

## Fosforsyrebestemmelse i jord med natriumacetatstødpude som opløsningsmiddel.

Af J. Benjaminsen.

Indholdet af fosfor er i mange mineraljorder af størrelsesordenen 0,04 pct., hvilket er ævivalent med ca. 1000 kg P pr. ha i pløjelagets dybde. Da flere af vore landbrugsplanter i nogle af disse jorder reagerer for tilførsel af 100 kg superfosfat pr. ha, d. v. s. 7,9 kg P, er det nærliggende at drage den slutning, at det meste af den oprindelige »jordfosforsyre« må være tilstede i en for planterne vanskelig tilgængelig form, d. v. s. i en form, der ikke tilstrækkelig hurtigt kan tilfredsstille planternes krav til fosforsyre gennem den relativt korte vækstperiode. I andre jorder kan — trods udpræget fosforsyremangel — fosforsyren i det anvendte superfosfat blive bundet så stærkt, at der, medmindre der anvendes store mængder, intet eller kun ringe udslag fremkommer for tilført fosforsyre.

Gennem de sidste 50 år har agrikulturkemikerne søgt efter kemiske metoder, der kunne karakterisere de forskellige former af jordfosfater og taksere jordens »fosforsyretræng«. Skønt der er gjort fremskridt, må man erkende, at der ikke hidtil er fremkommet nogen metode, der er i stand til med sikkerhed at give svar på de forskellige afgrøders krav til fosforsyre. Som kriterium for en laboratoriemetodes anvendelighed for praksis har vi indtil i dag kun dens sammenligning med markforsøgene, og viser der sig her en tydelig sammenhæng mellem markforsøgets og laboratoriets resultater, må man være berettiget til at hævde metoden som nyttig ved vejledningen i spørgsmålet om gødningsanvendelsen, og så længe man ikke er trængt mere ind i og har dybere indsigt i jordens fosforsyrekemi, er man nødt til at arbejde empirisk med spørgsmålet. De metoder, der verden over

benyttes ved fosforsyrebestemmelsen, har derfor også alle det tilfælles, at de er empiriske. De kemiske metoder, der nu anvendes til vurdering af fosforsyrestatusen i jord omfatter mange forskellige typer af ekstraktionsmidler, således rent eller kulsyreholdigt vand, fortyndede uorganiske eller organiske syrer, fortyndede alkaliske opløsninger, neutrale eller sure stærkt pufrede saltopløsninger. Specielt skal nævnes en metode, udarbejdet på Det danske Hedeselskabs Laboratorium (1), ved hvilken jordfosforsyren bringes i opløsning ved hjælp af en kationbytter.

Ud fra den rimelige antagelse, at fosforsyren, før den er tilgængelig for planterødderne, først må være tilstede i opløst tilstand i jordvædsken, ville, ud fra et teoretisk synspunkt, vand alene eller i ligevægt med et kendt partialtryk af  $\text{CO}_2$  være et ideelt ekstraktionsmiddel for bestemmelsen af den »tilgængelige« fosforsyre i jord. Vand alene opløser selv ved et meget stort vædske:jord forhold for lidt til en tilstrækkelig god vurdering af mængden af let opløselige fosforsyreforbindelser i jord, og i de fleste danske jorder er fosforsyreindholdet i vandige ekstrakter så lille, at det ikke lader sig måle med tilstrækkelig nøjagtighed, selv på de mest følsomme fotokolorimetre, medmindre ekstrakterne koncentrerer. Endvidere er det meget vanskeligt, hvis ikke umuligt, uden hjælp af stærke iltningmidler at opnå klare og farveløse ekstrakter fra stærkt humusholdige jorder.  $\text{CO}_2$ -holdigt vand er anvendt af *Hibbard* (2) og *Ensminger* og medarbejdere (3), af sidstnævnte overfor kalkholdig jord. Ved at boble  $\text{CO}_2$  gennem en vandig opslemning af en kalkholdig jord, vil der indstille sig en ligevægt mellem  $\text{CO}_2$ -partialtrykket, pH og  $\text{Ca}^{++}$  konc, og heraf vides de to sidstnævnte begge at øve indflydelse på fosforsyreopløseligheden.

Af metoder, ved hvilke der anvendes fortyndede uorganiske syrer som ekstraktionsmiddel, skal nævnes en foreslået af *Troug* (4), hvor jorden bliver ekstraheret med 0,002 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (denne metode blev tidligere meget anvendt i U.S.A.), samt de her i landet anvendte salpetersyre- og svovlsyremetoder (5) (6).

$\text{HNO}_3$  og  $\text{HCl}$  opløser i ækvivalente concentrationer den samme mængde fosforsyre i de fleste jorder, medens  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oftest opløser noget mere i kalkholdig jord. Anderledes stiller sagen sig, når der som ekstraktionsmidler anvendes organiske

syrer. Anvendt i ækvivalente mængder eller ved samme pH-værdi er deres »evne« til at opløse jordfosfaterne meget forskellig, og for nogles vedkommende meget større end de uorganiske syrer. Grunden hertil må søges i deres tilbøjelighed til at danne komplekser eller tungtopløselige forbindelser med bi- og trivalente kationer, som i stor udstrækning behersker opløseligheden af jordfosfaterne.

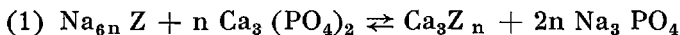
Citronsyrens og citraternes store evne til at opløse jord- og råfosfater kan føres tilbage til deres tilbøjelighed til kompleksdannelse med trivalente kationer, medens f. eks. oxalsyre fælder  $\text{Ca}^{++}$  som det tungtopløselige calciumoxalat. Nogle forskere, *Burd* og *Muphy* (7) o. a., hævder ganske vist, at en fortyndet opløsning af citronsyre ikke opløser jordfosfaterne, men at citratjonen fortrænger fosfationen fra det »adsorberende jordkompleks«; om der virkelig skulle være tale om en sådan anionbytning ved behandling af jord med en kompleksdannende syre, er imidlertid et spørgsmål, som endnu ikke er afklaret.

Neutrale saltopløsninger, såsom klorider, nitrater og sulfater af Na, K, Mg og Ca, formindsker fosforsyreopløseligheden i mange jorder, hermed menes, at jordfosfaterne er mindre opløselige i disse opløsninger end i destilleret vand. Alle de nævnte salte følger den lysotropiske serie med hensyn til fosfatopløseligheden. Depressionen af opløseligheden er i følgende orden Na, K, Mg, Ca (1), (8).

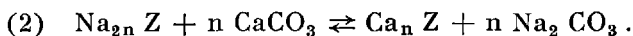
Alkaliske saltopløsninger, såsom  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  og NaOH, opløser derimod meget store mængder af jordfosfaterne, både fra sure og basiske jorder. Dette kan skyldes hydrolyse af tungtopløselige fosfater af jern, aluminium, calcium og magnesium, men der er forskere, som mener, at den største del af fosforsyren er bragt i opløsning ved direkte anionbytning mellem  $\text{PO}_4^{---}$  og  $\text{OH}^-$  eller  $\text{CO}_3^{--}$ . En alvorlig indvending mod brugen af alkaliske ekstraktionsmidler kommer fra det faktum, at sådanne midler uden undtagelse giver stærkt farvede ekstrakter på grund af de store mængder organisk stof, som går i opløsning. Dette må fjernes før en kolorimetrisk bestemmelse af det opløste uorganiske fosfor, og destruering af det opløste organiske stof, som undertiden foretages, kan frigøre kendelige mængder organisk P (*Pierre and Parker* (9)). Den samme indvending som ovenfor

nævnt kan rejses mod den af *Møller og Mogensen* (11) udarbejdede metode til bestemmelse af den »mobiliserbare« fosforsyre i jordbunden, en metode, hvorved der ikke skulle ske noget indgreb i jordens kolloidkemiske forhold.

Det teoretiske princip i denne metode er, at der i en vandig jordopslemning, som behandles med natriumzeolith, foregår en kemisk proces mellem de i jorden værende tungtopløselige calciumfosfater og ionbytteren, der kan skitseres på følgende måde:



Anvendes et tilstrækkelig stort overskud af natriumpermutit i forhold til jord, bliver processen tvunget mod højre. Nu er det jo ikke blot calciumfosfaterne, der reagerer med permutiten, men også de calciumioner og andre ioner, der findes i ombyttelig tilstand på jordkolloiderne eller som humater, og når de polyvalente ioner fjernes, er det en kendt sag, at humusstofferne dispergeres, og vi får stærkt farvede ekstrakter; alene af den grund er det et spørgsmål, om der ikke sker et lige så kraftigt indgreb i jordens kolloidkemiske forhold som ved en svag syrebehandling. Endnu et forhold skal nævnes i omtalen af zeolithmetoden, nemlig dette, at man på Statens Planteavls-Laboratorium, ved at arbejde med »Nylit«, fremstillet i overensstemmelse med Hedeselskabets opskrift, fandt, at pH i jordekstrakterne fra calciumkarbonatholdige jorder efter rystningen kunne antage ret høje værdier (mellem 10 og 11); dette skyldes, at permutiten foruden at reagere med  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  efter (1) også vil reagere med calciumkarbonat efter følgende skema.



Bortset fra, at permutiten fjerner de di- og trivalente kationer fra opløsningen, er den i sit væsen meget lig de alkaliske fosforsyrebestemmelsesmetoder, når det drejer sig om analysering af kalkholdig jord.

I de senere år har metoder, ved hvilke der som opløsningsmiddel anvendes stærkt pufrede systemer af simple organiske syrer, vundet stor udbredelse i rutineundersøgelserne ved jordbundslaboratorier verden over.

Natriumacetatopløsning indstillet til pH 4,8 (10) eller pH 5 (11) anvendes i stor udstrækning i England, Irland og U.S.A., og calciumlaktatopløsninger ved pH 3,7, som foreslået af *Egnér* og medarbejdere (12), anvendes i Sverige, og har desuden vundet nogen udbredelse i Vesteuropa, især i Tyskland.

Når interessen i de senere år har samlet sig om disse pufrede systemer og især om sure acetatopløsninger, er det ud fra den opfattelse, at disse ikke angriber den ved sesquioxyderne bundne fosforsyre og ikke er effektive ved en eventuel anionbytning. Den mængde fosforsyre, der går i opløsning ved behandling med f. eks. en fortyndet eddikesyre eller en sur acetatopløsning, vil derfor først og fremmest stamme fra i jorden forekommende calciumfosfater, og det er netop disse fosfater, man tænker sig som leverandører til planternes forsyning med fosfor. Endnu en fordel ved en sådan pufferopløsning fremfor en fortyndet mineralsyre er, at dens opløsende evne forbliver relativt uændret, selv ved en forlænget kontakttid med jord indeholdende en moderat mængde  $\text{CaCO}_3$ , og på grund af opløsningens svagt sure karakter og indhold af metalioner, giver den klare ekstrakter, som er fri eller næsten fri for organisk stof.

Som foran nævnt er der i de senere år en tendens til at anvende svage organiske syrer i fosforanalysen, men ved at studere de analysemetoder, der verden over anvendes af de forskellige jordbundslaboratorier, får man et stærkt indtryk af den uhyre variation, der er i valget af ekstraktionsmiddel og jord: vædskeforholdet, selv indenfor snævre geografiske områder.

I tabel 1 er anført, hvilke ekstraktionsmidler og hvilke jord: opløsnings-forhold, der anvendes ved 51 rutinelaboratorier i U.S.A. (13).

På Statens Planteavls-Laboratorium er der i årene 1951—52 udført en del undersøgelser over jordfosforsyrens opløselighed i forskellige pufferopløsninger, og i det følgende skal meddeles resultatet for nogle undersøgelser, hvor der som ekstraktionsmiddel er anvendt ækvimolære blandinger af eddikesyre og natriumacetat.

Fremgangsmåden ved ekstraktionen var følgende: Den afvejede, lufttørrede og sigtede jordmængde overførtes i en 300 ml konisk kolbe, der lukket med gummiprop blev rystet på et

Tabel 1. Ekstraktionsmidler og jord:opløsningsforhold, anvendte ved 51 rutinelaboratorier i U.S.A.

Nordlige stater			Sydlige stater		
stat	ekstraktions- middel	jord: vædske	stat	ekstraktionsmiddel	jord: vædske
Mich.	0.18 n HCl	1:4	Ark.	NaAc Molb.	1:4
Ohio	NH <sub>4</sub> F+HCl	1:10	Fla. 1	NaAc Bray CO <sub>2</sub>	
Ind.	Thornton	1:4	Fl 1.2	H <sub>2</sub> O	1:10
Ill.	Bray No 2	1:7	Ga.	HCl Molb.	1:5,1:10
Wis.	0.3 n HCl	3:7	Ky.	0.15 n H, SO <sub>4</sub>	1:2
Minn.	Thornton	1:4	La.	Truog	1:14
Iowa	Bray No 1	1:7	Miss.	0.1 n HCl, Na NO <sub>3</sub>	1:2
Mo.	Bray » 2	1:7	N. C.	0.05 n HCl, 0.25 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2
Kansas	CO <sub>2</sub> + Bray No 2	1:10	Okla.	0.1n HAC eller 0.02 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:40
Neb.	Neb. buffer	2:3	S. C.	HCl Molb.	1:10
S. Dak.	Bray		Tenn	NaCl O <sub>4</sub>	1:2
			Tex	HCl, NaAc	1:5
			Va.	NaAc	1:25
Vestlige stater			Nordøstlige stater		
Osl.	Several	Several	Maine	NaAc (pH 3.0)	1:2
Mont.	CO <sub>2</sub>	1:10	N.H.	Morgan	1:2
Utah	CO <sub>2</sub>	1:5	Vt.	Morgan	1:2
Wash.	Several	1:10, 1:5	Mass.	Morgan	1:5
Co <sub>2</sub>	Several	Several	R. I.	Thornton	1:4
N. Mex.	CO <sub>2</sub>	1:5	Conn	Morgan	1:2
Idaho	CO <sub>2</sub>	1:10	N. Y.	Morgan	1:5
Nev.	Morgan		Pa.	0.2 n NaAc	1:5
Calif.	H <sub>2</sub> O	1:10	Md.	Morgan	1:2
Ariz.	CO <sub>2</sub>	1:5	Del	Hester	
Wyo	Spurway		W.Va.	HCl	
Hawaii	0.3 M HCl		N. Y. 1	Dialysis	1:15
Alaska	Morgan	1:4	N. Y. 2	Dahlberg	1:3
			N. Y. 3	Morgan	1:2

roterende rysteapparat. Efter rystningen filtreredes ekstraktionsvædsken gennem filter (Munktell nr. 00) og 10 à 20 ml af filtratet udtoges for fosforsyrebestemmelse. Denne blev foretaget ved benyttelse af *Truog & Meyers* modifikation af *Denigés* metode, og den blå molybdænfarve blev målt med et på Statens Planteavlslaboratorium konstrueret fotokolorimeter.

Af hver pufferopløsning blev fremstillet en række standardopløsninger med kendt indhold af fosfat, og ved måling af disse

fås sammenhængen mellem instrumentets viserudslag og opløsningernes fosforsyreindhold. De sammenhørende værdier afbildes grafisk, og ud fra den tegnede kurve kan en ukendt opløsningsfosfatindhold findes, når galvanometerudslaget aflæses.

Som ved tidligere arbejder vedrørende studiet af jordens fosforsyreindhold på Statens Planteavls-Laboratorium, Lyngby, (*Bondorff* og *Bondorff & Steenbjerg*), (6) og (5), har de variable størrelser ved de i denne artikel omtalte undersøgelser været: I: reaktionstiden (rystetiden), II: forholdet mellem jordmængden og ekstraktionsmidlets mængde, samt III: sidstnævntes koncentration. Undersøgelserne er foretaget ved alm. stuetemperatur, d. v. s.  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

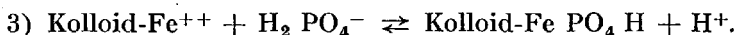
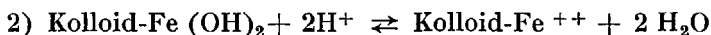
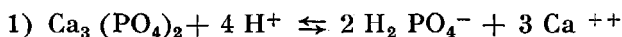
### I. Reaktionstiden.

Jordens fosforsyreforbindelser er relativt langsomt opløselige, og til opnåelse af ligevægt mellem jord og opløsningsmiddel kræves ofte så lang indvirkningstid, at man i rutineanalysen af praktiske hensyn ikke vil afvente ligevægtstilstandens indtræden. Ofte indskrænkes rystetiden til 1 time eller mindre. I litteraturen træffer man kun få undersøgelser over rystetidens indflydelse på fosforsyrens opløsningshastighed. *Hibbard* (2) undersøgte jordfosforsyrens opløselighed i eddikesyre (80 g jord blev rystet med vand og 0,1 n HAc i et sådant blandingsforhold og i sådanne mængder, at slutaciditeten var  $\text{pH} = 4$  og volumet 400 ml) og fandt, at med stigende rystetid skete der for flere jorders vedkommende en depression i fosforsyreopløseligheden.

*Bondorff & Steenbjergs* (5) undersøgelser over fosforsyreopløselighedens tidsmæssige forløb, når der som ekstraktionsmiddel anvendtes  $\text{HNO}_3$  i en sådan concentration, at slutaciditeten var  $\text{pH} = 2,50$  (salpetersyremetoden), gav som resultat, at den opløste fosforsyremængde som funktion af rystetiden på tilfredsstillende

måde kunne beskrives ved følgende ligning: 
$$Y = \frac{A^2 k t}{1 + A k t}$$
 hvor A og k er konstanter, karakteristiske for den pågældende jord. Da den funktion, der fremstilles ved ovenstående ligning er monotont voksende, gælder den næppe generelt, da flere i litteraturen beskrevne undersøgelser tyder på, at tidskurverne har et indre maksimumspunkt. Med 1 pct. eddikesyre som opløsningsmiddel

anvendt i forholdet vædske/jord 10/1, fandt *Jonat Lemmermann & Rauterberg* (14), at den opløste fosforsyremængde som funktion af rystetiden har et maksimum i det indre af tidsintervallet, og til et lignende resultat kommer *Dorph-Petersen* (15), der anvender fortyndet HCl som ekstraktionsmiddel. Som forklaring på disse iagttagelser angives følgende: i jordslemningerne foregår under rystningen to modsat rettede processer, dels en opløsningsproces og dels en fastlægningsproces, der for nogle jorders vedkommende forløber langsommere end opløsningsprocessen. Fastlægningen antages at ske ved udfældning af den opløste fosforsyre som jern eller aluminiumsfosfater af vekslende sammensætning. Processen kan f. eks. skematisk angives ved følgende 3 reaktionsskemaer:



Her må 2 anses for at være en langsom proces i forhold til 1 og 3 og derfor være den hastighedsbestemmende.

I de ovenfor refererede undersøgelser anvendtes som ekstraktionsmidler upufrede stærke eller svage syrer; herved kan ikke undgås, at syrernes fosfatopløsende evne ved indvirkning på baserig jord svækkes efterhånden som syrerne neutraliseres. Disse syrer opløser derfor i begyndelsen af indvirkningstiden fosforsyreforbindelser, der ikke eller kun uhyre langsomt ville gå i opløsning ved den pH-værdi, der ved disse metoder anføres som slutaciditeter. Disse bestemmes som regel ved interpolation. Den i begyndelsen af rystetiden opløste fosforsyre, kan, når pH i opløsningsmidlet stiger, igen udfældes, og derved bidrage til, at opløsningskurven får et maksimumpunkt, men da udfældningsbetingelserne her er ganske forskellige fra dem, der hersker ude i naturen, vil man utvivlsomt, ved at anvende ovenfor beskrevne fremgangsmåde, få fosforsyre i opløsning stammende fra forbindelser, der ikke ville opløses i et ekstraktionsmiddel, hvis surhedsgrad holdes konstant i indvirkningstiden.

Med natriumacetatstødpudeopløsningen er der på Statens Planteavlslaboratorium udført en del undersøgelser over rystetidens indvirkning på den opløste fosforsyremængde. Under-



søgelsen omfatter et halvt hundrede danske jorder af vidt forskellige typer. Jord:vædske-forholdet var ved disse undersøgelser 1/10, idet 5 g jord blev rystet med 50 ml opløsningsmiddel på et wagnersk rysteapparat. Stødpudeopløsningen med hvilke forsøgene blev udført var følgende: 1n, 1n, eddikesyre — natriumacetat (1n, 1n, HAc-NaAc) (0,5n, 0,5n HAc-NaAc) og (0,2n, 0,2n HAc-NaAc). Rystetiden var henholdsvis 1, 2, 4, 6 og 8 timer. Forøget rystetid udover 8 timer (indtil 24 timer) er foretaget med en del af jordprøverne, men har i intet tilfælde bragt mere fosforsyre i opløsning end ved rystning i 8 timer. For enkelte prøvers vedkommende syntes den opløste fosforsyremængde at have tendens til at aftage, når rystetiden forlængedes ud over et vist punkt, et forhold der ifølge det foranstående heller ikke er ukendt, når andre opløsningsmidler har været bragt i anvendelse.

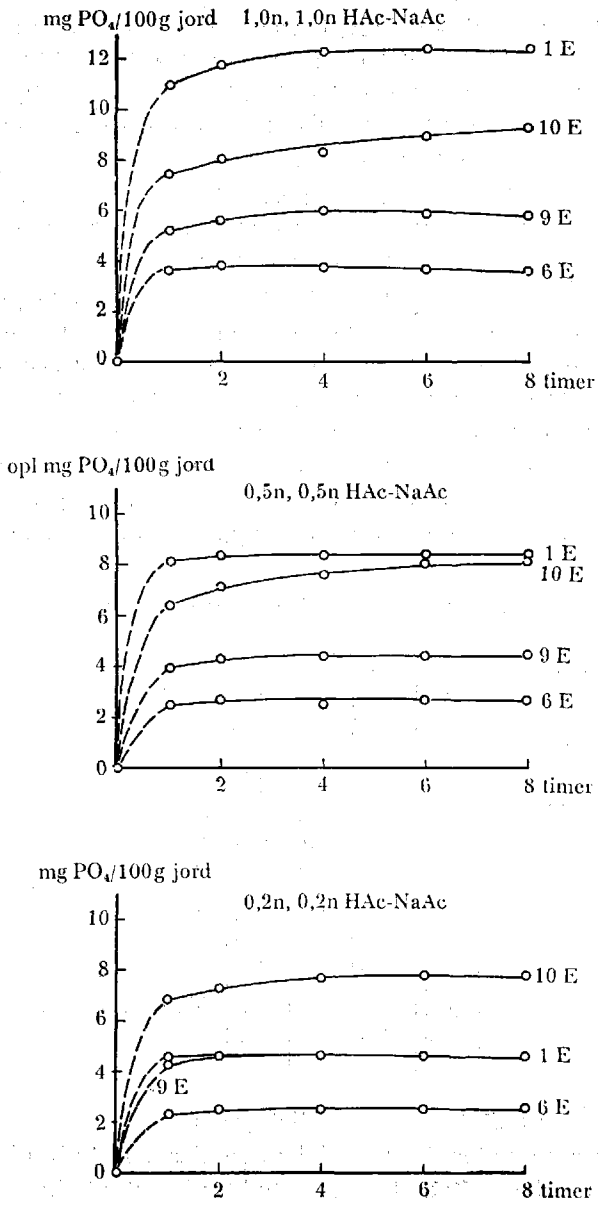
I tabel 2 er opført resultaterne fra rystetidsundersøgelserne med ovenfor nævnte ekstraktionsmidler. De fire jorder der er medtaget er et repræsentativt udpluk af de undersøgte jorder.

Tabel 2. mg  $PO_4$  /100 g jord i opløsning.

Jord nr.	Jordart	Rystetid timer					Ekstraktionsmiddel
		1	2	4	6	8	
1 E	let, meget kalkholdig lermuld . . . . .	11.03	11.68	12.37	12.48	12.40	1n, 1n, HAc-NaAc
6 E	humusholdig sandj. . . . .	3.70	3.70	3.80	3.71	3.70	
9 E	svær lerjord . . . . .	5.80	5.60	6.00	5.80	5.95	
10 E	lermudl. . . . .	7.50	8.00	8.30	9.00	9.30	
1 E		8.17	8.40	8.87	8.47	8.45	0.5n, 0.5n HAc-NaAc
6 E		2.45	2.70	2.50	2.75	2.75	
9 E		3.95	4.30	4.40	4.45	4.45	
10 E		6.45	7.15	7.60	8.20	8.30	
1 E		4.60	4.60	4.65	4.60	4.60	0.2, 0.2n HAc-NaAc
6 E		2.30	2.55	2.55	2.60	2.60	
9 E		4.40	4.50	4.60	4.60	4.60	
10 E		6.90	7.30	7.70	7.85	7.80	

I figur 1 er resultaterne fremstillet grafisk.

Når der som opløsningsmiddel anvendes en stødpudeblanding med så stor kapacitet, at pH kan holdes konstant eller næsten konstant gennem hele reaktionstiden, vil opløsningskurverne være karakteriseret ved et meget stejlt forløb i den første del af

Fig. 1. mg  $\text{PO}_4$ /100 g jord i opløsning.

indvirkningstiden og derefter forløbe  $\neq$  tidsaksen eller kun stige svagt indtil et maksimum, hvorefter de enten holder sig konstant eller falder lidt. Ved vore undersøgelser fandtes, at der indenfor den første time opløstes mere end 80 pct., og indenfor fire timer mere end 90 pct. af den mængde fosforsyre, der går i opløsning ved 8 timers rystetid. Ved at inddele jorderne i lerjord, sandjord og humusjord fandtes, at maksimumsværdien opnås hurtigere for sand- og humusjorder end for lerjorder, og hurtigere for sure end for kalkede jorder.

Et spørgsmål af interesse er, om den fosforsyreligevægt, der indstiller sig mellem jord og opløsningsmiddel, forløber hurtigere eller langsommere, når jord:vædske-forholdet ændres. Da det ved tidligere undersøgelser udført på Statens Planteavls-Laboratorium — ganske vist med andre ekstraktionsmidler og fra undersøgelser, der omtales nærmere senere hen — har vist sig, at den opløste mængde fosforsyre ved konstant vædskerumfang langt fra er proportional med den indvejede jordmængde, vil man forvente, at ligevægten (eller maksimet) hurtigere vil opnås, jo større jord:vædske-forholdet er. Dette viser sig også at være tilfældet. Som eksempel herpå skal anføres nogle af resultaterne fra et rystetidsforsøg, hvor 25 g jord er rystet med 50 ml 1n, 1n, HAc - NaAc i henholdsvis  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 og 4 timer.

Tabel 3. mg  $PO_4/L$ .

Rystetid, timer	Jord nr.									
	1 E	2 E	3 E	4 E	5 E	6 E	7 E	8 E	9 E	10 E
$\frac{1}{2}$ .....	15.6	9.5	29.0	11.8	18.9	4.5	16.1	6.9	9.1	16.3
1.....	15.2	9.3	28.0	11.4	18.8	4.6	16.4	6.4	9.1	16.4
2.....	14.2	9.0	28.0	11.4	18.2	4.8	16.6	6.4	9.2	16.5
4.....	14.0	8.8	28.1	11.4	18.4	4.8	16.7	6.4	9.1	16.5

Af tabel 3 fremgår, at den maksimale opløste fosforsyremængde allerede opnås efter en halv times rystning. For 1 E og 2 E's vedkommende falder den opløste fosforsyremængde med stigende rystetid, et tegn på, at der i suspensionen foregår to modsatte rettede processer, dels en opløsningsproces og dels en fastlægningsproces (udfældning eller adsorption).

Da der ved 4 timers rystetid som foran nævnt opløses 90 pct. eller mere af den mængde fosforsyre som går i opløsning ved 8 timers rystetid, er der ved de følgende undersøgelser valgt rystetiden 4 timer, hvilket også rent arbejdsmæssig havde den fordel, at analyserne kunne påbegyndes og afsluttes i løbet af en normal arbejdsdag.

## II. Forholdet mellem jordmængden og ekstraktionsmidlet.

I litteraturen finder man eksempler på, at den mængde fosforsyre, der går i opløsning fra en jord ved syreekstraktion, i høj grad er afhængig af forholdet mellem den faste og den flydende fases mængde (*Russell & Priscott* (16), *Bondorff & Steenbjerg* (5), *Bondorff* (17) m. fl.).

Benyttes svage syrer som ekstraktionsmiddel gælder alment, at den mængde fosforsyre, der går i opløsning, ikke vokser proportionalt med den indvejede jordmængde. Fordobles f. eks. jordmængden ved konstant holdt vædskerumfang, går altid mindre end den dobbelte mængde fosforsyre i opløsning. På samme måde som opløsningshastigheden er fosforsyreopløseligheden ved varierende jord:vædske-forhold bestemt som resultat af 2 modsat rettede kræfter: Den anvendte syres opløselighedsevne og jordkolloidernes udfældende eller absorberende evne. Med  $\text{HNO}_3$  som opløsningsmiddel fandt *Bondorff & Steenbjerg* (5), at fosforsyrens opløselighed som funktion af den anvendte jordmængde på tilfredsstillende måde kunne gengives ved en ligning af formen

$$y = k_2x + k_3 \times y^n$$

hvor  $x$  er mængden af adsorbens,  $y$  den opløste fosforsyremængde og  $k_2$ ,  $k_3$  og  $n$  er konstanter. Med 0,2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  som ekstraktionsmiddel fandt *Bondorff*, at følgende ligning på tilfredsstillende måde kunne beskrive forholdet:

$$Y = kz - \frac{dkz^2}{e - kz}$$

Her er  $Y$  mængden af fosforsyre i opløsning,  $z$  den anvendte jordmængde (opløsningsmidlets mængde er holdt konstant),  $k$ ,  $d$  og  $e$  er konstanter.

De samme jorder, med hvilke de foran omtalte rystetidsundersøgelser fandt sted, er indgået i en forsøgsserie, hvor fosforsyreopløseligheden som funktion af den indvejede jordmængde blev undersøgt. Varierende jordmængder blev rystet 4 timer med 50 ml HAC-NaAc, stødpudeblanding i de tre forskellige foran nævnte koncentrationer. I tabel 4 er opført nogle af resultaterne fra disse undersøgelser, idet der dog for overskuelighedens skyld kun er medtaget 7 typiske jorder.

For 4 af jordernes vedkommende er resultatet grafisk fremstillet i figur 2.

Tabel 4. Opløst fosforsyre, mg  $PO_4/l$  som funktion af jordmængden.

HAc-NaAc conc.	Jord nr.	g jord							Jordtype	
		2.5 g	5 g	7.5 g	10 g	12.5 g	15 g	20 g		
1n, 1n	1 E	8.11	11.19	13.00	13.61	14.30	14.61	—	let, meget kalkh. lerm.	
	2 E	4.10	6.00	7.19	8.02	8.49	8.90	9.50	let lermuld	
	4 E	4.60	6.51	8.22	9.10	10.10	11.06	11.50	svær lermuld	
	5 E	7.29	10.61	13.20	14.60	16.48	17.90	18.72	lermuld	
	6 E	3.01	3.68	4.01	4.37	4.80	4.80	4.80	humushold. let sandj.	
	8 E	3.90	5.85	5.80	6.10	6.23	6.30	6.30	humushold. sandjord	
	9 E	4.20	5.70	7.02	7.81	8.52	8.80	9.61	meget svær lerjord	
	0.5n, 0.5n	1 E	6.70	8.40	9.12	9.40	9.41	9.40	—	
		2 E	4.65	5.05	5.85	6.20	6.80	6.40	6.70	
4 E		4.60	6.10	7.35	8.10	8.40	8.65	8.80		
5 E		8.80	10.50	11.70	12.40	13.01	13.25	14.35		
6 E		2.81	2.52	2.50	2.50	2.35	2.32	2.20		
8 E		3.70	3.85	3.95	4.00	4.05	3.95	4.00		
9 E		3.25	4.30	4.90	5.50	5.65	5.90	6.05		
0.2n, 0.2n		1 E	4.60	4.85	3.95	3.35	2.90	2.75	—	
		2 E	3.30	3.90	4.00	4.25	4.02	3.85	3.66	
	4 E	4.52	5.15	5.76	6.65	6.70	6.90	6.80		
	5 E	6.01	7.80	9.02	10.08	10.00	10.00	9.90		
	6 E	2.50	2.55	2.15	2.20	2.15	2.10	1.95		
	8 E	4.21	4.28	4.44	4.65	4.26	4.20	3.94		
	9 E	3.50	4.49	4.95	5.16	5.40	5.72	5.60		

Det fremgår både af tabel 4 og figur 2, at den opløste fosforsyremængde, udtrykt i mg  $PO_4/l$ , i intet tilfælde vokser ligefremt proportionalt med den indvejede jordmængde. Den opløste fosforsyremængde som funktion af den indvejede jordmængde forløber altid efter krumme kurver, der afhængigt af jordens art hurtigere

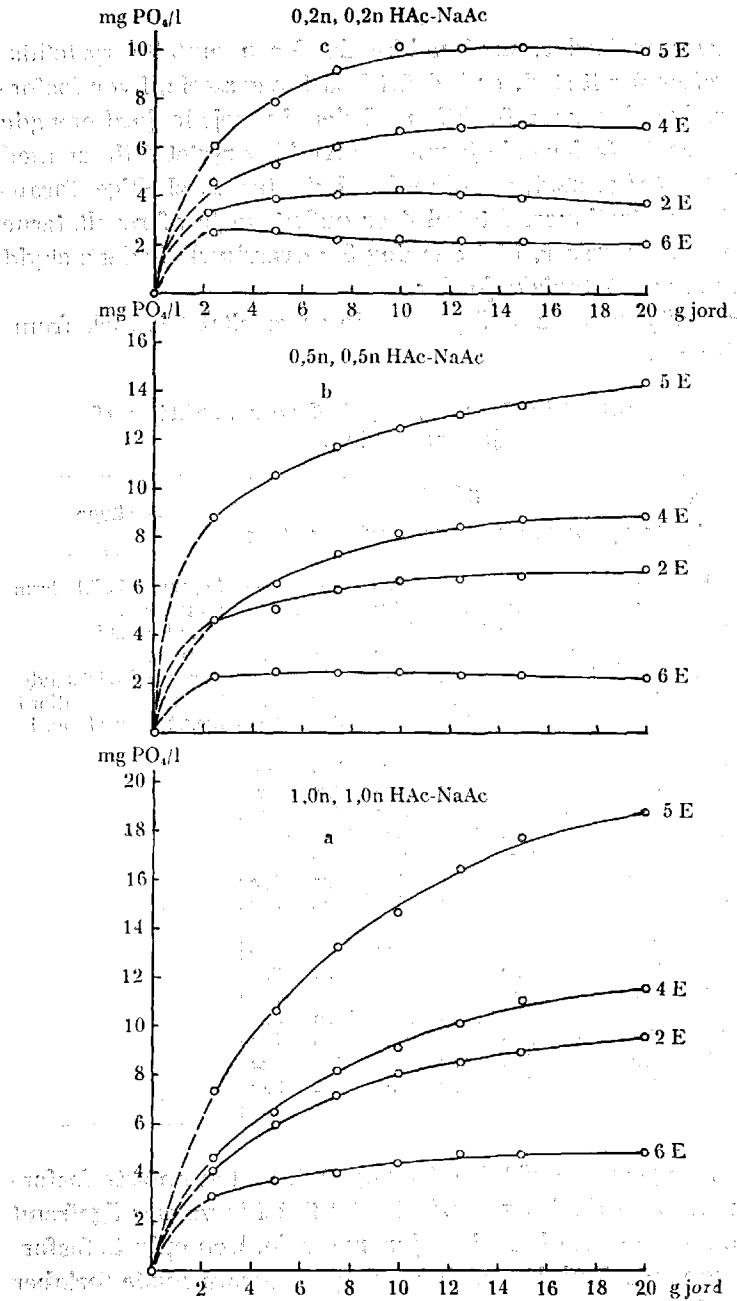


Fig. 2. Oplost fosforsyre, mg PO<sub>4</sub>/l, som funktion af jordmængden.

eller langsommere vil nærme sig et maksimum og derefter enten forløbe parallelt med absdiseaksen eller aftage. Det sidstnævnte vil altid finde sted, når det drejer sig om så kalkrige jorder, at ekstraktionsmidlets pufferkapacitet ikke er tilstrækkelig til at fastholde pH-værdien. Et eksempel herpå findes i tabel 4 sidste afsnit jord nr. 1 E. pH målt i filtratet for indvejet 2,5 g jord var 4,8, medens filtratet på indvejet 15 g jord udviste reaktionstallet 5,8. I overensstemmelse hermed er der opløst mere fosforsyre fra 2,5 g jord end ved 15 g (jord 1 E var så kalkrig, at der i filtraterne fra indvejet 20 g jord udfældedes  $\text{CaSO}_4$  ved tilsætning af ammoniummolybdat — svovlsyren, som brugtes ved den kolorimetriske fosforsyrebestemmelse).

Men også uden væsentlig ændring i opløsningsmidlets pH-værdi kan opløsningskurverne falde med stigende jordmængder. Et eksempel herpå er jord nr. 2 E figur 2 c. pH var 4,7 i alle filtraterne, men desuagtet udviser opløselighedskurven et tydeligt fald mod højre endepunkt.

Et nærmere studium af opløselighedskurverne viste, at jo mere fortyndet opløsninger blev, desto nærmere rykkede maksimumspunktet ind mod ordinataksen. Betragtes f. eks. kurverne for jord 5 E, ses at medens maksimumsværdien endnu ikke er nået, når 20 g jord rystes med 50 ml opløsningsmiddel af koncentrationerne 1,0 n, 1,0 n og 0,5 n, 0,5 n HAc-NaAc, opnås maksimumsværdien allerede for 10 g jord, når opløsningsmidlet er 0,2n, 0,2n HAc-NaAc. For jord nr. 6 E's vedkommende opnås ved denne koncentration maksimalværdien allerede i omegnen af 5 g jord. Jord nr. 6 er en humusrig sandjord. For sådanne jorder samt for humusjorder viste undersøgelserne, at maksimumspunktet vil ligge nær ordinataksen, og fra dette punkt vil kurven enten forløbe parallelt med absdiseaksen eller falde ganske svagt. Som man vil se af figur 1 har rystetidskurven for jord nr. 6 også disse egenskaber.

Ved tilsvarende undersøgelser med varierende jord:vædskeforhold, men med 0,2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  som ekstraktionsmiddel, fandt Bondorff (17), at jorder med stor absorptionskapacitet ofte var dem med et højt humusindhold, men antyder, at de samtidig var ret jernholdige, og at det snarere var denne omstændighed, der lå bag den store absorptionskapacitet. I egne undersøgelser ind-

gik der humusholdige jorder, blandt andre de i tabel 4 nævnte 6 E og 8 E, der ikke er jernholdige, og som begge udviser de samme karaktertræk: hurtig ligevægtsindstilling mellem jord og opløsningsmiddel, samt en maksimumsværdi, der opnås ved et relativt lille jord:vædske-forhold. Disse egenskaber, som man i almindelighed finder hos de humusholdige jorder, tyder på, at humusindholdet er af betydning for fosforsyrens fastlægnings i jorden, selv om man ikke må være blind for, at man ved disse undersøgelser, hvor jorden behandles med en svag syre, udsætter den for andre betingelser end de, der hersker ude i naturen.

Humusstofferne har amfoter karakter, og vil ved behandling med den svage syre blive ladet positive, og derfor være istand til at fastlægge fosfationerne stærkt, men det er et spørgsmål, om ikke det samme kan finde sted ude i naturen. Det kan ihvertfald tænkes, at den kulsyreudskillelse, der er sammenknyttet med næringsstoffoptagelsen, lokalt kan sænke pH fra den almindelig herskende værdi til et sted mellem 4 og 5; herved skabes mulighed for en omladning af humuskolloiderne og en midlertidig fastlægnings af fosfat.

Sammenhængen mellem den pr. g jord opløste fosforsyremængde  $V$  og den — ved konstant rumfang  $0,2n \text{ H}_2\text{SO}_4$  — indvejede jordmængde  $z$  kan på tilfredsstillende måde udtrykkes explicit ved følgende formel:

$$(1) \quad V = \frac{a}{b+z} + c \quad \text{Bondorff (17)}$$

De i formlen indgående konstanter  $a$ ,  $b$  og  $c$  kan — når der er overskydende observationer — beregnes på den af *Th. R. Running* (18) angivne måde.

Ligning (1) er forsøgt anvendt på de foreliggende data fra egne forsøg, og resultaterne er for de 7 i tabel 4 medtagne jorder opført i tabel 5.

Tabel 5 viser, at der er god overensstemmelse mellem de eksperimentelt fundne og de ved formel (1) beregnede værdier, men om det er tilladeligt, udfra denne rent empirisk opstillede formel at foretage extrapolationer, er et spørgsmål, som endnu ikke har fundet sin besvarelse.



Tabel 5. Opløst mg PO<sub>4</sub> pr. 100 g jord.

HAc-NaAc konc.	Jord nr.	f=fundet b=beregn.	Indvejet g jord							
			2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	20.0	
1.0n, 1.0n	1 E	f	16.2	11.2	8.7	6.8	5.7	4.9	—	
		b	16.2	11.2	8.6	6.9	5.8	5.0	—	
	2 E	f	8.2	6.0	4.8	4.0	3.7	3.0	2.4	
		b	8.2	6.0	4.8	4.0	3.5	3.1	2.5	
	4 E	f	9.2	6.5	5.5	4.6	4.0	3.7	2.9	
		b	9.2	6.8	5.0	4.4	3.9	3.6	3.2	
	5 E	f	14.6	10.6	8.8	7.3	6.6	6.0	4.7	
		b	14.6	10.7	8.7	7.4	6.6	6.0	5.2	
	6 E	f	6.0	3.7	2.7	2.2	1.9	1.6	1.2	
		b	6.0	3.7	2.7	2.2	1.9	1.6	1.3	
	8 E	f	7.8	5.3	3.9	3.1	2.5	2.1	1.6	
		b	7.8	5.3	4.0	3.1	2.5	2.1	1.6	
	9 E	f	8.4	5.7	4.7	3.9	3.4	2.9	2.4	
		b	8.4	6.0	4.7	3.9	3.4	3.0	2.4	
	0.5n, 0.5n	1 E	f	13.4	8.4	6.1	4.7	3.8	3.1	—
			b	13.4	8.5	6.1	4.7	3.8	3.1	—
		2 E	f	9.2	5.1	3.9	3.1	2.5	2.1	1.7
			b	9.2	5.5	4.0	3.1	2.5	2.1	1.7
4 E		f	9.2	6.1	4.9	4.0	3.4	2.9	2.2	
		b	9.2	6.4	4.9	4.0	3.3	2.9	2.5	
5 E		f	17.6	9.5	7.8	6.2	5.2	4.4	3.6	
		b	17.6	9.5	7.4	6.2	5.2	4.5	3.6	
6 E		f	4.6	2.5	1.7	1.3	1.0	0.8	0.6	
		b	4.6	2.5	1.7	1.2	1.0	0.8	0.6	
8 E		f	7.4	3.9	2.7	2.0	1.6	1.3	1.0	
		b	7.4	3.9	2.6	2.0	1.6	1.3	1.0	
9 E		f	6.5	4.3	3.3	2.8	2.3	2.0	1.5	
		b	6.5	4.3	3.3	2.7	2.3	2.0	1.6	
0.2n, 0.2n		1 E	f	9.2	4.9	2.6	1.7	1.2	0.9	—
			b	9.2	4.9	2.7	1.8	1.3	0.9	—
		2 E	f	6.6	3.9	2.7	2.1	1.6	1.3	0.9
			b	6.6	4.0	2.8	2.1	1.6	1.2	0.8
	4 E	f	9.0	5.2	3.8	3.3	2.7	2.3	1.7	
		b	9.0	5.2	3.8	3.1	2.7	2.4	2.0	
	5 E	f	12.0	7.8	6.0	5.0	4.0	3.8	2.5	
		b	12.0	8.0	6.0	4.8	4.0	3.4	2.6	
	6 E	f	5.0	2.5	1.4	1.1	0.9	0.7	0.5	
		b	5.0	2.3	1.5	1.1	0.9	0.7	0.5	
	8 E	f	8.4	4.3	3.0	2.3	1.7	1.4	1.0	
		b	8.4	4.4	3.0	2.2	1.7	1.4	1.0	
	9 E	f	7.0	4.5	3.3	2.6	2.2	1.9	1.4	
		b	7.0	4.5	3.3	2.6	2.2	1.8	1.4	

Ud fra teorien om, at den opløste fosforsyremængdes afhængighed af forholdet jord:opløsningsmiddel kan forklares som værende resultatet af to modsat rettede processer — en opløs-

ningsproces og en absorptionsproces opstillede *Bondorff* (17) som foran nævnt udtrykket

$$(2) \quad Y = kz - \frac{d k z^2}{e + k z}$$

Konstanten  $k$  er mængden af fosforsyre pr. g jord opløselig i 0,2n  $H_2SO_4$ ,  $d$  er absorptionskapaciteten og  $\frac{1}{e}$  absorptionsintensiteten.

Ligning (2) kan omformes til

$$(3) \quad \frac{Y}{z} = V = \frac{de/k}{e/k + z} + (k-d)$$

der er af samme form som (1).

For at bane ny vej i undersøgelserne vedrørende fosforsyre i jord, har *Bondorff* været inde på den tanke, at  $k$ ,  $d$  og  $e$ , der er karakteristiske for den enkelte jord, spiller en rolle for planternes forsyning med fosforsyre og til karakterisering af jordens fosforyretilstand.

Tabel 6. Beregnede konstanter for de i tabel 5 medtagne jorder.

Jord nr.	k			d			e		
	1n, 1n	0.5n, 0.5n	0.2n, 0.2n	1n, 1n	0.5n, 0.5n	0.2n, 0.2n	1n, 1n	0.5n, 0.5n	0.2n, 0.2n
1 E	0.289	0.294	0.743	0.290	0.302	0.753	0.296	0.653	0.391
2 E	0.135	0.298	0.160	0.129	0.297	0.152	0.441	0.395	0.324
4 E	0.245	0.160	0.741	0.225	0.162	0.751	0.287	0.560	0.229
5 E	0.252	0.581	0.236	0.229	0.574	0.238	0.734	0.604	0.615
6 E	0.176	0.225	0.380	0.173	0.226	0.379	0.217	0.150	0.111
8 E	0.141	0.931	0.534	0.146	0.931	0.536	0.464	0.201	0.257
9 E	0.139	0.131	0.158	0.143	0.133	0.159	0.486	0.301	0.316

I tabel 6 er de beregnede konstanter  $k$ ,  $d$  og  $e$  for de i tabel 5 medtagne jorder opført, både  $k$ ,  $d$  og  $e$  er som regel under 1, når der som ekstraktionsmiddel anvendes en eddikesyrepuffer. Beregner man derimod  $k$ ,  $d$  og  $e$  for jord, der er behandlet med stærk syre, finder man en meget større variation i tallene, og især varierer  $e$ -værdierne stærkt.

$k$ -værdien repræsenterer, forudsat ekstrapolation er tilladeligt, for  $z \rightarrow 0$ , den pr. g jord opløselige fosforyremængde. —  $k$

kunne derfor tænkes som et brugbart udtryk for en bestemmelse af jordfosforsyrens opløselighed i fortyndet syre, men der har vist sig visse vanskeligheder som her skal nævnes.

Sammenholdes f. eks.  $k$ -værdierne ved forskellig koncentration af opløsningsmiddel (konst. pH), finder man ingen »gang« i tallene. Dette kan skyldes, at ligningen, der er empirisk, ikke er gyldig for store fortyndinger, men hertil skal føjes, at selv om ligningen gælder helt til  $z = 0$ , er konstantberegningen i sig selv behæftet med stor usikkerhed, idet en endog ringe fejl på de experimentelt fundne data øver stor indflydelse på konstanterne ved den af *Running* angivne fremgangsmåde, hvor kurverne tvinges gennem punktet (2,5,  $y_{2,5}$ ).

Også den eksperimentelle bestemmelse af  $k$  har hidtil voldt store vanskeligheder. Den usikkerhed, der må regnes med ved de meget store fortyndinger, har medvirket til, at man overalt i praksis, hvor man anvender svage pufrede syrer til fosforsyrebestemmelse i jord, ikke har interesseret sig særligt for denne størrelse, men vedtagsmæssig valgt et bekvemt ret snævert forhold for jord:vædske, f. eks. 1:5.

I pufrede eddikesyresystemer, der ikke er for koncentrerede,  $\leq 0,2$  normal, vil opløsningskurverne (se fig. 2c) for jord:vædske  $\geq \frac{1}{5}$ , forudsat pH ikke ændres væsentligt, meget nær forløbe parallelt med absцisseaksen. Også dette forhold har sikkert været en medvirkende årsag til, at de snævre jord:vædskeforhold i reglen vælges i praksis, idet der opnås den fordel, at »fosforsyretallet« i ringe grad vil være afhængig af den indvejede jordmængde og gradueringskalaen bliver størst mulig. Om det således bestemte »fosforsyretal« stemmer bedre overens med markforsøgets resultater end det, der findes ved mindre jord:vædskeforhold, kan kun erfaringen vise.

### III. Opløsningsmidlets koncentration.

Det er almindeligt kendt, at jordfosforsyrens opløselighed stiger stærkt, når ekstraktionsmidlets surhedsgrad øges. I litteraturen finder man talrige eksempler herpå, når der som opløsningsmiddel har været anvendt stærke syrer, men også for svage syrer, f. eks. eddikesyre, gælder, at opløseligheden stiger med stigende

koncentration af opløsningsmidlet, og årsagen hertil må først og fremmest tilskrives opløsningsmidlets øgede indhold af aktive hydrogenioner.

Hvad angår neutrale salte fandt *I. I. Lehr & C. Ch. van Wesemael* ved laboratorieforsøg med forskellige typer af hollandske jorder (8), at de nedsætter opløseligheden af jordfosfaterne, og denne effekt var desto mere udtalt, jo højere saltkoncentrationen var.

Derimod foreligger der i litteraturen ingen eller i hvert fald ingen almindeligt kendte undersøgelser over jordfosfaternes opløselighed i puffersystemer af varierende totalconcentration ( $\infty$  konstant syre-base-forhold).

Tabel 7. Opløst mg  $PO_4$  pr. 100 g jord.

Jord nr.	Puffer	g jord						
		2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	20.0
1 E	1n, 1n	16.2	11.2	8.7	6.8	5.7	4.9	—
	0.5n, 0.5n	13.4	8.4	6.1	4.7	3.8	3.1	—
	0.2n, 0.2n	9.2	4.9	2.6	1.7	1.2	0.9	—
2 E	1n, 1n	8.2	6.0	4.8	4.0	3.7	3.0	2.4
	0.5n, 0.5n	9.3	5.1	3.9	3.1	2.5	2.1	1.7
	0.2n, 0.2n	6.6	3.9	2.7	2.1	1.6	1.3	0.9
4 E	1n, 1n	9.2	6.5	5.5	4.6	4.0	3.7	2.9
	0.5n, 0.5n	9.2	6.1	4.9	4.0	3.4	2.9	2.2
	0.2n, 0.2n	9.0	5.2	3.8	3.3	2.7	2.3	1.7
5 E	1b, 1n	14.6	10.6	8.8	7.3	6.6	6.0	4.7
	0.5n, 0.5n	17.6	9.5	7.8	6.2	5.2	4.4	3.6
	0.2n, 0.2n	12.0	7.8	6.0	5.0	4.0	3.3	2.5
6 E	1n, 1n	6.0	3.7	2.7	2.2	1.9	1.6	1.2
	0.5n, 0.5n	4.6	2.5	1.7	1.3	1.0	0.8	0.6
	0.2n, 0.2n	5.0	2.3	1.5	1.1	0.9	0.7	0.5
8 E	1n, 1n	7.8	5.3	3.9	3.1	2.6	2.1	1.6
	0.5n, 0.5n	7.4	3.9	2.7	2.0	1.6	1.3	1.0
	0.2n, 0.2n	8.4	4.3	2.0	2.3	1.7	1.4	1.0
9 E	1n, 1n	8.4	5.7	4.7	3.9	3.4	2.9	2.4
	0.5n, 0.5n	6.5	4.3	3.3	2.8	2.3	2.0	1.5
	0.2n, 0.2n	7.0	4.5	3.3	2.6	2.2	1.9	1.4

Tabel 7 viser koncentrationens indflydelse på fosforsyreopløseligheden, for de 7 jorders vedkommende, som er medtaget i tabel 5. Det stærke fald i den opløste fosforsyremængde, der ved aftagende koncentration gør sig gældende for jord nr. 1 E, kan delvis

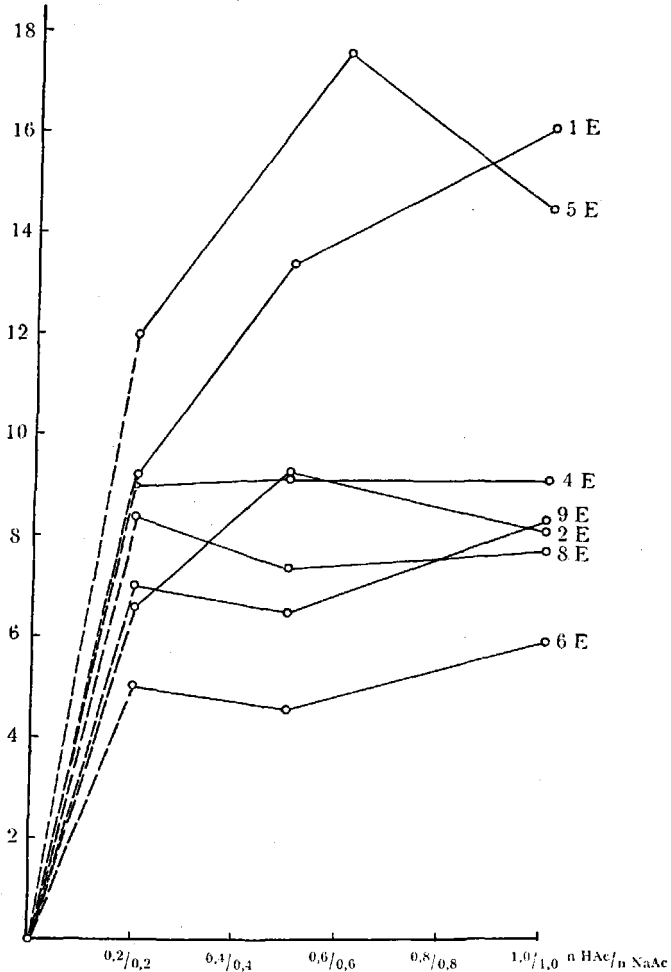
opl mg  $\text{PO}_4$ /100 g jord

Fig. 3. Opløst mængde  $\text{PO}_4$  som funktion af pufferkoncentrationen.

forklares ved denne jords store indhold af  $\text{CaCO}_3$ , der bortset fra tilfældet 2,5 g jord bevirkede en hævnning af pH under omrystningen, men for de øvrige jorders vedkommende viste pH-bestemmelserne i filtraterne, at kapaciteten havde været tilstrækkelig stor til at holde ekstraktionsmidlets pH-værdi konstant.

Resultatet af disse undersøgelser var iøvrigt, at man ved anvendelse af disse forholdsvis stærke puffersystemer af varierende

koncentration som opløsningsmiddel, ikke kan angive bestemte regler for deres indflydelse, idet de individuelle faktorer her bliver af afgørende betydning.

Ved forholdet jord:vædske  $> \frac{1}{5}$  fandtes på en enkelt undtagelse nær (8 E), at den opløste fosforsyremængde er en voksende funktion af pufferkoncentrationer (intervallet 0—1, n 1, n HAc-NaAc), medens man for jord:vædske  $< \frac{1}{5}$  ikke kan forudsige noget om opløselighedsforholdene. Dette fremgår tydeligt af figur 3, der viser den opløste mængde  $PO_4$  som funktion af pufferkoncentrationen i tilfældet 2,5 g jord + 50 ml opløsningsmiddel.

Ved anvendelse af stærke saltopløsninger af varierende koncentration som opløsningsmiddel kan heller ikke den rene kemi give bestemte regler for saltenes indflydelse, idet de individuelle faktorer er af afgørende betydning.

I visse tilfælde vil salttilsætningens opløselighedsforøgende virkning ved stor fortynding fortsættes i det koncentrerede område, og der kan i så tilfælde opnås overordentlig store effekter, særlig når mætningsstoffet er af højere valenstype.

I andre tilfælde vil den »udsaltende« d. v. s. den opløselighedsformindskede virkning, som salte i regelen udøver overfor ikke-elektrolyter, også kunne ytre sig overfor tungt opløselige elektrolyter, i hvilke tilfælde opløselighedskurven ved en vis saltkoncentration vil udvise et maksimum.

Forholdet kompliceres væsentlig, så snart man bevæger sig udenfor den rene kemis område. I nærværende tilfælde, hvor der arbejdes med jordopslemninger, har man at gøre med ikke et, men flere tungtopløselige salte, og desuden spiller ombytningsprocesser ind. Man kan derfor her vente et mere indviklet kurveforløb, f. eks. viser fig. 3, at 6 E, 8 E og 9 E både har et maksimums- og et minimumspunkt i det indre af intervallet.

#### Summary.

*Phosphoric acid Determination in Soil with Sodium acetate buffers as solvent.*

The determination of phosphoric acid has been carried out in some fifty Danish soils with a buffer solution of sodium acetate used in 3 different concentrations as a solvent. The concentrations were (0,2 n, 0,2 n HAc-NaAc), (0,5 n, 0,5 n HAc-NaAc) and (1,0 n, 1,0 n HAc-NaAc), respectively with a pH value of 4,7.

With a soil liquid ratio of 1:10 the buffer capacity was, with one exception, sufficient to maintain the pH value constant during the whole time of reaction.

Tests with varying time of reaction showed that the graphs of the quantities dissolved were all characterized by a very steep rise at the commencement, and subsequently they ran almost parallel to the time axis. Of the total quantity of phosphoric acid dissolved in 8 hours, more than 80 % was dissolved within the first and more than 90 % within the first 4 hours.

When increasing quantities of soil are treated with a constant volume of the sodium acetate buffer, the amount of phosphoric acid dissolved may satisfactorily be expressed by the equation

$$Y = k z \div \frac{d k z^2}{e + k z} \quad (\text{Bondorff})$$

where Y is the amount of phosphoric acid in solution, z is the amount of soil and k, d, and e are constants. If we assume the equation to apply as z converges towards zero, the constant k will express the total quantity of phosphoric acid (per gm of soil) soluble in the sodium acetate buffer; k, however, is very difficult to determine experimentally. When the concentrations of the buffer is varied it becomes impossible to give definite rules for the amount of phosphoric acid dissolved.

With a soil liquid ratio wider than 1:5 the amount of phosphoric acid dissolved was—with one exception—found to be an increasing function of the concentration, whilst with a ratio less than 1:5 the solubility conditions could not be predicted.

#### Litteraturoversigt.

1. *Møller, J. og Mogensen.* Metode til bestemmelse af den mobiliserbare fosforsyre i jordbunden. Hedeselskabets Tidssk. 1951, Nr. 4, 41—66.
2. *Hibbard, P. L.* Chemical Methode for estimating the availability of soil phosphate. Soil sci. 1931, 31, 437—466.
3. *Ensminger, L. E. and Larson, H. W. E.* Carbonic acid soluble phosphorus and lime content of Idaho Soils in relation to crop response to phosphate fertilization. Soil sci. 1944, 58, 253—258.
4. *Truog, E.* The Determination of the readily available phosphorus of soils. Jour. Amer. soc. Agron. 1930, 22, 874—882.
5. *Bondorff, K. A. og Steenbjerg, F.* Studier over Jordens Fosforsyreindhold I. Jordfosforsyrens Opløselighed. Tidssk. f. Planteavl 1932, 38, 273—308.
6. *Bondorff, K. A.* Studier over jordens fosforsyreindhold V. En ny fremgangsmåde ved undersøgelse af jordens fosforsyreindhold. Tidssk. f. Planteavl 1950, 53, 336—342.
7. *Burd, J. S., and Murphy, H. F.* The use of chemical data in prognosis of phosphate deficiency in soils. Hilgardia 1939, 12, 323—340.
8. *Lehr, J. J., and J. Ch. van Wesemael.* The influence of neutral salts on the solubility of soil phosphate with special reference to the effect of the nitrates of sodium and calcium. Soil sci. 1952, 3, 125—136.

9. *Pierre, W. H., and Parker, F. W.* Soil phosphorus studies II. The concentration of organic and inorganic phosphorus in the soil solution and soil extracts and the availability of the organic phosphorus to plants. 1927, 24, 119—128.
10. *Peech, M., and English, L.* Rapid Microchemical soil tests. Soil sci. 1944, 57, 167—195.
11. *Hested, J. B., Blume, J. M., and Shelton, F. A.* Rapid chemical Test for coastal Plains soils. Wirginia Truck Exp. Sta. Bul. 95, 1937.
12. *Egner, H., Kohler, G., and Nydahl, F.* The Laktate Method for the determination of easily soluble phosphoric acid in arable soils. Ann. Landw. Hochoh, swedens 1938, 6, 253—298.
13. Soil Testing in the United States. Report of the soil Test. Work Group of The national Soil and Fertilizers Research Comite Dec. 1951, pp. 000.
14. *Lemmermann, I. & Rauterberg, E.* Das verschiende Verhalten der Phosphorsäureverbindungen des Bodens gegenüber 1 %-iger Essigsäure. Zeitschrift f. Pfl. 1949, 43, 193—229.
15. *Dorph-Petersen, K.* Kalkningens virkning på sure jorders fosfattilstand. Tidssk. for Planteavl 1953, 56, 177—222.
16. *Russel, E. I. & Prescott, I. I.* The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soils Jour. of Agricultural sci. 1916—17, 8, 65.
17. *Bondorff, K. A.* Studier over jordens fosforsyreindhold VI. Jordfosforsyrens opløselighed i fortyndet svovlsyre. Tidssk. f. Planteavl 1952, 55, 186—210.
18. *Running, Th.* Mathematical Monographs. Empirical Formulas, No. 19, London: Chapman & Hall. Ltd. 1917.