

Kationombytning i Jorden. I.

Ved K. A. Bondorff.

284. Beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

Nærværende Beretning redegør, dels paa Grundlag af foreliggende Litteratur, dels paa Grundlag af Undersøgelser ved Statens Planteavls-Laboratorium, for en Række Forhold i Jorden, der er af Betydning for Gødningslæren og danner Udgangspunktet for den laboratoriemæssige Bestemmelse af Jordens Evne til at kunne afgive en Række Næringsstoffer til Afgrøderne. Beretningen er formet som en almindelig og saa vidt muligt populær Fremstilling af disse Forhold. En detaljeret Redegørelse for de ved Statens Planteavls-Laboratorium udførte, omfattende Undersøgelser vil senere fremkomme.

Beretningen er udarbejdet af Forstander, Professor *K. A. Bondorff*. Ved Undersøgelsesarbejdet har Landbrugskandidat *O. Olesen* medvirket. Største Delen af Beregningerne er udført af Frk. *H. Jacobsen*.

Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

Paa Statens Planteavls-Laboratorium har man gennem flere Aar udført omfattende Undersøgelser over Kationernes Forhold i Jorden. Formaalet med disse Undersøgelser har været at tilvejebringe Laboratoriemetoder til Bestemmelse af Jordens Evne til at kunne forsyne Afgrøderne med Kalium, Natrium, Mangan, Kobber o. s. v. To Beretninger om Mangans Forhold i Jorden er allerede offentliggjort, *Steenbjerg* (1, 2)¹⁾, og en Beretning om Kaliets Forhold er udarbejdet.

Forud for og i Tilknytning til Undersøgelserne over de enkelte Kationers Forhold er imidlertid gaaet et omfattende Undersøgelsesarbejde over Kationernes almindelige Forhold i Jorden, idet man derigennem har søgt at tilvejebringe et

¹⁾ Tallene i Parentes henviser til Litteraturfortegnelsen Side 795.

teoretisk-naturvidenskabeligt Grundlag for Laboratoriemetoderne. Medens man, naar det drejer sig om Laboratoriemetoder til Bestemmelse af Jordens Evne til at forsyne Planterne med Fosforsyre, indtil videre er henvist til at arbejde paa rent empirisk Grundlag, synes der nemlig for Kationernes Vedkommende at være Mulighed for at tilvejebringe et teoretisk Grundlag. Kationernes Forhold i Jorden er kortelig omtalt af *Steenbjerg* i Forbindelse med Manganundersøgelserne, men det vil formentlig være rigtigt at give en noget udførligere Fremstilling af disse Forhold, saa meget mere som Kaliundersøgelserne i høj Grad bygger paa dette teoretiske Grundlag. Det almindelige Undersøgelsesarbejde over Kationernes Forhold er langtfra afsluttet. Der er endnu mange uløste Problemer, og nærværende Afhandling er da heller ikke en udførlig Redegørelse for disse Forhold, men en, dels paa Litteraturstudier, dels paa de ved S. P. L. udførte Undersøgelser støttet Oversigt over Kationernes Forhold i Jorden, tænkt som Vejledning for dem, for hvem Laboratoriemetodernes praktiske Anvendelse er Hovedsagen.

Det er en kendt Sag, at ekstraherer man en Jord med Vand, gaar kun en ganske ringe Del af de i Jorden værende Næringsstoffer i Opløsning, og undersøger man Jordvædsken, d. v. s. den Vædske, man ved kraftig Presning kan udvinde af Jorden i dens naturlige Fugtighedstilstand, finder man ogsaa i denne Vædske kun et ringe Indhold af Næringsstoffer, selv ved Jorder, der fuldt ud kan forsyne Afgrøderne.

Man finder f. Eks. kun sjældent mere end nogle faa Milligram Kali pr. Liter Jordvædske, og en Overslagsberegning viser hurtigt, at den i Jorden værende opløste Kalimængde ikke forslaar til en Afgrødes Behov. Sættes Kaliindholdet i Jordvædsken saa højt som 3 mg K^+/l , Vandindholdet i Jorden til 15 pCt., og regnes der med en Dybde paa 60 cm, har man pr. ha 1.1 Mill. Liter Jordvædske med et Kaliindhold paa 3.3 kg. Men en Middelafrøde af Byg indeholder, alene i de høstede Dele, omtrent den tidobbelte Mængde.

Det er da indlysende, at der under Planternes Vækst maa gaa Kali i Opløsning fra Jordens tungtopløselige Kaliforbindelser. Man kunde da tænke sig, at et Kaliindhold i Jordvædsken paa 3 mg K^+/l svarede til en mættet Opløsning, og at Jorden stadig holdt Jordvædsken mættet med Kali. Men en Afgrødes

Kalioptagelse kan ikke heller forklares paa denne Maade. En Bygafgrøde f. Eks. optager ca. 3000 Tons Vand eller 3 Mill. Liter pr. ha. Med et Kaliindhold af 3 mg/l, svarer dette kun til 9 kg K^+ pr. ha, altsaa ogsaa en langt mindre Mængde end der optages af en Middelafrøde, og 3 mg K^+ /l er et relativt højt Indhold i Jordvædsken.

Planternes Kalioptagelse kan derfor ikke foregaa paa den Maade, at Kali optages i samme Forhold som Vand. Kalioptagelsen maa foregaa i et hurtigere Tempo end Vandoptagelsen, altsaa i alt Fald delvis uafhængigt af denne, og hvad der her er sagt om Kali, gælder ogsaa en Række andre Kationer.

Hvorledes Kationoptagelsen foregaa, d. v. s. hvilke Processer, der finder Sted paa Grænsefladen mellem Rod og Jordvædske, er man vel ikke ganske klar over, og set fra et gødningsmæssigt Synspunkt har denne Sag ogsaa kun underordnet Betydning. Men for den dybere Forstaaelse af Problemerne er det af en vis Betydning, om man skal tillægge Planterne en aktiv Rolle ved Kationernes Opløsning eller om man maa antage, at Opløsningen foregaa uden Planternes Medvirkning. Begge Synspunkter har været fremsat.

Man kan med *M. v. Wrangel* (3) betragte Jordvædsken som en mættet Opløsning, fra hvilken Planterne kan »suge« f. Eks. Kali til sig. Derved synker Kalikoncentrationen, nye Kalimængder gaar i Opløsning, og jo hurtigere denne Opløsningsproces foregaa, desto større vil Jordvædskens Kalikoncentration til enhver Tid være. Afgørende for en Jords Evne til at kunne forsyne en Afgrøde med Kali er derfor Opløsningshastigheden af Jordkaliet, og vil man gennem Laboratorieundersøgelser bestemme en Jords Evne til at kunne forsyne Planterne med Kali, er det Kaliets Opløsningshastighed eller, som *M. v. Wrangel* udtrykker det: *Nachlieferungsgeschwindigkeit*, man maa bestemme. Denne Teori antager altsaa ikke nogen aktiv Medvirkning fra Planterøddernes Side ved Opløsningsprocessen. Teorien er simpel og i mange Maader tiltalende, men der er mange Forhold, som ikke eller dog kun vanskeligt lader sig forklare gennem denne Teori. Navnlig er det vanskeligt at forklare, at Planterne paa denne Maade kan faa Kali nok, d. v. s. hurtigt nok. Efter plantefysiologiske Undersøgelser maa man nemlig antage, at ikke hele Rodoverfladen, men kun Rodhaarene optager Næringsstofferne. Det

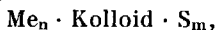
er altsaa rent lokalt, at Planternes Næringsstofoptagelse bevirker en Sænkning af Jordvædskens Koncentration, og da disse Steder hurtigt maa blive udtømt, maa en Udligning af Koncentration ske ved Diffusion fra andre Dele af Jordvædskens, idet Strømninger i Jordvædskens maa anses for udelukket, bortset fra den Strømning, Vandoptagelsen fremkalder. Men Diffusion er en langsom Proces, og man kan derfor vanskeligt tænke sig, at en tilstrækkelig hurtig Næringsstofoptagelse kan foregaa paa denne Maade.

En anden Vanskelighed møder Teorien i det Forhold, at en Tilførsel af vandopløseligt Kali, hvorved Jordvædskens Kalikoncentration øges, maa bevirke en Nedsættelse af Jordkaliets Opløselighed, saaledes at Jorden efter Kaligødskning skulde bidrage mindre til Planternes Kaliforsyning end uden Kaligødskning, et Forhold, der vanskeligt kan bringes i Samklang med de fra Gødningsforsøg foreliggende Afgrødeanalyser.

I de senere Aar er Spørgsmaalet om Planternes Kationoptagelse da ogsaa blevet betragtet ud fra et andet Synspunkt, idet man har lagt Vægten paa Jordens Indhold af Kolloider og disses Evne til at kunne absorbere Kationer. At Jordens Egenskaber i Hovedsagen er bestemt af dens Kolloider, er vel en gammel Opfattelse, som allerede Englænderen *Way* omkring Midten af forrige Aarhundrede var Talsmand for og som senere *v. Bemmelen* hævdede. Den moderne kolloidkemiske Teoris Førstemand er imidlertid Russeren *Gedroiz*, til hvem slutter sig Forskere som *Hissink*, *Wiegner* og *Vageler*, og ikke mindst har den svenske Forsker *Sante Mattson* gennem en Række lodige Afhandlinger udbygget den kolloidkemiske Teori. En Gennemgang af den foreliggende, overordentlig omfattende Litteratur ligger ganske uden for nærværende Afhandlings Rammer. I *Vagelers* Monografi (4), der i øvrigt maa læses med vaagen Kritik, findes en omfattende Litteraturfortegnelse, ligeledes i *Blancks* Haandbog (5). Endelig skal henvises til *Mattsons* Afhandlinger (6).

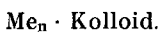
Efter den nyere Opfattelse maa de i Jorden værende Kolloidpartikler, fortrinsvis Ler- og Humuspartikler, betragtes som kæmpestore Ioner, der paa en Gang er Anioner og Kationer, altsaa er, hvad man kalder Amfolyter. Under vore Breddegrader er, paa Grund af Forvitringens Forløb, Kolloidernes Syrenatur fremherskende, saaledes at de i alt væsentligt op-

træder som Syrerestioner, Acidoider. Fri forekommer de ikke, men er forbundet med Kationer og Anioner til de saakaldte Kolloidsalte. En Koloidpartikkel kan altsaa i det kemiske Tegnsprog skrives som



hvor Me staar for Kationer (Metalioner, H^+ , K^+ , Ca^{++} , Al^{+++} o. s. v.), S for Anioner (Syrerestioner, Cl^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} o. s. v.), og hvor n er væsentlig større end m.

I det følgende skal der ses bort fra Kolloidernes Amfolytkarakter og kun deres Evne til at forbinde sig med Kationer skal betragtes. Kolloidsaltet betragtes altsaa som kun værende

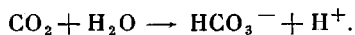


Selve Kolloidpartikkels Art kan være meget forskellig: Humus, Aluminium- og Ferrisilikater eller endog smaa »Krystalplinter« af Glimmer eller Feldspat. Gennem Røntgenundersøgelser er det vist (7—8), at kolloidal Tilstand ikke er uforenelig med Krystalstruktur. Man antager nu, at Kationer, der maatte befinde sig inden i Kolloidet, altsaa udgør en integrerende Bestanddel af Kolloid-anionen, ikke er tilgængelige for Planterne. Kun de Kationer, der er bundet til Kolloidet, eller som man kalder det, absorberet paa Kolloidpartikkels Overflade, kan udnyttes af Planterne. En Jords Evne til at kunne forsyne en Afgrøde med f. Eks. Kali er derfor i første Række bestemt af Jordens Indhold af »absorptivt bundet« Kali. Disse Kationer fastholdes ved elektriske Kræfter til Kolloidpartiklerne, og en absorberet Kation kan derfor kun komme ud i Jordvædsken, hvis dens Plads paa Kolloidpartikkels Overflade kan optages af en anden Kation, med andre Ord, hvis den kan ombyttes med en anden Kation og Elektroneutraliteten derved bevares. Man kalder derfor ogsaa de paa Kolloidpartiklerne »absorberede« Kationer for »ombyttelige« Kationer (austauschbare, exchangeable) og taler om en Baseombytning (eller mere korrekt en Kationombytning) (Basenaustausch, base-exchange).

I Erkendelse af, at de ombyttelige Kationer i en Jord spiller den største Rolle for Planternes Ernæring, er det da, at Studiet af Jordens ombyttelige Kationer i de senere Aar har været dominerende inden for Jordbundsforskningen.

Betragter man f. Eks. det absorberede Kali i en Jord, er det klart, at dette ikke direkte er optageligt for Planterne.

Først naar det kan ombyttes med en anden Kation og derved bliver fri, kan det optages. Som ombytende eller fortrængende Ioner optræder nu i Jorden i første Række Brintioner, der stammer fra det i Jorden producerede Kuldioksyd, der omsætter sig med Vand efter Skemaet:



Kuldioksydet stammer dels fra Mikroorganismernes Omsætning af de organiske Stoffer, dels fra Planterøddernes Aandedræt, og paa denne Maade kommer Planten til at spille en aktiv Rolle ved Kaliets (og andre Kationers) Opløsning i Jordvædsken. Nu er den af Rødderne producerede Kuldioksydmængde kun ringe i Forhold til den Mængde, som Mikroorganismene producerer. Efter *Lundegårdhs* Angivelser (9) udgør Planterøddernes Kulsyreproduktion kun ca. 15—25 pCt. af den samlede Kulsyreproduktion, som angives til 2—5 kg CO₂ pr. ha pr. Time, d. v. s. 7200—18000 kg CO₂ pr. ha i en Vegetationsperiode, eller udtrykt paa anden Maade, 160—410 Kiloækvivalent Brintion pr. ha. Men selv om Planterøddernes Kuldioksydproduktion er ringe, er den meget effektiv, idet denne Kuldioksyd og de derfra stammende Brintioner produceres — og Kationombytning finder Sted — netop dér, hvor Næringsstofoptagelsen foregaar. Derimod vil en Kuldioksydproduktion fra Mikroorganismernes Side og en deraf betinget Kationombytning let kunne ske i »stor« Afstand fra optagende Planterødder, hvorefter de frigjorte Kationer kun gennem en langsom Diffusion kan komme hen til Planterødderne. Uden Betydning er Mikroorganismernes Kuldioksydproduktion naturligvis ikke; men man maa tillægge Planterøddernes Kuldioksyd den største Effektivitet ved Næringsstofoptagelsen. Den kolloidkemiske Betragtning tillægger altsaa — i Modsætning til *M. v. Wrangells* — Planterne en aktiv Rolle ved Næringsstoffernes Opløsning i Jorden.

En laboratoriemæssig Undersøgelse af Jorden med det Formaal at bedømme dens Mulighed for at kunne afgive f. Eks. Kali til Afrøden, maa da efter det anførte først og fremmest sætte ind paa en Bestemmelse af den ombyttelige Kalimængde. Det mest nærliggende Middel vilde være at søge Kaliet ombyttet med Brintioner, saaledes som det antages virkeligt at ske ude i Naturen. Om disse Brintioner saa stammer fra Kul-

dioksyd, fra Saltsyre eller Citronsyre, er principielt ligegyldigt. De gammelkendte Forslag om til Bestemmelse af Jordens Indhold af »tilgængelig« Plantenæring at ekstrahere Jorden med fortyndede Syrer, skulde herefter synes at komme til Hæder og Værdighed igen. Imidlertid støder en saadan Fremgangsmaade paa visse Vanskeligheder. En Brintionmængde som den foran nævnte, 160—410 Kiloækivalent pr. ha, svarer, hvis denne Brintionmængde tænkes produceret alene i Pløjelagets Dybde (d. v. s. i 2.5 Mill. kg Jord) til, at man i Laboratoriet skulde behandle 100 g Jord med indtil 150 cm³ n/10 Saltsyre. En saadan Syremængde (Brintionmængde) udsættes Jorden ude i Marken for i Løbet af en Vækstperiode, men i Laboratoriet paa een Gang, og en saadan Syremængde angriber erfaringsmæssigt selve Kolloidpartiklerne, virker forvitrende, saa man naar til helt andre Resultater end det tilsigtede: at bestemme Mængden af absorbtivt bundne Kationer. Vil man i Laboratoriet ombytte Kationer med Brintioner, maa man anvende Elektrodialyse, hvorved Jorden successivt paavirkes af Brintioner. Elektrodialyse skal i øvrigt ikke her omtales nærmere. Angaaende dens Princip og Udførelse kan henvises til *Odéns Afhandling* (10). Metoden er særdeles velegnet til Bestemmelse af de absorbtivt bundne Kationer (og Anioner) i Jorden, og Elektrodialyse, med forskelligt Apparatur, har ogsaa været anvendt ved Undersøgelser paa S. P. L. Metoden har imidlertid en Ulempe: den er langsom, og til Masseundersøgelser er Elektrodialyse ikke egnet, idet den — foruden Plads og Tid — vil kræve et kostbart Apparatur.

Men de paa Kolloidpartiklerne absorberede Kationer kan frigøres paa anden Maade end netop ved Ombytning med Brintioner. Ryster man en Jord med en Saltopløsning, f. Eks. Ammoniumklorid, vil Ammoniumionerne bytte Plads med de absorberede Kationer, der herefter kan paavises i Vædsken, er gaaet i Opløsning. Og Ammoniumionerne angriber ikke, som Brintionerne er tilbøjelige til, selve Kolloidpartiklerne. Det er da denne Metodik, den moderne Jordbundsanalyse fortrinsvis anvender: en Behandling af Jorden med Saltopløsninger.

En nærmere Undersøgelse af Forholdene viser nu, at den Ombytning af Kationer, der finder Sted under saadanne Forhold, ikke er fuldstændig. En lille Rest af de absorberede Kationer forbliver bundet til Kolloidpartiklerne. Men jo stær-

kere den paavirkende Saltopløsning er, eller jo større Mængder, der anvendes, desto mindre er denne Rest, og ved Analyse af de Ekstrakter, der faas, naar en vis Mængde Jord behandles med Saltopløsninger af forskellig Styrke, kan den totale absorberede Kationmængde i Jorden beregnes. Kationombytningens kvantitative Forhold har derfor været Genstand for en Række Undersøgelser, og det er ogsaa i første Række dette Forhold, der har været undersøgt paa S. P. L. En historisk Oversigt over de herhen hørende Arbejder er givet af *Weisz* (11), der bl. a. paapeger, at allerede 1859 fremkom to Afhandlinger, hvori Kationombytningens kvantitative Forhold søgtes formuleret.

Kationombytningens kvantitative Forhold er i Tidens Løb formuleret paa meget forskellig Maade og *Weisz* (11) anfører saaledes ikke mindre end 13 forskellige Ligninger, der har været anvendt til at udtrykke dette Forhold, og disse kan endda suppleres med 4 andre, der er angivet i Litteraturen. En kritisk Gennemgang af disse Ligninger ligger ganske uden for nærværende Afhandlings Rammer. Det skal blot nævnes, at de fleste af de foreslaaede Ligninger er rent empiriske, valgt saaledes, at de kan gengive de foreliggende eksperimentelle Data. Kun een af disse Ligninger skal omtales nærmere, idet den har vist sig at være særdeles anvendelig, nemlig den af *Vageler* i 1928 (4) foreslaaede Ligning:

$$y = \frac{T \cdot x}{x + q \cdot T} \quad (1),$$

hvor y betyder Mængden af ombyttet Kation, x den tilsatte Mængde af fortrængende Kation, T den i den behandlede Jordmængde værende totale Mængde af den ombyttelige Kation, alle 3 Størrelser maalt i Milliækvivalenter. Endelig er q en Konstant.

Ligningen maa, trods *Vagelers* Henvisning (4) til, at den formelt stemmer overens med den af *Pauli-Valkó* (12) paa Grundlag af Massevirkningsloven udledede Absorptionsligning, siges at være rent empirisk. Bag Ligningen ligger en Differentialkvotient:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{q \cdot T^2}{(x + q \cdot T)^2} \quad (2),$$

der ogsaa kan skrives paa Formen:

$$\frac{dy}{dx} = k (T \div y)^2 \quad (3).$$

Ligningen (3) udsiger altsaa, at Virkningen (dy) af en Forøgelse (dx) af den fortrængende Kations Mængde er proportional med 2. Potens af den endnu ikke fortrængte Kationmængde ($T \div y$), et Forhold, som det næppe er muligt teoretisk at begrunde. Men Ligningen er, som det skal vises, ganske brugbar til ud fra de eksperimentelle Data at beregne T, den Størrelse, der, som foran nævnt, har størst Interesse, og Ligningen er — hvad der ogsaa har sin Betydning — i Modsætning til mange andre af de foreslaaede Ligninger let at regne med.

Ligningen

$$y = \frac{T x}{x + q T} \quad (1) \text{ kan let omformes til}$$

$$\frac{1}{y} = \frac{x + q T}{T x} = \frac{1}{T} + q \frac{1}{x} \quad (4).$$

Det vil heraf fremgaa, at afsætter man i et retvinklet Koordinatsystem $\frac{1}{y}$ langs Ordinataksen og $\frac{1}{x}$ langs Abscisseaksen, vil de indtegnede Punkter ligge paa en ret Linie, der skærer Ordinataksen i Punktet $\frac{1}{T}$ og Ordinataksen i Punktet $\div \frac{1}{q T}$. Konstanten q kan ogsaa beregnes derved, at den er Retningskoefficienten for Linien. Den ovenfor anførte Fremgangsmaade er den, som *Vageler* (4) anbefaler.

En nok saa nøjagtig Bestemmelse af Konstanterne faar man imidlertid ved en yderligere Omformning af (4).

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{T} \cdot x + q \quad (5).$$

Afsætter man i et retvinklet Koordinatsystem $\frac{x}{y}$ langs Ordinataksen x langs Abscisseaksen, skal de indtegnede Punkter ligge paa en ret Linie, der skærer Ordinataksen i Punktet q og Abscisseaksen i Punktet $\div q T$.

Ligningen tillader altsaa en nem, grafisk Bestemmelse af Konstanterne og samtidig en nem Udjævning af de uundgaaelige Forsøgsfejl.

Vagelers Ligning, der svarer til en Hyperbel, er blevet benyttet meget ved Beregning af Resultaterne af de paa S. P. L. udførte Undersøgelser, saaledes ogsaa ved de Bestemmelser af ombytteligt Kalium, der i ret stort Omfang er udført i de sidste Par Aar.

Imidlertid har nærmere Undersøgelser vist, at *Vagelers* Ligning, om end brugbar, ikke er ganske tilfredsstillende, idet q ikke er nogen Konstant, men varierer med Forsøgsbetingelserne saaledes, at med voksende Mængde og Koncentration af den fortrængende Kation vokser q, et Forhold som ogsaa *Weisz* gør opmærksom paa. Ved at anvende store Mængder og stor Koncentration af den fortrængende Kation, finder man

T-Værdier, der er omtrent rigtige (lidt for smaa), medens man finder for store q-Værdier.

Til Belysning af, hvorledes q varierer med Forsøgsbetingelserne, skal anføres nogle Data fra Ombytningsforsøg, foretagne af *Jenny* (13). Et kunstigt fremstillet Silikat, Permutit, indeholdende 4.15 Milliækvivalenter (m. Æ.) ombyttelige Ammoniumioner pr. Gram, behandlede med forskellige Kationer i Form af Klorider. Ved Beregning af Forsøgsresultaterne efter *Vageler* findes følgende q-Værdier ved de forskellige Koncentrationer (c) af den fortrængende Kation.

Tabel 1. q-Værdier.

Li+		Na+		K+		H+	
c	q	c	q	c	q	c	q
1.355	29.21	1.000	7.45	1.006	2.44	—	—
0.678	21.95	0.500	6.07	0.503	1.74	0.366	?
0.271	13.25	0.100	2.94	0.101	1.23	0.147	0.29
0.186	7.75	0.050	2.27	0.050	1.10	0.073	0.37
0.054	5.30	0.020	1.37	0.020	0.94	0.029	0.77

Undersøgelser udført paa S. P. L. over Kationombytningen i Jord har i høj Grad understreget det anførte Forhold. Ved Beregning efter *Vageler* er T (lidt) og q (meget) afhængig af Forsøgsbetingelserne. Den første Opgave var da at udfinde en Ligning, der bedre end *Vagelers* formaaede at gengive de eksperimentelle Data fra Ombytningsforsøg. Undersøgelserne har ført til en noget anden Opfattelse af de ombyttelige Kationers Forhold, og i det følgende skal søges givet en kort, populær Fremstilling. En mere detaljeret Udredning af de ret komplicerede Forhold vil følge i en senere Afhandling.

Jordbundens Kolloider maa opfattes som kæmpestore Anioner (Syrerestioner), der danner Salte med Kationer ganske som de almindelige Anioner, Klorid-ionen, Sulfat-ionen o. s. v. Disse Salte kan være letopløselige eller tungtopløselige, som f. Eks. CaCl_2 og CaSO_4 , og det maa antages, at een og samme Anion kan danne Salte af begge Typer. De letopløselige Kolloidsalte er dissocierede paa sædvanlig Maade, ganske som CaCl_2 er dissocieret i Ca-ioner og Cl-ioner. Men Anionernes Størrelsesforhold gør sig nu gældende. Medens en »Opslem-

ning« af CaCl_2 i Vand gaar i Opløsning, idet de to (små) Ioner kan følges ad ud i Opløsningsmidlet og fordele sig jævnt i dette, stiller Forholdet sig anderledes med Kolloidsaltene. Den store, tunge Anion kan ikke — paa samme Maade som Kloridionen — fordele sig i Opløsningsmidlet. Men Kationen er da — af elektrostatiske Grunde — nødt til at holde sig i Nærheden af Anionen. Kationerne kan derfor heller ikke fordele sig jævnt i Opløsningsmidlet, og filtrerer man Anionerne (Jorden) fra, maa Kationerne følge med. I et filtreret Udtræk af Jorden vil de i og for sig opløste Kationer derfor ikke findes.

Det maa nu antages, at kun de fradissocierede Kationer er ombyttelige. Man kan ud fra denne Antagelse forklare forskellige, hidtil ret dunkle Forhold vedrørende Kationombytningen i Jorden, f. Eks. det Forhold, at Jord kun indeholder saa faa ombyttelige Brintioner, skønt Indholdet af »Syrebrint«, bestemt gennem en Titrering (Kalkbehov), kan være stort. Kolloidbrintforbindelsen er kun i ringe Grad dissocieret, Jordsyrerne er tungtopløselige. Ogsaa den af *Wiegner* (14) paaviste Suspensionseffekt, det Forhold, at en Jordsuspension viser et andet p_H end et Filtrat, finder herigennem sin Forklaring. Behandler man en Kolloid-Natriumforbindelse, hvis Indhold af ombytteligt Natrium kendes, med MgCl_2 , finder man, at der ombyttes ækvivalente Mængder af Na^+ og Mg^{++} . Men bestemmer man derefter Indholdet af ombytteligt Magnium, finder man dette væsentligt lavere end Indholdet af ombytteligt Natrium. Aarsagen er, at medens Kolloid-Natriumforbindelserne var letopløselige, danner Kolloidet baade letopløselige og tungtopløselige Magniumforbindelser, og kun Magniumet i de første er ombytteligt. Lignende Forhold gør sig gældende, om end mindre udpræget, for Kaliums Vedkommende. Ogsaa her træffer man tidt det Forhold, at Kalium fastlægges af Jorden, overføres i en ikke ombyttelig Form.

Ud fra den foran anførte Forestilling om de ombyttelige Kationers Forhold er det da let at opstille en Ligning for Kationombytningens Forløb. Simplest lader Forholdene sig overse, naar man i Stedet for med Jord anstiller Forsøgene med Permutit — et kunstigt Aluminiumsilikat med Acidoidnatur — idet man her kun har med een Slags ombyttelige Kationer at gøre og ikke, som ved Jord, med mange forskellige.

Lad en vis Mængde af en saadan Permutit indeholde S

ombyttelige Kationer, A^+ . S kan udtrykkes i Milliækvivalenter. Der tilsættes nu en vis Mængde Saltopløsning, indeholdende x Kationer, B^+ , af en anden Art end de første, men med samme Valens.

Man har da $S + x$ Kationer, der nu vil fordele sig mellem de S Kolloidanioner og de x Saltanioner, og Spørgsmaalet er, hvor mange B -ioner »kobler« sig med Kolloidanionerne. Svaret herpaa leverer Sandsynlighedsregningen, der lærer, at $\frac{x}{S+x}$ er Sandsynligheden for, at een B -ion vil koble sig til Kolloidanionen, og da denne har S Valenser i alt, vil der gennemsnitlig være koblet $\frac{Sx}{S+x}$ B -ioner til Kolloidanionen. Den ombyttede Mængde, y , af A -ionerne maa være ækvivalent hermed, og man har altsaa

$$y = \frac{Sx}{S+x} \quad (6)$$

Denne Ligning for Kationombytningen, udledet paa Grundlag af Sandsynlighedsregningen, forklarer, hvorfor det er Mængderne og ikke Koncentrationerne af de reagerende Ioner, der skal regnes med, et Forhold, der har givet Anledning til megen Diskussion.

Imidlertid er Ligning (6) kun nøjagtig, naar Koncentrationen af de reagerende Kationer er uendelig lille. Ligning (6) repræsenterer altsaa et Grænsetilfælde. Er Koncentrationen af de reagerende Kationer ikke uendelig svag, virker dette paa Ionernes Bevægelsesfrihed saaledes, at vel er der stadig henholdsvis S og x m. Æ . til Stede, men de opfører sig, som om de var et mindre Antal. For at udtrykke Kationombytningens Forløb, maa der derfor kun regnes med en vis Del af den analytisk bestemte Mængde af de to Kationer, og man maa omskrive (6) til

$$y = \frac{S \cdot x \cdot a}{S \cdot b + x \cdot a}, \quad (7)$$

hvor a og b begge er mindre end 1 og angiver den Brøkdel af Kationerne, der er aktive ved Ombytningen. Ligning (7) kan ogsaa skrives:

$$y = \frac{Sx}{S \frac{b}{a} + x}, \quad (8)$$

hvor $\frac{b}{a}$, d. v. s. Vagelers q -Værdi, er Forholdet mellem de to Kationers Fortrængningsaktivitet. Holdes ved Ombytningsforsøget Mængden af Permutit, d. v. s. S , konstant, ligesom Opløsningens Rumfang, og varieres kun x (og dermed Koncentrationen af B -ionerne), har man b konstant, altsaa:

$$y = \frac{Sx}{S \cdot K_B \cdot \frac{1}{a} + x} \quad (9)$$

og da a aftager med stigende Koncentration af B-ionerne, vil $K_B \cdot \frac{1}{a}$, d. v. s. Vagelers q , vokse, saaledes som Tallene S. 776 tydelig viser. Kun Brintionen danner en Undtagelse, sammenhængende med Forhold, der ikke i nærværende Afhandling skal behandles.

En nærmere Undersøgelse af, hvorledes a (og b) varierer med den paagældende Kations Koncentration (c), fører nu til Udtrykket

$$a = e^{kc^n} \text{ eller } a = Kc^n$$

og et dermed analogt Udtryk for b . Holdes S (og Volumen) konstant gaar (9) over til Ligningen:

$$y = \frac{Sx}{S \cdot K_B \cdot e^{+kc^n} + x} \quad (10)$$

hvor K_B er en for den paagældende Kolloidforbindelse karakteristisk Konstant, der ikke varierer, saa længe Kolloidmængden og Rumfangsforholdene holdes konstante. k og n vil være forskellige efter de fortrængende Kationers Art.

Ligningen (8) bliver, naar a og b erstattes med de fuldstændige Udtryk, besværlig at regne med, navnlig naar S , saaledes som Tilfældet er i Jord, ikke paa Forhaand er kendt. Det er da saa heldigt, at der findes en anden Ligning, som vel er teoretisk forkert, men som dog paa særdeles tilfredsstillende Maade kan gengive Ombytningens Forløb, som er lettere at regne med, og som derfor ved Rutinearbejde, hvor det ikke kommer an paa den yderste Grad af Nøjagtighed, med stor Fordel kan anvendes. Ligningen tager sit Udgangspunkt i følgende Betragtning:

$\frac{Sx}{S+x}$ Koblinger mellem Kolloidanionen og B-ionerne finder Sted i uendeligt fortyndede Opløsninger. Med stigende Koncentration af den fortrængende Kation (svagere Fortrængningsaktivitet) realiseres et relativt mindre Antal af disse Koblinger, og man faar

$$y = \frac{Sx}{S+x} \cdot r, \quad (11)$$

hvor r er en Faktor, der angiver, hvor stor en Del af de i uendeligt fortyndet Opløsning mulige Koblinger, der realiseres. Det viser sig, at r over store Koncentrationsomraader kan gives ved

$$r = \frac{1+c}{q+c}, \quad (12)$$

hvor c er Koncentrationen af den fortrængende Kation, B -ionerne, og q en Størrelse, der er afhængig af de to Kationers Art og ogsaa A -ionernes Mængde. Ved at indsætte Udtrykket for r i (10), faar man

$$y = \frac{Sx}{S+x} \cdot \frac{1+c}{q+c} \quad (12)$$

Hvorledes de forskellige Ligninger formaar at gengive Ombyttingsforsøgets Resultater, skal vises paa Grundlag af de foran

Tabel 2. Ombytning af NH_4^+ med Li^+ ($LiCl$).

x m.Æ.	y i m.Æ.			
	Fundet	Beregnet (10)	Beregnet (12)	Beregnet (1)
5.42	0.82	0.90	0.82	0.65
13.55	1.23	1.13	1.16	1.14
27.10	1.87	1.88	1.41	1.52
67.75	1.77	1.79	1.80	1.91
135.50	2.19	2.17	2.19	2.09
	4.15	4.15	4.15	2.30

Tabel 3. Ombytning af NH_4^+ med Na^+ ($NaCl$).

x m.Æ.	y i m.Æ.			
	Fundet	Beregnet (10)	Beregnet (12)	Beregnet (1)
2.00	1.08	1.02	0.89	0.83
5.00	1.44	1.44	1.52	1.53
10.00	1.87	1.83	1.99	2.12
50.00	2.76	2.80	2.85	3.07
100.00	3.17	3.17	3.16	3.24
	4.15	4.15	4.15	3.45

Tabel 4. Ombytning af NH^+ med K^+ (KCl).

x m.Æ.	y i m.Æ.			
	Fundet	Beregnet (10)	Beregnet (12)	Beregnet (1)
2.01	1.41	1.49	1.28	1.31
5.03	2.18	2.19	2.15	2.19
10.06	2.75	2.70	2.79	2.78
25.15	3.28	3.29	3.40	3.35
50.30	3.63	3.60	3.69	3.60
100.60	3.77	3.80	3.87	3.73
	4.15	4.15	4.15	3.88

Tabel 5. Ombytning af NH_4^+ med H^+ (HCl).

x m.Æ.	y i m.Æ.			
	Fundet	Beregnet (10)	Beregnet (12)	Beregnet (1)
2.93	1.99	1.99	1.97	2.03
7.33	3.43	3.43	3.01	3.04
14.65	3.88	3.96	3.65	3.65
36.62	4.15	4.12	4.12	4.15
	4.15	4.15	4.15	4.56

Tabel 6. Konstanterne til de forskellige Ligninger.

	(10)				(12)		(1)	
	S	K_B	$k \cdot 10^4$	n	S	q	S	q_V
Lithium	4.15	707.9	366.40	0.14280	4.15	2.97	2.30	5.98
Natrium	4.15	707.9	166.70	0.07762	4.15	1.52	3.45	1.82
Kalium	4.15	707.9	30.74	0.03797	4.15	1.06	3.88	1.02
Brint	4.15	707.9	0.24	$\div 0.11050$	4.15	0.87	4.56	0.80

nævnte Ombytningsforsøg, som *Jenny* (13) har udført med en Ammoniumpermutit, der pr. Gram indeholdt 4.15 m.Æ. ombytteligt Ammonium, og som behandlede med 100 cm³ af forskellige Opløsninger.

Ligningerne for Ombytning af Ammoniumioner med Kaliumioner er altsaa

$$y = \frac{4.15 x}{4.15 \cdot 707.9 \cdot 0.01667c \div 0.07762 + x} \quad (10)$$

$$y = \frac{4.15 x \cdot 1 + c}{4.15 + x \cdot 1.52 + c} \quad (12)$$

$$y = \frac{3.45 x}{3.45 \cdot 1.82 + x} \quad (1)$$

Det skal paany anføres, at Ligning (10) kun gælder eksakt, naar de Kationer, der ombyttes, har samme Valens. Samme Begrænsning gælder den tilnærmede Ligning (12). Ved denne Ligning er q kun en virkelig Konstant, naar Forholdet mellem Permutit (Jord) og Vædske holdes konstant ved Ombytningsforsøgene. Varieres dette Forhold, vil q variere lidt.

Har de Kationer, der bytter Plads, forskellig Valens; som hvis Kalciumioner fortrænges af Ammoniumioner, maa Lig-

ningerne ændres, idet Sandsynligheden for en Ombytning da ikke er $\frac{x}{s+x}$. Dette Forhold skal ikke nærmere behandles her.

De ovenfor anførte Data stammer fra Forsøg med Permutit, kun indeholdende een Slags Kationer, Ammoniumioner, ligesom de fortrængende Kationer kun var een Slags, f. Eks. Natriumioner. Ved Ombytningsforsøg med Jord bliver Forholdene mere komplicerede, idet Jorden indeholder forskellige Kationer med forskellig Valens. Ligning (12) kan ogsaa under disse Forhold anvendes som et tilnærmet Udtryk for Ombytningens Forløb. Ligningens Anvendelighed skal først vises ved et Ombytningsforsøg med en saakaldt blandet Permutit, der indeholdt baade Kalium- og Ammoniumioner. Den fortrængende Kation var Sølvioner. 6 g Permutit med vekslende Kationbelægning rystedes med vekslende Mængder af 0.049 n · AgNO₃. Forsøgets Plan og Resultater vil fremgaa af nedenstaaende Tabel 7.

Tabel 7. Ombytningsforsøg med blandet Permutit.

S m.Æ.		x m.Æ. Ag ⁺	y = m.Æ. ombyttet			
NH ₄ ⁺	K ⁺		NH ₄ ⁺		K ⁺	
			Fundet	Beregnet	Fundet	Beregnet
0.38	1.94	2.45	0.18	0.20	0.72	0.74
0.57	1.45	»	0.27	0.28	0.61	0.62
0.76	0.97	»	0.34	0.36	0.45	0.48
0.38	1.94	3.68	0.18	0.21	0.87	0.87
0.57	1.45	»	0.31	0.30	0.75	0.71
0.76	0.97	»	0.42	0.39	0.55	0.53
0.38	1.94	4.90	0.22	0.22	0.97	0.95
0.57	1.45	»	0.37	0.31	0.76	0.77
0.76	0.97	»	0.48	0.41	0.56	0.55

De til Beregningerne anvendte Ligninger:

$$\text{For K}^+: y = \frac{T x}{S + x} \cdot \frac{1 + c}{1.4833 + c}$$

$$\text{For NH}_4^+: y = \frac{T x}{S + x} \cdot \frac{1 + c}{1.6533 + c}$$

I de to anførte Ligninger er i Stedet for det hidtil anvendte Symbol S anvendt Symbolet T. S skal bibeholdes som

Symbol for den samlede Mængde af ombyttelige Kationer i en Jord (eller blandet Permutit), medens Symbolet T betegner Totalmængden af den enkelte Kation, T_K saaledes Totalmængden af ombytteligt Kalium. Man har altsaa:

$$S = T_K + T_{Na} + T_{Ca} + T_{Mg} + \dots$$

At Ligningen (12) ogsaa formaar at gengive Resultaterne af Ombytningsforsøg med Jord, skal vises ved Resultaterne fra et Forsøg med en Jord fra Askov Forsøgsstation, hvor Natriumioner anvendtes som fortrængende Kationer og Mængden af ombyttet Kalium bestemtes. Resultaterne er anført i Tabel 8.

Tabel 8. Ombytning af K^+ med Na^+ i Jord.

Na ⁺		K ⁺ m.Æ. pr. kg	
c	x m.Æ.	Fundet	Beregnet
0.5	500	0.31	0.30
1.0	1000	0.40	0.37
1.5	1500	0.47	0.43
2.0	2000	0.48	0.48
2.5	2500	0.52	0.52
3.0	3000	0.56	0.57
3.5	3500	0.59	0.59
4.0	4000	0.62	0.62
			1.10

$$y = \frac{1.10 x}{1.10 + x} \cdot \frac{1 + c}{4.93 + c}$$

De i Tabel 8 anførte Ombytningsforsøg er alle udførte paa den Maade, at afvejede Mængder af det faste Stof (Jord, Permutit), i Kolber er rystet med Opløsninger af vekslende Koncentrationer (eller Volumen), hvorefter den frafiltrerede Opløsning er analyseret. Ligevægt indstiller sig overordentlig hurtigt, saaledes at lang Rystetid ikke er nødvendig. Denne Metode, der for Kortheds Skyld skal kaldes Rystemetoden, er særdeles bekvem, ikke mindst ved Masseundersøgelser. Den har dog een Ulempe. Drejer det sig om at bestemme Kationer, der som f. Eks. Mangano- og Kupriioner kun forekommer i Jorden i relativt smaa Mængder, er det Filtrat, man faar, oftest saa fortyndet, at en analytisk Bestemmelse af de paagældende Kationer først er mulig efter Inddampning. Forholdet Jord: Vædske kan ved Mineraljorder vanskeligt vælges snævrere end 1 : 1, og ved Humusjorder, der navnlig kommer paa Tale, naar det drejer sig om Undersøgelse for Mangan og Kobber, maa Forholdet være videre. For at undgaa en ofte tidsrøvende Inddampning vil man under saadanne Forhold anvende en anden Metodik, Gennemløbsmetoden. Jorden anbringes paa et Filter

og udludes med en Saltopløsning. De først gennemløbne Portioner vil være relativt koncentrerede og byder ikke de analytiske Vanskeligheder som Filtraterne ved Rystemetoden. Metoden er detaljeret beskrevet af *Steenbjerg* (1) i Forbindelse med Beretning om Manganundersøgelser.

Ved denne Metodik, hvor de ombyttede Kationer stadig fjernes, gælder de foran anførte Ligninger ikke. En teoretisk Udredning af Forholdene ved Gennemløb er det næppe for Tiden muligt at give; men Erfaringen viser, at saa længe Koncentrationen af den fortrængende Kation holdes konstant, passer *Vagelers* Ligning ganske godt,

Tabel 9. Ombytning af Ca^{++} med NH_4^+ ($1 \text{ n NH}_4\text{Cl}$) i Jord.

x m.Æ. NH_4^+ pr. kg Jord	y = m.Æ. Ca^{++} pr. kg Jord	
	Fundet	Beregnet
250	41.7	41.6
500	54.8	54.2
1000	64.0	63.9
2000	69.6	70.2
3000	72.6	72.6
		77.8

$$y = \frac{77.8 \cdot x}{77.8 \cdot 2.79 + x}$$

Kation, faar man imidlertid andre Resultater. I et Forsøg, hvor en Jords Indhold af ombytteligt Natrium bestemtes ved Fortrængning med Ammoniumklorid, fandtes saaledes, beregnet efter *Vagelers* Ligning, Værdierne, som fremgaar af Tabel 10.

Tabel 10. Ombytning af Na^+ med NH_4^+ .

Normalitet af NH_4Cl	T_{Na}	q_v
0.5	0.243	9.4
1.0	0.269	23.8
2.0	0.284	65.0

bedre end ved Rystemetoden, og ved de Undersøgelser, hvor Gennemløb af analytiske Grunde har været benyttet, er *Vagelers* Ligning anvendt til Beregning af Resultaterne som den bedste Ligning, der i Øjeblikket raades over. Til Belysning af Forholdene skal anføres Data fra et Forsøg, hvor Kalciumioner fortrængtes med Ammoniumioner (Tabel 9).

Varieres foruden den gennemløbne Mængde ogsaa Koncentrationen af den fortrængende

Tabel 11. Ombytning af Ca^{++} med NH_4^+ .

Normalitet af NH_4Cl	T_{Ca}	q_v
0.5	7.25	1.40
1.0	7.78	2.79
2.0	7.75	3.20

Et Forsøg, hvor Kalciumioner fortrængtes med Ammoniumioner, gav omstaaende Værdier, som ses i Tabel 11.

Det vil ses, at det navnlig er q_v , Vagelers q -Værdi, der paavirktes af den varierende Koncentration af den gennemløbende Mængde. T er nogenlunde uafhængig deraf.

En Jords T-Værdi, dens totale Indhold af de forskellige ombyttelige Kationer kan da i Laboratoriet bestemmes med ret stor Nøjagtighed gennem Ombytningsforsøg. Hvilken Kation, der anvendes til Fortrængning, spiller ingen Rolle. Man kan som fortrængende Kation anvende den, der byder størst Fordel i analytisk Henseende. Forudsætningen er dog, at man benytter en egnet Ligning til Resultaternes Beregning. Hvor lille Indflydelse, Valg af forskellige Kationer har paa den beregnede T-Værdi, skal vises gennem nogle faa Forsøgsresultater (Tabel 12).

Tabel 12.
Ombytning af Ca^{++} med andre Kationer i to Jorder.

Fortrængende Salt	T_{Ca}	Fortrængende Salt	T_{Ca}
NH_4NO_3	1.78	KNO_3	0.94
NH_4Cl	1.69	$NaCl$	0.95
$NaNO_3$	1.75	Na Acetat	0.94
$NaCl$	1.72		

En Jords T-Værdier, Totalindholdet af ombytteligt Kalium, Natrium, Kalcium o. s. v. synes efter alle foreliggende Under søgelser at være noget for den paagældende Jord karakteristisk, og i Bestemmelsen af T-Værdierne har man et værdifuldt Mid del til at kunne karakterisere den paagældende Jord, ogsaa set fra et gødningsmæssigt Standpunkt. Er for en bestemt Jord $T_K = 2.0$ m.Æ. pr. kg, indeholder en Hektar i Pløjelagets Dybde (d. v. s. 2.5 Mill. kg) 235 kg ombytteligt K_2O .

T-Værdierne vil det være rimeligt at udtrykke i Milli ækvivalenter i en vis Mængde Jord, idet man derved faar bekvemme Tal. Naar denne Udtryksmaade vælges frem for den nu gængse, at angive Næringsstofferne som Ilter, er Aarsagen dog først og fremmest den, at Relationen

$$S = T_{Na} + T_K + T_{Ca} + T_{Mg} \text{ o. s. v.}$$

jo kun gælder, naar de enkelte T-Værdier er udtrykt i Ækvi-

valenter. Endelig kommer ogsaa det Forhold i Betragtning, at den Næringsstofmængde, som T-Værdierne er Udtryk for, f. Eks. de ovenfor nævnte 235 kg K_2O pr. ha, trods det, at den er »opløst«, ikke uden videre kan optages af Afgrøderne, saaledes som det nærmere vil blive omtalt nedenfor. En Angivelse af T_K i kg K_2O pr. ha vil da ogsaa medføre Fare for, at hele denne Mængde opfattes som værende umiddelbart disponibel for Afgrøderne. Af disse Grunde har man valgt at udtrykke T-Værdierne i Milliækvivalenter og af praktiske Grunde saaledes:

		Faktor
T_{Ca} = Milliækvivalenter pr. 0.25 kg Jord		280.40
T_{Na} =	» 2.5 » »	31.00
T_K =	» 2.5 » »	47.10
T_{Mg} =	» 2.5 » »	20.16
T_{Mn} =	» 25.0 » »	3.55

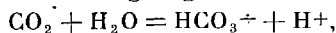
Vil man omregne til kg Ilter pr. ha, maa selvfølgelig Jordens Rumvægt tages i Betragtning. Sættes Jordvægten pr. ha i 20 cm Dybde til 2.5 Mill. kg, faar man ved at multiplicere T-Værdierne med den anførte Faktor Ilterne i kg pr. ha. $T_K = 5.0$ svarer altsaa til $5.0 \cdot 47.1 = 235$ kg K_2O pr. ha, egentlig pr. 2.5 Mill. kg Jord. Naar det ovenfor er anført, at T-Værdierne er karakteristiske for den paagældende Jord, maa dette dog ikke forstaas saaledes, at T_K er en absolut uforanderlig Størrelse. Fugtighedsforholdene og Temperaturforholdene i Jorden kan ændre den noget. Ved Dyrkning uden Kalitilførsel vil T_K synke, ved Kaligødsning stige og ved Brakning, hvor Mineralernes Forvitring sætter ind, ligeledes stige. T_K er den i Øjeblikket til Stede værende, ombyttelige Kalimængde. Variationer i T, foraarsaget af Vejrliget, er, efter vort nuværende Kendskab til Forholdene, særlig fremtrædende for Manganets Vedkommende. Under Tørkeperioder synker T_{Mn} , under fugtige stiger T_{Mn} , og Laboratorieundersøgelserns Resultat maa her ses i Sammenhæng med Vejrliget forud for Prøveudtagningen. Saa vidt det vides, træffer man ikke ved de andre Kationer saa store, af Vejrliget betingede Variationer. Der er dog nogen Grund til at tro, at Magnium vil forholde sig paa lignende Maade, et Forhold, der dog bl. a. paa Grund af analytiske Vanskeligheder, ikke er nærmere undersøgt.

Medens man i Laboratoriet relativt let kan bestemme den totale Mængde af ombyttelige Kationer, stiller Forholdet sig

anderledes, naar man vil bestemme det, der fra et gødningsmæssigt Synspunkt har større umiddelbar Interesse: den Næringsstofmængde, der kan optages af Planterne pr. ha og Aar eller rettere Vækstperiode. Den første, der har forsøgt at gennemføre en saadan Beregning er *Vageler* (4), og selv om det maa erkendes, at Kendskabet til de nærmere Omstændigheder ved Planternes Næringsstoffoptagelse ikke er dybtgaaende nok til, at en nøjagtig Beregning i Øjeblikket kan gennemføres, er den Ide, der ligger bag *Vagelers* Beregning, sikkert rigtig. Der er derfor al Anledning til at søge denne Ide videreført. *Vagelers* Grundtanke er den, at Planterne kun kan optage de ombyttelige Kationer, naar de kan levere andre i Stedet for, og af saadanne »Erstatningsioner« er der praktisk taget kun Tale om Brintioner, stammende fra Kuldioksyd. Næringsstoffernes »Tilgængelighed« er derfor nøje knyttet til den i Jorden producerede Kulsyremængde. Denne Tanke er sikkert rigtig. Men *Vagelers* videre Udformning af den er alt for skematisk og fører ogsaa til Værdier for den til Raadighed værende Næringsstofmængde, der ganske givet er forkerte. Eksempelvis skal nævnes, at den ugødede Jord fra de gamle Gødningsforsøg ved Askov efter *Vagelers* Beregningsmaade kun kan afgive 3—4 kg K_2O pr. ha og Aar til Afgrøderne, medens disse dog faktisk optager 40—80 kg K_2O . Ud fra *Vagelers* Grundide er det dog muligt at komme Virkeligheden noget nærmere, og i det følgende skal det søges klarlagt, hvorledes man, i alt Fald hvad Størrelsesordenen angaar, kan beregne den pr. ha og Aar til Raadighed staaende Næringsstofmængde. For at gøre Oversigten lettere, skal som Eksempel vælges Kalium.

Man maa, naar en saadan Beregning skal søges gennemført, sikkert skelne mellem to forskellige Stadier af Næringsstoffoptagelsen: 1) hvad der sker mellem Jordkolloiderne og Jordvædsken og 2) hvad der sker mellem Jordvædske og Rodhaar.

Det, der sker mellem Jordkolloider og Jordvædske er følgende: Jordvædsken indeholder en Del Brintioner, stammende fra Planterøddernes og Mikroorganismernes Kuldioksydproduktion. Denne andrager, som Side 772 omtalt, 2—5 kg CO_2 pr. ha og Time. Antages det, at hele denne Kuldioksydmængde reagerer med Vand efter Ligningen:



svarer denne Kuldioksydmængde til en Produktion af:

$$\frac{2000 \text{ à } 5000}{44 \cdot 1000} \cdot 24 = 1.09 \text{ à } 2.73 \text{ Kiloækvivalent pr. ha og Døgn.}$$

Sættes en Vegetationsperiode til 150 Dage, faas altsaa en fortrængende Brintionmængde, der svarer til 160—410 Kiloækvivalenter pr. ha. Da man herved er gaaet ud fra, at hele den producerede Kuldioksydmængde danner Brintioner, er disse Tal de maksimale Værdier for den fortrængende Brintionmængde. Disses Koncentration kan maksimalt sættes til 0.0001 normal, er snarere 0.00001 normal, svarende til p_H henholdsvis 4.0 og 5.0. Man har nu de Data, der muliggør en Beregning af den fortrængte Kationmængde. Tager man eksempelvis den Side 783 anførte Jord, hvor T_K var 1.1 m. Æ. pr. kg, maa q , der ved Fortrængning med Natriumioner var fundet til 4.94, naar Talen er om Fortrængning med Brintioner, erfaringsmæssigt halveres (sml. Konstanterne i Tabel 6, Side 781). Regnes med 250 Kiloækvivalent H^+ pr. ha, modsvarer dette 100 m. Æ. pr. kg Jord, og sættes $c = 1 \times 10^{-5}$ normal ($p_H = 5.0$), har man den fortrængte Kationmængde:

$$y = \frac{1.1 \cdot 100}{1.1 + 100} \cdot \frac{1 + 1 \cdot 10^{-5}}{2.47 + 1 \cdot 10^{-5}} = 0.44 \text{ m. Æ. pr. kg.}$$

Denne Mængde modsvarer 52 kg K_2O pr. ha (à 2.5 Mill. kg). Spørgsmaalet er nu, om denne Størrelsesorden for Kali, der er fortrængt, d. v. s. virkeligt er gaaet ud i Jordvædsken, er rimelig. Som Kriterium herfor har man i Øjeblikket næppe andet end Drænvandets Udvaskning af Kalium. Den fortrængte Kalimængde, der er gaaet over i Jordvædsken, maa nemlig kunne udvaskes. Den Tid af Aaret, hvor Udvaskning finder Sted, kan vel skønsmæssigt anslaaes til 120 Dage, men desuden maa det tages i Betragtning, at Kuldioksydproduktionen i denne Periode er væsentligt nedstemt. Regnes med 30 m. Æ. H^+ (i Stedet for 100) pr. kg Jord i dette Tidsrum, faar man den fortrængte Kalimængde:

$$y = \frac{1.1 \cdot 30}{1.1 + 30} \cdot \frac{1 + 1 \cdot 10^{-5}}{2.47 + 1 \cdot 10^{-5}} = 0.43 \text{ m. Æ. pr. kg.}$$

eller 51 kg K_2O pr. ha.

En saa stor Kalimængde udvaskes imidlertid ikke. Fra en Jord som den paagældende udgør Udvaskningen højest 10 kg K_2O pr. ha og Aar, og selv om man tager Hensyn til, at Betragtningerne gælder Jordens øverste, næringsrigeste 20 cm, og at Jordvædsken paa sin Vej ned til Drænrørene kan undergaa

Forandring i Sammensætning, idet Kaliumionerne under Pasagen af de dybere Jordlag kan bytte Plads med f. Eks. Kalciumioner (d. v. s. absorberes af de dybere Jordlag), kommer man ved at regne med, at hele Kuldioksydproduktionen giver Anledning til Dannelse af Brintioner, til for høje Værdier for den Kalimængde, der fortrænges fra Kolloiderne ud i Jordvædsken. Indsætter man dog den saaledes anslaaede Brintionmængde i (12) faar man under alle Omstændigheder en Maksimalværdi for den fortrængte Kalimængde.

Der er her Grund til at gøre opmærksom paa en Fejlslutning, man let kan gøre sig skyldig i, nemlig denne: Ganske vist produceres i Jorden 250 Kiloækvivalenter Brintion i en Vækstperiode, men kun en Del af disse Brintioner kan jo fortrænge Kalium. Den væsentligste Del maa fortrænge andre Kationer, først og fremmest Kalciumioner, saaledes at kun en mindre Del af den samlede Brintionmængde skal indsættes i Ligning (12). Men et saadant Ræsonnement er galt. Ved Omsetningsforsøget i Laboratoriet har man jo ganske den samme Kationblanding som ude i Marken. Hvad enten Natrium- eller Brintioner anvendes som fortrængende Kationer, fortrænges jo alle Slags Kationer fra Kolloidpartiklerne, men kun Kaliumionernes Mængde bestemmes. I Konstanten q er der taget Hensyn til det Forhold, at ogsaa andre Kationer end Kaliumioner fortrænges.

De fortrængte Kationer, i Eksemplet Kaliumionerne, er nu kommet ud i Jordvædsken, men endnu ikke ind i Planterødderne. Hvorledes kommer de nu ind i Planterødderne? Hvilken Proces udspiller sig paa Grænsen Jordvædske—Rodhaar?

Efter nyere plantefysiologiske Undersøgelser synes 2 Forhold her at gøre sig gældende, nemlig 1) at Næringsstofferne hovedsagelig kommer ind i Planten som Jonpar og 2) at Planterne formaar at optage deres Næringsstoffer fra meget fortyndede Opløsninger eller med andre Ord, ret fuldstændig kan tømme Jordvædsken for Næringsstoffer.

Det første Forhold, at Næringsstofferne vandrer ind som Jonpar, d. v. s. dissocierede Salte, hvis Anioner og Kationer dog (ved elektrostatisk Tiltrækning) er koblede sammen, er i denne Forbindelse vigtigt, idet man tidligere har været tilbøjelig til at tro, at Næringsstofferne optoges ved Ionombytning,

saaledes at f. Eks. Kaliumionerne kom ind i Planten ved Ombytning med Brintioner fra Rødderne. Efter *Lundegårdhs* Under søgelser (15) kan en Næringsstoffoptagelse gennem Ionombytning i alt Fald ikke anses for at være nogen normal Proces. Den Kuldioksyd (og derved de Brintioner), som Planterne producerer, behøver Planterne altsaa ikke at benytte til selve Næringsstoffoptagelsen, men kan helt og holdent frigive til Brug for Kationombytningen ude paa Jordpartiklerne, d. v. s. til en Forøgelse af Jordvædskenes Næringsstofindhold.

At Planterne praktisk taget fuldstændig kan tømme Jordvædsken for Næringsstoffer, kunde man være tilbøjelig til at tro var ensbetydende med, at hele den i Jordvædsken værende (opløste) Næringsstoffmængde ogsaa maatte blive optaget af Planterne eller med andre Ord, at man ved i Ligning (12) at indsætte den til hele Jordens Kuldioksydproduktion svarende Brintionmængde vilde faa den pr. ha og Aar til Raadighed staaende Kationmængde, i Eksemplet Kaliummængden.

En nærmere Overvejelse fører imidlertid til, at dette ikke kan være Tilfældet. Planterne kan ikke faa fat i den saaledes beregnede Kationmængde og af følgende Grund. Den væsentligste Del af den producerede Kuldioksyd skyldes Mikroorganismene i Jorden. Men det er langt fra givet, tværtimod ret usandsynligt, at Mikroorganismernes Virksomhed helt og holdent finder Sted i Røddernes umiddelbare Nærhed. Men de Kationer, der som Følge af Mikroorganismernes Kuldioksyd træder fra Kolloiderne ud i Jordvædsken »langt« fra Planterødderne, kan kun komme hen til disse ved Strømning af Jordvædsken eller ved Diffusion. Den sidste Proces er saa langsom, at de Kvantiteter Næringsstof, der paa den Maade kan tilføres Planterødderne, maa være ganske uden praktisk Betydning. Gennem Strømninger af Jordvædsken til de jo ogsaa vandoptagende Rødder, vil der kunne tilføres større Næringsstoffmængder. Men da den kemiske Analyse viser, at Overgrunden — som Regel — er langt rigere paa Næringsstoffer end Undergrunden, og det ogsaa fortrinsvis er i Overgrunden, Mikroorganismernes Virksomhed udfolder sig, maa det være horizontale Strømninger af Jordvædsken, der skulde have Betydning for Næringsstofftilførsel til Rødderne. Men netop horizontale Strømninger af Jordvædsken synes at møde stor Modstand i Jordens snævre, delvis luftfyldte Porer, saaledes at man har

vanskeligt ved at forestille sig nogen livligere Strømningsbevægelse. Alt taget i Betragtning synes det da, at Planterne i Hovedsagen er henvist til de Næringsstoffer, der ved Kationombytning kan frigøres i Røddernes umiddelbare Nærhed, d. v. s. Planterne er i Hovedsagen henvist til at ernære sig af de Kationer, som de ved Hjælp af den af dem selv producerede Kuldioksyd kan »bytte sig til«, idet de naturligvis kan faa nogen Hjælp af »nærboende« Mikroorganismer.

Men er denne Betragtning rigtig, skal man i Ligningen for Kationombytningen (12) kun indsætte den af Planterødderne producerede Brintionmængde. Hvor meget denne andrager, vil naturligvis være afhængig af Plantearten, men ogsaa dennes Udvikling, d. v. s. Afgrødens Frodighed og alle Faktorer, der som gunstigt Vejrlig eller f. Eks. Kvælstofgødskning fremmer Afgrødens Frodighed, vil rent automatisk fremme Optagelsen af Kationer.

Den Kuldioksydmængde, som Planterne selv producerer, udgør efter *Lundegårdhs* Angivelse 15—25 pCt. af Jordens samlede Kulsyreproduktion. Ansættes denne som i Eksemplet til 250 Kiloækvivalenter H^+ pr. ha og Vegetationsperiode (150 Døgn) skulde det dreje sig om 35—60 Kiloækvivalenter H^+ , der herefter skulde være den øvre Grænse for, hvad der maa regnes med af fortrængningsaktive Brintioner, som Planterne selv leverer, idet man vel maa antage, at nogen Kuldioksyd fra Planterøddernes Aandedræt kan undvige direkte til Atmosfæren.

En nedre Grænse for, hvad Planterne har leveret af fortrængningsaktive Brintioner, kan man faa ved at analysere Afgrøderne. Indeholder en Afgrøde pr. ha en Kationmængde paa i alt 6 Kiloækvivalenter, maa Planterødderne have produceret mindst den tilsvarende Mængde Brintioner for at faa disse 6 Kiloækvivalenter frigjort fra Kolloiderne. Vore Afgrøders Kationindhold udgør efter *P. Christensens* Analyser (16) i de overjordiske Dele i Kiloækvivalenter pr. ha (og Middelafrøde).

	Kærne	Halm	I alt
Hvede.....	0.74	2.58	3.32
Rug.....	0.53	1.64	2.17
Byg.....	0.54	1.18	1.72
Havre.....	0.52	1.99	2.51
Græs.....	—	—	5.84

	Rod	Top	I alt
Runkelroer.....	6.47	3.98	10.40
Sukkerroer.....	5.01	5.98	10.94
Kaalroer.....	5.47	2.00	7.47
Kartofler.....	2.55	—	—

Til de anførte Tal maa lægges Rodens Indhold, og vore almindelige Afgrøder skulde herefter i alt bortføre fra ca. 3 til 12 Kiloækvivalent Kation pr. ha. Mellem 3—12 og 35—60 Kiloækvivalent Brintion ligger da den x-Værdi, der bør ind-sættes i Ligning (12) for at faa den pr. ha og Vækstperiode virkelig til Raadighed staaende Mængde af en bestemt Kation.

Nærmere kan man for Tiden ikke komme. Ved Under-søgelseerne paa S. P. L. har man anvendt 25 Kiloækvivalent pr. ha som en Middelværdi, der formentlig snarere svarer til en Rodfrugtafgrøde end en Kornafgrøde. Ud fra Kendskabet til den totale, ombyttelige Kalimængde og til Konstanten q , der er et Udtryk for, hvor vanskeligt Kationerne ombyttes med Brintioner, og ud fra Antagelsen af en fortrængende Brintionmængde paa 25 Kiloækvivalent pr. ha og Vækstperiode beregnes da Kalitallet, Kt , den pr. ha og Vækstperiode til Afgrødens Raadighed staaende Kalimængde, udtrykt i $kg K_2O$.

Det vil af det foranstaaende fremgaa, at Kt (og de paa tilsvarende Maade beregnede Værdier for til Raadighed staaende Natrium, Mangan o. s. v.) ikke er en for Jorden saa karakteristisk Størrelse som T_K , den totale ombyttelige Kalimængde. Ved Beregningen af Kt maa — i alt Fald paa nærværende Tidspunkt — skønnes over den til Raadighed staaende Brintionmængde. Dertil kommer, at den ogsaa for Beregningen vigtige Konstant q paavirkes stærkt af smaa Unøjagtigheder ved selve det analytiske Arbejde i Laboratoriet, langt stærkere end T_K .

Forholdet er da i Øjeblikket det, at man med ret stor Nøjagtighed er i Stand til at bestemme en Jords totale Indhold af ombyttelige Kationer, med nogenlunde Nøjagtighed Konstanten q , d. v. s. den Lethed, hvormed de ombyttes med fortrængende Kationer, specielt Brintioner, medens den pr. ha og Vækstperiode til Raadighed staaende Kationmængde er væsentlig usikrere, da den maa beregnes paa Grundlag af Størrelser, man endnu ikke kender med ønskelig Nøjagtighed.

Trods dette sidste Forhold maa det siges, at Jordbundsanalysen i Dag paa ganske anden Maade end tidligere er i Stand til at vejlede m. H. t. Gødningens anvendelse. Den praktiske Anvendelse af Jordbundsanalysens Resultater skal imidlertid ikke omtales nærmere i denne Afhandling, hvis Hensigt alene har været den at give et Overblik over den moderne Jordbundsanalyses Grundlag og Synspunkter.

Sluttelig skal kort omtales, hvorledes Problemet Jordens Reaktion stiller sig ud fra de her anførte Synspunkter. Forholdet er her det, at man, ud fra en Betragtning af Kolloidpartiklerne som kæmpemæssige Anioner, maa betragte deres Brintforbindelser som Syrer, og meget svage Syrer, hvis Brintioner kun i ringe Grad er fradissocierede. De Brintioner, der findes i et Filtrat af en Jordopslemning, maa høre til relativt smaa Anioner, saa smaa, at de har passeret Filtret. De Brintioner, der er knyttet til de store Kolloidanioner, der ikke kan passere Filtrene, vil ikke kunne paavises i Jordfiltrater. Disse Brintioner synes imidlertid, til Trods for at de er kobledede til Anionerne, at kunne paavirke de Elektroder, der benyttes til Brintionmaaling, og man finder derfor ved Maalingerne en anden Brintionkoncentration i en Jordopslemning end i et Filtrat. En sur Jord vil vise desto lavere Reaktionstal, jo tættere Opslemning, man maaler. Denne saakaldte Suspensions-effekt, der er paavist af *Wiegner* (14), bestrides dog fra anden Side (*Unmack* (17)), eller forklares dog paa anden Maade. Da Kolloidsyrerne er svage Syrer, vil man selv i en Jordopslemning aldrig maale meget lave Reaktionstal.

Tilsættes et Neutralsalt, f. Eks. KCl, vil der finde en Ombytning af Brintioner og Kaliumioner Sted. De fradissocierede, men til Kolloiderne kobledede Brintioner vil nu træde ud i Vædsken, og man maaler nu et væsentligt lavere Reaktionstal. Dette allerede i 1911 af *Daikuhara* (18) paaviste Forhold har gennem Tiderne været forklaret paa meget forskellig Maade. I den praktiske Jordbundsanalyse har Maalingen af Reaktions-tallet i en Opslemning af Kaliumklorid været gennemført kolorimetrisk under Navn af Hasenbäumerprøven. I den senere Tid er man paa S. P. L. gaaet over til elektrometrisk at bestemme dette Reaktionstal, der til Forskel fra Reaktionstallet, maalt i vandig Opslemning, kaldes Klorkaliumtallet. Klor-

kaliumtallet er da et Udtryk for, hvor mange i og for sig fradisocierede Brintioner der findes i den paagældende Jord.

De allerfleste Brintatomer i Jorden er imidlertid ikke fri, ikke fradisocierede som Ioner, men fast knyttet til Kolloidpartiklerne, som uopløste Syrer. Denne Brintmængde kan ikke bestemmes ved nogen Ombytning; først ved en egentlig Neutralisation med Hydroksylioner kan denne Brintmængde bestemmes. Det er denne Bestemmelse, der udføres under Navnet Kalkbehovbestemmelse, og denne Fremgangsmaade, i sit Væsen en Titring med Hydroksylioner, er den eneste, der giver Oplysning om Totalmængden af Syrebrint i Jorden.

Man har i den nyere Tid indført et nyt Udtryk for Jordens Reaktionstilstand, nemlig Mætningsgraden, der først er anvendt af *Hissink* (18), senere af en Række andre Forskere. Mætningsgraden er defineret gennem Ligningen:

$$\text{Mætningsgraden} = \frac{H}{H + S} \cdot 100,$$

hvor H er Jordens totale Indhold af Syrebrint (baade ioniseret og ikke-ioniseret), S er Totalindholdet af andre ombyttelige Kationer (= $T_K + T_{Na} + T_{Ca}$ o. s. v.). Mætningsgraden er altsaa Syrebrintens procentiske Andel af Jordens samlede Kationmængde (S + H). Mætningsgraden er af flere Grunde ikke nogen veldefineret Størrelse. H, Syrebrintens Mængde, maa bestemmes ved Titring, men H-Værdien er da i høj Grad afhængig af, til hvilket Reaktionstal, man titrerer. Og det synes irrationelt at regne med den totale Brintmængde, baade ioniseret og ikke-ioniseret men kun med den ioniserede (ombyttelige) Mængde, S, af de øvrige Kationer.

Undersøgelser har vist, at for Jorder af samme Type er der en overordentlig stærk Korrelation mellem Mætningsgrad og Reaktionstal, saaledes at der næppe er Anledning til at forlade den lette og billige Bestemmelse af Reaktionstallet til Fordel for den langt besværligere Bestemmelse af Mætningsgraden, saa meget mindre, som Mætningsgraden — lige saa lidt som Reaktionstallet — giver Holdepunkt for det praktisk vigtige Spørgsmaal: hvor megen Kalk skal tilføres. Selv om Mætningsgraden skulde være et bedre Udtryk for Jordens Reaktion, saaledes som Planterne opfatter den, end Reaktions-tallet, betyder dette blot, at man skal lære, hvilket Reaktions-

tal, der svarer til en bestemt Mætningsgrad i de forskellige Jordtyper. Og i denne Henseende er man jo allerede et Stykke paa Vej. Naar man f. Eks. angiver, at Mosejord bør have Reaktionstallet 5—5.5, Sandjord ca. 6.5 og Lerjord 7—7.5, er dette et om end groft Udtryk for, at samme Mætningsgrad svarer til forskellige Reaktionstal i de forskellige Jordtyper.

Litteratur.

1. *F. Steenbjerg*: Undersøgelser over Manganindholdet i dansk Jord. I. Det ombyttelige Mangan. Tidsskrift for Planteavl, 39. Bd., S. 401, 1933.
2. *F. Steenbjerg*: Undersøgelser over Manganindholdet i dansk Jord. II. Det ombyttelige Mangan og dets Afhængighed af Gødskning og Jordbehandling. Tidsskrift for Planteavl, 40. Bd., S. 337, 1934.
3. *Margrethe v. Wrangel*: Die Bestimmung der pflanzenzugänglichen Nährstoffe des Bodens. Landw. Jahrbücher, Bd. 71, S. 149, 1930.
4. *P. Vageler*: Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens. Berlin 1932.
5. *A. Gehring*: Die Bodenabsorption und der Basenaustausch in ihrer Bedeutung für den Fruchtbarkeitszustand des Bodens. I. *Blanch*: Handbuch der Bodenlehre. Bd. 8, Berlin 1931.
6. *Sante Mattson*: The laws of soil colloidal behavior. En Række Afhandlinger under denne Fællestitel. Soil Science, Bd. 28. S. 179, 1929 og følgende Bind.
7. *S. B. Hendricks* and *W. H. Fry*: The result of X-ray and microscopic examinations of soil colloids. Soil Science, Bd. 29, S. 457, 1930.
8. *W. P. Kelley*, *W. H. Dore* and *S. M. Brown*: The nature of the base exchange material of bentonite, soils and zeoliths as revealed by chemical investigations and X-ray analysis. Soil Science. Bd. 31, S. 25, 1931.
9. *H. Lundegårdh*: Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur. Jena 1924.
10. *S. Oden*: Om Jordens surhedsgrad, buffertverkan och kalkbehov. Med. Med. No. 318 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet. Stockholm. 1927.
11. *L. Weisz*: Der Kationenumtausch an Permutiten und seine Formulierung. Dissertation (Zürich). Budapest 1932.
12. *W. Pauli* und *E. Valko*: Elektrochemie der Kolloide. Wien 1929.
13. *H. Jenny*: Kationen- und Anionenumtausch an Permutitgrenzflächen. Kolloidchemische Beihefte, Bd. 23, S. 23, S. 428, 1926.
14. *G. Wiegner*: Über Wasserstoff- und Hydroxylionen in den Ionenschwärmen um suspendierte Teilchen und disperzierte Ultramikronen. Kolloidchem. Zeitschrift, Bd. 51, S. 49, 1930.
15. *H. Lundegårdh*: Die Nährstoffaufnahme der Pflanze. Jena 1932.
16. *P. Christensen*: Danske Landbrugsplanters Indhold af Mineralstoffer. Odense 1927.

17. *A. Unmack*: Untersuchungen über die Faktoren, die die Reaktion des Erdbodens bestimmen. Den Kongelige Veterinær- og Landbohøjskoles Aarskrift 1933. S. 19.
 18. *G. Daikuhara*: Ueber saure Mineralböden. Bulletin of the Imperial Central Agricultural Exp. Station. Tokio. Bd. 2, S. 1, 1911.
 19. *D. J. Hissink*: Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionsvorgänge im Boden. Internationale Mitteilungen für Bodenkunde. B. 12, S. 81, 1922.
-