K.*: I. The manganese content in Latvian soils and rocks. II. The effect of manganese dioxide on quinhedrone method. III. Manganese as exchangeable base. Riga 1931.
31. *Jenny, H., og Cowan, E. W.*: Über die Bedeutung der im Boden adsorbierten Kationen für das Pflanzenwachstum. *Zeitschr. f. Pfl., Dg. und Bodenk. A.* 31. 57. 1933.

Summary.

Title of the report: Investigations concerning the manganese content in Danish soils. I. The exchangeable manganese.

1. A method is worked out which makes a determination of the exchangeable manganese of the soils possible. The employed method of extraction is as follows: One hundred grams of air-dry soil are placed in a *Büchner* funnel and leached with a molar solution of magnesium nitrate. Seven successive portions of extract were obtained from each soil and the maximum amount of exchangeable manganese was calculated.

2. It is shown that it is possible to express the experimental points by means of an equation of the form

$$y = \frac{A^2 k x}{1 + A k x} \quad (1),$$

or as *Vageler* and *Wolltersdorff* give it

$$y = \frac{S x}{x + q S} \quad (2);$$

these equations are, however, in the least formally identical with the adsorption equation of *Langmuir*, which it is possible to write in the form

$$q = \frac{a b p}{1 + a p} \quad (3).$$

3. A determination of the exchangeable manganese of the soil gives a relative and approximative measure of the power of the soil to supply the plants with manganese. But it is possible that a contemporary determination of the $q S$ value, which is a reciprocal measure of the mean length of life of the adsorbed molecule or ion on the surface of the soil particles, or the q value will be of importance for a closer valuation of the calculated S value.

4. The amount of exchangeable manganese in the soil is regulated by the p_H of the soil. It is shown that the exchangeable manganese increases in a very high degree as the p_H of the soil decreases.

5. Further the amount of exchangeable manganese in the soil is regulated by the conditions of oxidation-reduction of the soil. An addition of very small amounts of saccharose or sulphite of potassium, respectively 0.02 and 0.05 pro mille, increases even in alkaline soils the exchangeable manganese. The same effect has a moistening of the soil.

Determinations of the p_H of the soils showed that the p_H value did not change when such small amounts of chemicals were added.

6. Investigations and experiments in connection with a closer valuation of the constants S , $q S$ and q have led to the conclusion that the exchangeable manganese is adsorbed at any rate in a different degree and probably also in a different way in acid and alkaline soils and in soils with different conditions of oxidation-reduction. These results are supported by some investigations concerning the adsorption of manganous ion in soil samples from field experiments with increasing amounts of lime.

7. Further the investigations have shown that alkaline soils with a great content of humus very often when analysed give values for the constants S , $q S$ and q of a particular order of magnitude, which seems to indicate that the manganese is adsorbed with a very considerable energy in alkaline soils rich in humus.

8. As a practical measure of the power of the soil to supply the plants with manganese, »the manganese value« is proposed. This value indicates the availability of the manganese in the soil, and gives the

amount of exchangeable manganese in the soil expressed as milligrams of manganese per one kilo of air dry soil. The manganese value is determined by means of the method worked out, and a molar solution of magnesium nitrate is used as the displacing solution, since such a solution has proved to give manganese values of a proper order of magnitude and besides that magnesium nitrate is a cheap chemical. Orientating investigations have shown other cations as for instance Na^+ , K^+ and NH_4^+ to give very small manganese values, which are very difficult to determine, while for instance the Ca-ion gives manganese values of the same order of magnitude as the Mg-ion.

9. Some preliminary investigations of soil samples from field experiments with grey speck disease seem to indicate the importance of a closer valuation of the determined S value or manganese value by means of q.

10. Of course the problem of the manganese feeding of the plants is as all nutrient problems to a certain degree a problem of ion balances. But if the manganese is a sufficient important and dominating quantitative factor of production in relation to other factors of production, it should as outlined above be possible by a practical determination to get some information as to whether the soil is deficient in manganese or not.
