

Komplekxkemiske forhold i jordbunden

Af C. G. LAMM

I

I nyere jordbundslitteratur ser man ofte betegnelser som »Chelat-forbindelser« eller »Chelat-gødning« ligesom en større interesse synes helliget de særlige forbindelser mellem metalioner og humus-stoffer som kaldes komplekser. For at søge at bringe en vis klarhed over, hvad man forstår ved disse betegnelser, skal her gives en kort redegørelse over komplekxkemien, især med henblik på jordbundskemien.

Sættes en ringe mængde ammoniak til en zinkopløsning, sker der først en udfældning af zinkhydroxid. Med yderligere tilsætning af ammoniak vil bundfaldet dog igen opløses på grund af den såkaldte komplekdannelse mellem zinkioner og ammoniakmolekyler. Den nye forbindelse, zinktetraminioner,



indeholder 4 molekyler ammoniak for hver zinkmolekyle, og man må tænke sig processen foregå ved, at en zinkion i vandig opløsning omgiver sig med 4 vandmolekyler



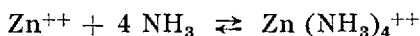
som kan udskiftes med ammoniak. Processen foregår trinvis, over $\text{Zn} (\text{H}_2\text{O})_4^{++}$, $\text{Zn} (\text{H}_2\text{O})_3 (\text{NH}_3)^{++}$, $\text{Zn} (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{NH}_3)_2^{++}$, $\text{Zn} (\text{H}_2\text{O}) (\text{NH}_3)_3^{++}$ og $\text{Zn} (\text{NH}_3)_4^{++}$, og til hvert trin hører en massevirkningskonstant K_1 , K_2 , K_3 og K_4 , som er et udtryk for zinkionens evne til komplekdannelse med ammoniak.

Med undladelse af vandmolekylerne, vil massevirkningsudtrykket for optagelsen af det n'te ammoniakmolekyle blive

$$\frac{[\text{Zn} (\text{NH}_3)_{n-1}^{++}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Zn} (\text{NH}_3)_n^{++}]} = K_n$$

hvor de firkantede parenteser angiver koncentrationer.

Til den totale proces:



svarer bruttokomplexitetskonstanten

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4.$$

(Kendskabet til de trinvis (konsekutive) konstanter er betydningsfuldt derved, at logaritmen til de enkelte konstanter er proportional med kompleks-affiniteten ved bindingen af den n'te ligand).

Lignende processer vil også kunne foregå med divalente cuprioner under dannelse af de stærkt blåfarvede cupritetramminioner, medens monovalente cuproioner i tungtopløselige forbindelser bliver opløselige under dannelse af farveløse cuprodiaminioner.



I den analytiske kemi har kompleksforbindelser fået stor betydning, fordi mange af de dannede forbindelser er af specifik natur. Således kan den dybtblå cupritetramminion anvendes til kolorimetrisk påvisning af kobber, medens f. ex. kaliumplaticchlorid er tungtopløseligt i alkohol og derfor kan benyttes ved bestemmelse af kalium.

Forbindelser af denne art indtager en særstilling ved den ganske særlige bindingsform mellem metallet (central-atomet) og amoniaken (liganden).

Årsagen til komplexdannelse skal søges i ligandens og navnlig central-atomets elektronkonfiguration og valens. Dette i forbindelse med de »rumlige« forhold er bestemmende for antallet af ligander pr. central-atom (også kaldet koordinationstallet ifølge Werner).

Koordinationstallet 2 har sølv og monovalent kobber i f. ex. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ og $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ medens koordinationstallet er 4 i $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ og $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$. I chromihexamminionen $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ er koordinationstallet 6 ligesom i $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{---}$ og $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{---}$ eller $\text{Pt}(\text{Cl})_6^{--}$, medens vi finder koordinationstallet 8 i f. ex. $\text{W}(\text{CN})_8^{---}$.

Hvis liganden indeholder to adskilte atomgrupper, der begge kan bindes til central-atomet, vil der være mulighed for den såkaldte chelatdannelse. Navnet stammer fra græsk »chela«, der

betyder krebseklo, og udtrykker, at samme ligand bindes til to eller flere koordinationspladser i central-atomet. Med ammoniak og ethylendiamin, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, som ligander ses i fig. 1 den hexagonale konfiguration af nikkel-hexamminionen og nikkel-tris-ethylendiaminionen

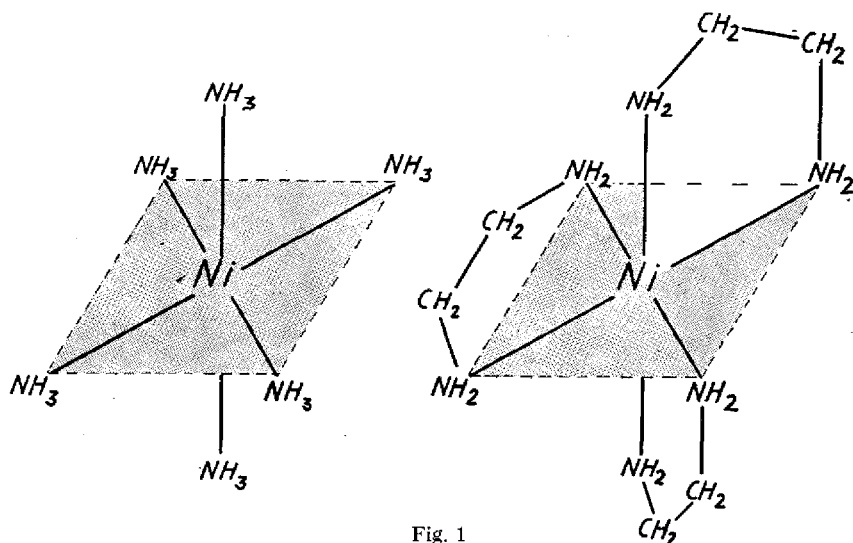


Fig. 1

$$\log K_1 = 2,67$$

$$\log K_2 = 2,12$$

$$\log K_3 = 1,61$$

$$\log \beta_6 = 8,01$$

$$\log K_4 = 1,07$$

$$\log K_5 = 0,63$$

$$\log K_6 = -0,09$$

$$\log K_1 = 7,88$$

$$\log K_2 = 6,70$$

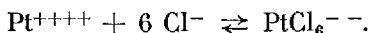
$$\log K_3 = 4,78$$

$$\log \beta_3 = 19,36$$

I fig. 1 er angivet logaritmerne til massevirkningskonstanterne (BJERRUM 1941) og desuden logaritmen til bruttokomplexitetskonstanten β . Det ses af konstant-værdierne, at nikkelionens evne til komplexdannelse med ethylendiamin er betydeligt større end med ammoniak og forklaringen må søges i dannelsen af den stabile 5-ledede ring mellem nikkel og et ethylendiaminmolekyle. Sættes nikkelioner til en blanding af ammoniak og ethylendiamin, vil mængden af nikkelammoniakkomplekser blive forsvindende lille i forhold til mængden af nikkel-ethylendiaminkomplekser.

En bestemt metalions evne til komplexdannelse vil altså være stærkt afhængig af ligandens natur. Når liganden er elektrisk neutral, får den komplekse ion samme ladning som metalionen,

medens kompleksionen bliver negativt ladet, hvis antallet negative ledninger på liganderne overskrider metalionens positive ledninger f. ex.

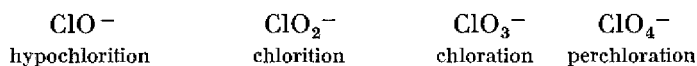


Det skal her noteres, at såvel chlorophyl som hæmoglobin er at opfatte som komplekser af henholdsvis magnesium og jern.

Det er hidtil forudsat, at komplekdannelse udelukkende sker til kationer, men på samme måde som ovenfor beskrevet, kan man opfatte sulfationen som et kompleks mellem sulfidioner med koordinations-tallet 4 og iltatomer,



eller også perchlorationen som et kompleks mellem chloridioner og iltatomer, og hvor opbygningen af komplekset sker gennem de fire led



De fleste svage syrers anioner danner gerne komplekser med metalioner, og man har da også kunnet vise, at der findes en vis korrelation mellem en række nærbeslægtede liganders basestyrke og deres tilbøjelighed til komplekdannelse med f. ex. sølvioner. Det vil derimod ikke være rigtigt at sammenligne komplekdannelsen mellem chelate og ikke-chelate ligander på grund af den meget forskellige måde, hvorpå de bindes til en metalion. I det hele taget må der advares mod den direkte sammenligning mellem vidt forskellige systemers kompleksitetskonstanter, der ofte kan ses i litteraturen. For en chelat ligand kan f. ex. den første konstant gælde bindingen til to koordinationspladser, og den burde derfor sammenlignes med gennemsnittet af de to første kompleksitetskonstanter for en ikke chelat ligand. I almindelighed bør forskellige systemers tilbøjelighed til komplekdannelse sammenlignes gennem middelkompleksitetskonstanten K ifølge J. BJERRUM (1950), defineret ved

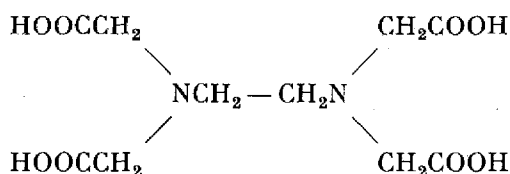
$$\log K = \frac{1}{N} \cdot \log \beta_n = \frac{1}{N} \log K_1 K_2 \dots K_n$$

hvor K , β_n og $K_1 K_2 \dots K_n$ er henholdsvis middel, brutto- og de trinvis konsekutive kompleksitetskonstanter, medens N er antallet

af ensartet bundne ligander. Samtlige hidtil kendte kompleksitetskonstanter af metalionkomplexer findes samlet af J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH og L. G. SILLÉN (1957).

De ovenfor nævnte betingelser for komplexdannelse er en simplificering af de virkelige forhold. Under visse omstændigheder vil en chelat ligand, der normalt ville besætte f. ex. 2 koordinationspladser, kunne bindes til kun den ene af disse, ligesom det ofte vil være nødvendigt at regne med tilstedeværelsen af flerkernede komplekser, dvs. kompleksforbindelser med mere end eet central-atom.

En chelatligand af ganske særlig interesse er den af G. Schwarzenbach indførte ethylendiamintetraeddikesyre



I litteraturen er denne syre eller dens di-natriumsalt ofte betegnet EDTA, Komplexon, Versenat eller Titriplex.

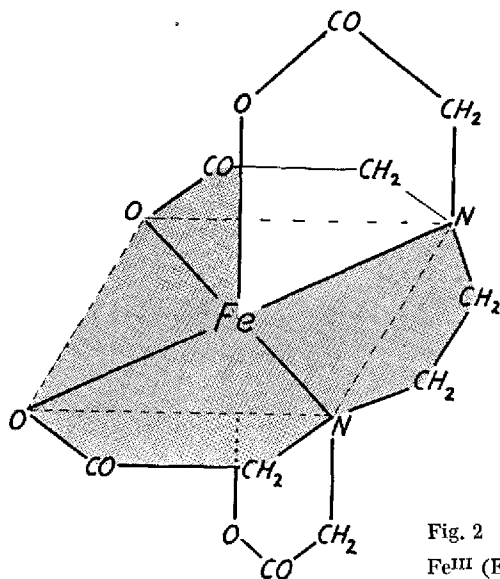


Fig. 2
Fe^{III} (EDTA)

På grund af dens meget store evne til kompleksdannelse, har den fået en almen udbredelse indenfor den analytiske kemi, og indenfor jordbundskemien har den fået særlig interesse som ekstraktionsmiddel. Denne ligand er i stand til at kompleksbinde f. ex. jern ved 6 koordinationspladser, nemlig de 4 OH grupper ved karboxyl-grupperne samt de to N-atomer, og dette giver naturligvis en meget stabil forbindelse karakteriseret ved $\log K_1 = 25$.

Ved kompleksdannelse af denne art frigøres brintioner, og det er derfor ofte muligt at følge processen ved en titrering.

I en bog af A. E. MARTELL og M. CALVIN (1952) og en artikel af A. E. MARTELL (1957) findes en udmærket oversigt over metalchelaternes kemi.

II

Efter disse rent kemiske betragtninger over komplekse forbindelser skal disse nu betragtes fra et jordbundskemisk — og plantefysiologisk — synspunkt.

Al plantevækst er jo betinget af bl. a. et vist minimum af plantenæringsstoffer, som med et fortærsket udtryk siges at være »tilgængelige« for planterne, selv om det er overmåde vanskeligt at præcisere begrebet tilgængelighed. Det må være tilladeligt at antage, at planterne kun kan optage opløste næringsstoffer; at optagelsen altså sker via jordvædsken, hvorved dog intet er sagt om selve optagelsesmekanismen. Men planten er ikke passiv. Rødderne udfolder en vis aktivitet — udskiller således kulsyre — hvorved jordens næringsstoffer opløses.

Den fra planteart til planteart vekslende rodaktivitet, der desuden må antages at påvirkes af bl. a. vejrliget, er en af de mange faktorer, som gør det umuligt for kemikeren i laboratoriet at bestemme netop den brøkdel af jordens totale indhold af et plantenæringsstof, som bringes i opløsning, og derved bliver optageligt — »tilgængeligt«. En jordbundskemisk analysemetode kan derfor kun give et tilnærmet billede af de forhold, der hersker i jorden, og metodens værdi kan kun bestemmes rent empirisk, ved at sammenligne dens resultater med resultaterne af vækstforsøg, i første række naturligvis gødningsforsøg. I den nyeste

tid er dog også isotopmærkede næringsstoffer bragt til anvendelse på dette område.

Det er en kendt sag, at fosforsyre, der i form af vandopløselige fosfater tilføres jorden, hurtigt bindes (fikseres), f. ex. som tungtopløselige calcium-, jern- eller aluminiumfosfater. Men planterne kan skaffe sig fosforsyre fra disse fosfater i mængder, der ikke synes at kunne forklares ved disse tungtopløselige fosfaters opløselighed i vand eller i den kulsyreholdige jordvædske, der findes i planterøddernes umiddelbare nærhed.

Hvis rødderne kunne bevirke, at fosfaternes metal blev kompleksbundet, ville fosfat-resten kunne gå i opløsning. Uden at have tænkt på en sådan mekanisme har man rent empirisk fundet og anvendt ekstraktionsmidler, som foruden en ren syrevirkning også har en opløsende virkning gennem komplexdannelse. Dette gælder således Egnér's laktatopløsning og Brays fluoridholdige saltsyre. Både laktat- og fluoridionen har stor tilbøjelighed til at danne komplekser med calcium, jern og aluminium.

Et andet eksempel er mangan. Tilføres en jord vandopløseligt mangansulfat, vil det ikke vare længe, før det meste af manganet er fastlagt, dvs. ikke er vandopløseligt længere. Fastlægningen vil afhænge af jordtypen, af jordens vandindhold, af temperaturen o. a. Det er velkendt, at manganmangel — lyspletsyge — ofte optræder pletvis i en mark, måske fordi der rent lokalt findes partier med bedre gennemluftning, hvorved en større mængde af manganforbindelserne i jorden kan iltes og derved blive tungere opløselige eller vanskeligere tilgængelige for planterne. Det ville derfor være en fordel, om manganet kunne tilføres i forbindelser, der ikke i samme grad som mangansulfat påvirkedes i en for planterne ugunstig retning, og her kommer komplekse manganforbindelser ind i billedet.

Men på den anden side indeholder jorden selv komplexdannere, først og fremmest humusstofferne.

At humusstofferne kan danne komplekse manganforbindelser, er vist af S. HEINTZE (1957), der fandt, at ved elektrolyse af en ekstrakt af en humusjord, vandrede en del af manganet mod anoden, dvs. der fandtes i ekstrakten opløste, negativt ladede mangankomplekser.

Det kan her indskydes, at allerede for over 30 år siden fandt

S. ODÉN (1927), at ved elektrodialyse af jord vandrede nogen fosforsyre til katoden, et forhold man dengang stod ret uforstående overfor, men som viser, at der i jord kan findes positivt ladede fosfatkomplexer.

Der findes i jorden antageligt også ikke-opløselige mangan-humuskomplexer. Den omstændighed, at der — i store træk — er en sammenhæng mellem jordernes humusindhold og deres tilbøjelighed til lyspletsyge, tyder herpå.

Vil man danne sig en forestilling om mængden af mangan, der findes som uopløselige humuskomplexer, kan man gå to veje. Man kan ekstrahere jorden med en stærkt kompleksdannende ligand, der danner opløselige kompleks-forbindelser med mangan. I konkurrencen med humusstofferne ligander vil en del af manganet »flyttes« fra humus til den pågældende kompleksdanner, gå i opløsning og således kunne bestemmes i et filtrat. Men man kan også ekstrahere jorden med en opløsning af et metal, som erfaringsmæssigt danner et stabilere kompleks med humus end mangan, hvorved det til humus bundne mangan også vil kunne gå i opløsning.

Dette skal belyses gennem undersøgelse af 3 jorder fra et rammeforsøg i Askov, en lerjord, en sandjord og en humusjord, med omtrent samme reaktionstal.

Tabel 1

Jord-type	Rt	% humus	Total mangan kg Mn/ha	»T _{Mn} « kg Mn/ha	L-værdi kg Mn/ha
Ler.....	5.7	4.76	276.8	11.2	54
Sand	5.7	4.48	1158.0	14.4	88
Humus.....	5.8	33.46	96.4	17.2	72

I tabel 1 er anført de 3 jorders reaktionstal, humusindhold, totale manganindhold og mangantal samt i sidste kolonne den såkaldte L-værdi, (S. LARSEN 1952), dvs. den ved hjælp af en radioaktiv manganisotop fundne manganmængde, som jorden har stillet til afgrødens rådighed, med samme tilgængelighed som det tilførte mangansulfat. (Forsøgene med radioaktivt Mn⁵⁴ er udført som rammeforsøg med havre ved Askov forsøgsstation og vil senere blive udførligere beskrevet).

Tabel 2. Forholdet jord:vædske = 1:10

Rystetid 1 time

Jordtype	Natriumpyrofosfat 0.2 m		di-Na-EDTA 0.2 m	
	kg Mn/ha	% af total	kg Mn/ha	% af total
Ler	61.6	22.2	122.6	44.3
Sand	121.4	10.5	130.3	11.3
Humus	50.4	52.3	89.3	92.6

Tabel 2 viser de manganmængder, som henholdsvis natriumpyrofosfat og di-Na-EDTA ved samme pH har bragt i opløsning fra jorderne. Begge disse stoffer danner komplekser med mangan.

Det vil ses, at di-Na-EDTA kan opløse ca. 93 % af humusjordens totale manganindhold, men kun 11 % af den pågældende sandjords manganindhold. Dette viser, at størstedelen af sandjordens mangan er overordentligt stærkt bundet som oxiderede, tungtopløselige forbindelser.

Natriumpyrofosfat danner et svagere kompleks med mangan og har kun været i stand til at fravriste ler- og humusjordene ca. halvdelen af den manganmængde, som di-Na-EDTA kunne få fri. Dog giver pyrofosfatextraktionen værdier for opløst mangan af omtrent samme størrelsesorden som L-værdierne.

Det er også undersøgt, hvorledes forholdene stiller sig, hvis man ekstraherer med salte, hvis kation danner komplekser med humus. Resultaterne er anført i tabel 3.

Tabel 3. Forholdet jord:vædske = 1:10

Rystetid 1 time

Jordtype	1 m NH ₄ Ac kg Mn/ha	1 m NH ₄ Ac + 0.02 m Mg ⁺⁺ kg Mn/ha		1 m NH ₄ Ac + 0.02 m Zn ⁺⁺ kg Mn/ha		1 m NH ₄ Ac + 0.02 m Cu ⁺⁺ kg Mn/ha		
		brutto	netto	brutto	netto	brutto	netto	netto % af total
Ler	9.4	16.4	7.0	18.5	9.1	25.0	15.6	5.6
Sand ...	10.4	19.2	8.8	21.6	11.2	35.3	24.9	2.1
Humus .	9.2	14.9	5.7	22.2	13.0	30.4	21.2	22.0

Som ekstraktionsmiddel er anvendt 1 molær ammoniumacetat ved pH 7,0 samt denne opløsning, der var 0,02 molær med hensyn til magnesium-, zink- og cuprisulfat. I de med »netto« betegnede kolonner er anført de manganmængder, der er gået i opløsning

på grund af tilsætningen af metalioner, og det vil ses, at disse mængder stiger efter rækkefølgen $Mg < Zn < Cu$. Det betyder, at cupriionen vil danne et stærkere kompleks med humus end zinkionen og denne igen et stærkere kompleks end magnesiumionen.

Tabel 4. Logaritmen til nogle middelkomplexitetskonstanter

Central-atom	Ligand		
	ammoniak	ethylendiamin	EDTA
Mg ⁺⁺	- 0.55	ca. 0.4	8.69
Mn ⁺⁺	ca. 1.5	1.88	13.58
Zn ⁺⁺	2.38	4.31	16.26
Cu ⁺⁺	3.33	10.1	18.79

I tabel 4 er angivet logaritmen til middelkomplexitetskonstanterne for magnesium, mangan, zink og kobber med nogle vilkårligt valgte ligander — ammoniak, ethylendiamin og EDTA. Det vil ses, at den ovenfor nævnte rækkefølge, $Mg < Zn < Cu$ genfindes her, at divalent mangan findes mellem magnesium og zink og at af liganderne er EDTA den stærkeste kompleksdanner, ammoniak den svageste.

Tabel 3, sidste kolonne, viser, hvor stor del af den totale manganmængde i jorden, cupriionerne har frigjort. Det vil ses, at det er en betydeligt mindre mængde, end den, som pyrofosfat og EDTA har opløst, men en sammenligning er ikke helt tilladelig. Foruden forskellene i de anvendte kompleksdannende centralatomers og liganders koncentrationer i ekstraktionerne, må det påpeges, at metalionerne har været anvendt i en opløsning af ammoniumacetat, for at holde reaktionstallet konstant. Men både ammoniak og acetationer danner komplekser med metalionerne og konkurrerer altså i nogen grad med humusstofferne om disse.

En mere detaljeret redegørelse for disse forhold er givet af R. S. BECKWITH (1955).

Selv om manganionens evne til kompleksdannelse er svagere end zink- og cupriionens, må det antages, at en større eller mindre del af jordens totale manganindhold vil være kompleksbundet til humusstoffer, og derved i nogen grad unddraget den iltning til tungtopløselige og som følge heraf mere utilgængelige mangan-

oxider, som manganoionen i tilført mangansulfat vil være udsat for. Man kunne derfor antage, at et stort humusindhold i jorden ville bevare manganet for planterne. Dette er dog ikke givet. Spørgsmålet er, om planterne kan optage manganet fra mangano-humus-komplexerne i jorden, dvs. om planteroden, betragtet som ligand, er stærkere eller svagere end humus. Og erfaringen synes at vise, at i alt fald i mange jorder er humus den stærkeste. Men det må samtidig ikke overses, at mange andre forhold spiller ind. Humusrige jorder vil ofte være af løs struktur med rigelig luftveksling og derved gode betingelser for iltning af manganoionen, hvorved den også undrages planterne.

Det skal her erindres om, at den danske metode til bestemmelse af jordens ombyttelige mangan — mangantallet — som jo er en ekstraktion med magnesiumsulfat, set i lyset af de her anførte synspunkter foruden gennem direkte ionbytning også frigør mangan fra jordens humuskomplekser gennem kompleksdannelse med disse.

For zink er forholdene betydeligt simplere, da der her kun findes den divalente zinkion, og det har da også vist sig, at den mængde zink, man kan opløse fra jorden med di-Na-EDTA er nogenlunde korreleret med jordens humusindhold ifølge endnu ikke afsluttede undersøgelser af H. L. JENSEN og C. G. LAMM.

Kobber danner, som ovenfor nævnt, særdeles stærke komplekser med humusstofferne. Når der, ifølge den af AA. HENRIKSEN (1957) udarbejdede metode til bestemmelse af tilgængeligt kobber i jorden, ekstraheres med en opløsning af di-Na-EDTA, viser det sig, at EDTA-kobberkomplekset under de givne forhold er stærkere end i hvert fald nogle af humus-kobberkomplekserne. Der forekommer i enhver jord forskellige humusstoffer og et tilsvarende antal kobberkomplekser af forskellig stabilitet. En sammenligning med gødningsforsøg viser, at det nye kobbertal, KCu , må bedømmes anderledes på sortsandede jorder end på andre danske mineraljorder, idet KCu skal være højere på de sortsandede jorder, før man ikke længere får nogen virkning af blåsten. Dette forhold kan forklares ved, at humusformer, der nok kompleks-binder kobber svagere end EDTA, men stærkere end at planterne kan få fat i det, forekommer i større mængde i sortsand end i andre mineraljorder.

Jern og aluminium er stærke komplexdannere, og forekomsten af større mængder af disse trivalente ioner vil kunne begrænse komplexdannelsen af de divalente metalioner, fordi jern og aluminium »beslaglægger« humusstofferne. I det hele taget vil spørgsmålet om, hvorvidt en bestemt metalion bindes komplext til humusstofferne i jorden, afhænge af mængden og arten af andre komplexdannende ioner, der er til stede. Den ofte påviste og meget diskuteret vekselvirkning mellem mikronæringsstofferne skal måske føres tilbage hertil. Da humusstoffernes art jo også vil være afgørende for, hvilke metalkomplekser, der er de stærkeste, er det forståeligt, at vekselvirkningen kan findes forskelligt i forskellige jorder.

Men vekselvirkningen mellem mikronæringsstofferne kan også have en anden forklaring. Ud fra de synspunkter, der ovenfor er anlagt, melder sig nemlig spørgsmålet om, hvorvidt planterødderne kun kan optage næringsstofferne som nøgne ioner eller kan optage næringsstofferne i form af opløselige kompleks-forbindelser. Dette er et spørgsmål, der endnu ikke har fundet sin endelige besvarelse. Man kan tænke sig, at hvis f. ex. mangan skal optages fra et mangan-humuskomplex, må der på planterøddernes overflade findes ligander, som er stærkere komplexdannere end humus. Disse vil da kunne frigøre mangan fra humuskomplekset i form af opløselige kompleksforbindelser, der enten optages direkte eller dissocieres, dvs. fraspalter manganioner, som så optages. En syrevirkning af den fra rødderne udskilte kulsyre kan ikke antages at spille nogen stor rolle for frigørelse af manganioner fra humuskomplekset, idet erfaringen viser, at der skal ret høj surhedsgrad til for at humuskomplexerne kan dissocieres.

Hvis det derfor er rigtigt, at planterødderne optager mangan fra mangan-humuskomplekser ved at virke som ligander, så fører denne antagelse til det bemærkelsesværdige, at mængden af »tilgængeligt« mangan i en jord må ses i relation til f. ex. kobberindholdet. Da kobber almindeligvis danner stærkere komplekser end mangan, vil kobber først og fremmest blive bundet til røddernes ligander, hvorved cupriionerne blokerer de rodligander, der ellers kunne have bundet mangan.

R. S. BECKWITH (1955) angiver, at kobbertilførsel til havre på humusrige jorder forringer havrens manganoptagelse. Ved at hel-

brede gulspidssyge kan man altså fremkalde lyspletsyge. Han fandt på den anden side, at på en lerjord medførte kobbergødskning ingen nedsætning af manganoptagelsen, sandsynligvis fordi dannelsen af manganhumuskomplexer her har et mindre omfang, og hvor planterne derfor i højere grad har optaget mangan fra ikke-komplexe forbindelser.

I de senere år er der på markedet udbudt chelatgødninger. I U.S.A. udbydes således jern-, zink- og mangan-chelater til gødningsbrug, i Schweiz i alt fald et mangan-chelat og her i landet er en jern-chelatgødning fremme. Disse chelatgødninger anvendes både tilført jorden som andre gødninger, eller som opløsninger, der sprøjtes på bladene.

Idéen med disse gødninger, tilført på almindelig måde, er den, at man med chelatgødning tilfører jorden f. ex. en opløselig jernforbindelse, der ikke udfældes som hydroxid og derved skulle sikre planterne vandopløseligt jern. Ved at anvende disse gødninger til bladgødskning skulle man undgå den svidning af bladene, som man risikerer ved anvendelse af de almindelige uorganiske salte.

Der foreligger i litteraturen en række meddelelser om god virkning af sådanne chelatgødninger.

Man har endnu ikke kunnet nå til enighed om hvorvidt planterne optager næringsstofferne fra disse gødninger i form af de tilførte chelatkomplekser eller som dissocierede metalioner.

W. M. CROOKE (1954) har f. ex. vist, at nikkel-EDTA, der tilførtes havreplanter i karforsøg, ikke blev optaget, medens samme nikkelmængde tilført som uorganiske salte forøgede havrens nikkelindhold væsentligt. Andre forskere mener derimod at have påvist selve chelaterne i planterne.

Spørgsmålet om, hvorvidt chelaterne kan optages af planterne eller ej, kunne måske synes ret ligegyldigt. Men kan disse stærke komplekdannere optages af planterne, vil de måske også kunne nå over i den dyriske organisme, hvor de vil kunne forårsage alvorlige stofskifteforstyrrelser.

Komplekxkemien og indenfor denne specielt chelaternes kemi har endnu ikke spillet nogen større rolle i agrikulturkanemi. Men der ligger utvivlsomt her et stort og frugtbringende forskningsområde. Søgelyset bør først og fremmest rettes mod de kompleks-

kemiske forhold i jorden. Ved ekstraktion af jorder med kompleksdannende ligander af varierende styrke, vil man f. ex. få opløst de manganmængder, der er løsere bundet til humus end svarende til den anvendte ligand. Man vil derved kunne fraktionere jordens manganindhold efter den styrke, hvormed det er organisk bundet. Men gennem lignende metoder vil man også kunne få et indblik i humusstofferne art og mængde i forskellige jorder.

Hvis man kan nå til en bestemmelse af komplekskonstanternes størrelsesorden for næringsstofferne binding til humuspartiklerne, vil man have nået et væsentlig skridt henimod en bedre forståelse af jordbundens kemi.

SUMMARY

The Chemistry of Complex Formation in Soil

The importance of reactions leading to complex (chelate) formations in soils is stressed with particular reference to the competition between humus compounds and plant roots regarded as ligands.

Three soils (loam, sand and humus) were extracted for 1 hour with soil: liquid ratio of 1:10 with

- a) complexforming ligands: 0.2 M sodium pyrophosphate and 0.2 M disodium-ethylenediaminetetraacetate (EDTA) at pH 7.0, and
- b) complexforming cations: 1 M ammoniumacetate at pH 7.0 and containing 0.02 M magnesium, zinc or cupric ions.

The amounts of manganese extracted by the various solvents were found to be closely correlated with the known complexforming ability of the extracting agents. The mean complexity constants of the complexforming ligands and cations (as defined by *J. Bjerrum* (1941, 1950)) were compared, thereby rendering a comparison between monodentate and polydentate ligands possible.

Disodium-EDTA removed approx. 93% of the total manganese from the humus soil, sodiumpyrophosphate and cupric ammoniumacetate solution only 52% and 22% respectively. In the sand soil manganese appeared to be very firmly bound towards all three extractants. Sodiumpyrophosphate extraction showed in all three soils manganese contents of the same order of magnitude as revealed by isotopic dilution experiments with Mn^{54} — labelled manganese sulphate applied to oat plants in frame experiments.

LITTERATUR

- Beckwith, R. S.* — "Metal Complexes in Soil". Australian Journal of Agricultural Research. 6, 685, (1955).
- Bjerrum, J.* — "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution". P. Haase og Søn's forlag. København (1941) (Doktordisputats). (Genoptrykt 1957).

- Bjerrum, J.* — "On the Tendency of the Metal Ions toward Complex Formation". *Chemical Reviews*. 46, 381, (1950).
- Bjerrum, J., Schwarzenbach, G., og Sillen, L. G.* — "Stability constants". Part I: Organic Ligands, Part II: Inorganic Ligands. "The Chemical Society", Burlington House, W 1 London. (Special Publication Nos. 6 and 7). (1957).
- Crooke, W. M.* — "Effect of Nickel-Versenate on Oat Plants". *Nature* 173, 403, (1954).
- Heintze, S. G.* — "Studies on Soil Manganese". *Journal of Soil Sciences*. 8, 287, (1957).
- Henriksen, Aa.* — »Kobberbestemmelse i jord i sammenligning med virkningen af kobbergødskning«. *Tidsskrift for Planteavl*. 61, 685, (1957).
- Larsen, S.* — "The use of P^{32} in Studies on the Uptake of Phosphorus by Plants". *Plant and Soil* IV, 1, (1952).
- Martell, A. E. og Calvin, M.* — "Chemistry of the Metal Chelate Compounds". Prentice Hall Inc. New York (1952).
- Martell, A. E.* — "The Chemistry of Metal Chelates in Plant Nutrition". *Soil Science* 84, 13, (1957).
- Odén, S.* — »Om Jordens Surhetsgrad, Buffertverkan och Kalkbehov«. Meddelande No.318 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet. Avdelningen för lantbrukskemi no. 37. Stockholm (1927).