

水稻土中氧化还原过程的研究

VIII. 水溶态亚铁的区分

保学明 于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

在上一工作(保学明等, 1964)中, 已证明当土壤中加入大量有机质并渍水时, 水溶态亚铁可以高达每100克土数十毫克, 占亚铁总量的10—25%, 水溶液中的亚铁浓度达百万分之一二百甚至更高。由于水溶态亚铁是亚铁中最活泼的部分, 对于土壤性质和水稻生长具有直接影响, 所以关于水溶态亚铁的性质研究, 应该具有重要意义。

土壤溶液中的亚铁一部分以游离的金属离子(简称离子态)存在, 一部分以络合态存在(保学明、于天仁, 1965; 彭拉姆帕鲁马, 1959)。这些络合物有的为带正电荷或负电荷的络离子, 有的为未离解的分子。但是虽然已经定性地区分出了这些形态, 却还没有完善的定量区分方法。Кауричев等(1958)以土壤溶液用 H_2O_2 处理前后测得的铁量之差, 作为与有机质紧密结合的部分, 但这并不能将离子态铁与遵守离子平衡定律的络合态部分区分开, 而根据我们的未发表材料, 后者却是络合态亚铁的重要组成部分。为了鉴别络合态铁的电荷符号, Lutwick和DeLong(1954), Wallace和Shannon(1956), Кауричев等(1958)曾经应用电渗析法或纸上电泳法, 但是数小时的操作过程会引起络合物的破坏和亚铁的氧化, 显然不能够得到定量的结果。Betremieux(1951)及Lutwick和DeLong(1954)曾经应用离子交换柱法, 也仅得到了定性的结果。

我们应用络合反应平衡法, 对土壤溶液中的离子态亚铁和络合态亚铁进行了定量区分; 应用离子交换树脂柱法, 区分了络合态部分的电荷性质; 为了研究亚铁与络合剂之间的稳定性, 应用电位滴定法, 测定了络合态亚铁的表现平均稳定常数。这些方法的共同点, 是使亚铁在测定过程中被氧化的机会较少。根据在水稻土中应用的初步结果, 这种方法基本上能够将土壤溶液中的各种形态亚铁区分开。

一、离子态亚铁与络合态亚铁的区分

(一) 方法原理

当土壤溶液中加入一定量的联二吡啶后, 游离的金属离子 Fe^{++} 可以与之形成红色螯合物。这时因为所涉及的是离子平衡反应, 所以反应应该是极为迅速的。游离态 Fe^{++} 离子被联二吡啶螯合后, 土壤溶液中原含的络合态亚铁(亚铁的络离子或络合分子)就要进一步离解, 释放出亚铁离子。释放的亚铁离子再和联二吡啶螯合显色。这个显色反应是否能够进行完全, 决定于亚铁离子与联二吡啶间的络合能力和与土壤有机质间的络合能力的

相对大小。亚铁离子与联二吡啶形成螯合物的稳定常数($\log K$)约为 17 (Martell and Calvin, 1953),与土壤有机质形成络合物的表观平均稳定常数约为 2.5—4.0²⁾,二者约相差十四个数量级,因此联二吡啶具有强烈地争夺土壤溶液中络合物的亚铁的能力,可以保证反应进行完全。但是另一方面,既然亚铁离子与植物浸出液形成络合物的完全反应还需要进行数小时 (Bloomfield, 1953),可以有理由设想,络合态亚铁在有联二吡啶时的显色(络合物中亚铁的释放)更需要一定时间才能进行完全。这样就可以将不同时间内联二吡啶与亚铁反应的量对时间作图,将曲线外推到时间为零时的亚铁量即为离子态亚铁量,反应平衡后的亚铁量为离子态与络合态亚铁总量,减去离子态量,即相当于络合态亚铁量。因为在本文中,土壤与水的比例均为 1:1,所以以 ppm 表示的水溶液中的亚铁离子浓度,也即相当于每公斤土壤的毫克数。

(二) 联二吡啶的用量

在区分离子态与络合态亚铁的测定中,联二吡啶的用量是需要考虑的重要因素之一,因为如果联二吡啶的用量不足,离子态亚铁不能在短暂的时间内显色完全,将使离子态亚铁量偏低;相反如果联二吡啶的用量过高,则可使络合态亚铁很快地与联二吡啶反应,因而不清楚地将二者区分开,甚至使离子态亚铁量偏高。为了确定联二吡啶的适宜用量,进行了下面的试验。

分别取不同量的 FeSO_4 溶液,置于 25 毫升的容量瓶中,加入不同量的 0.1% 联二吡

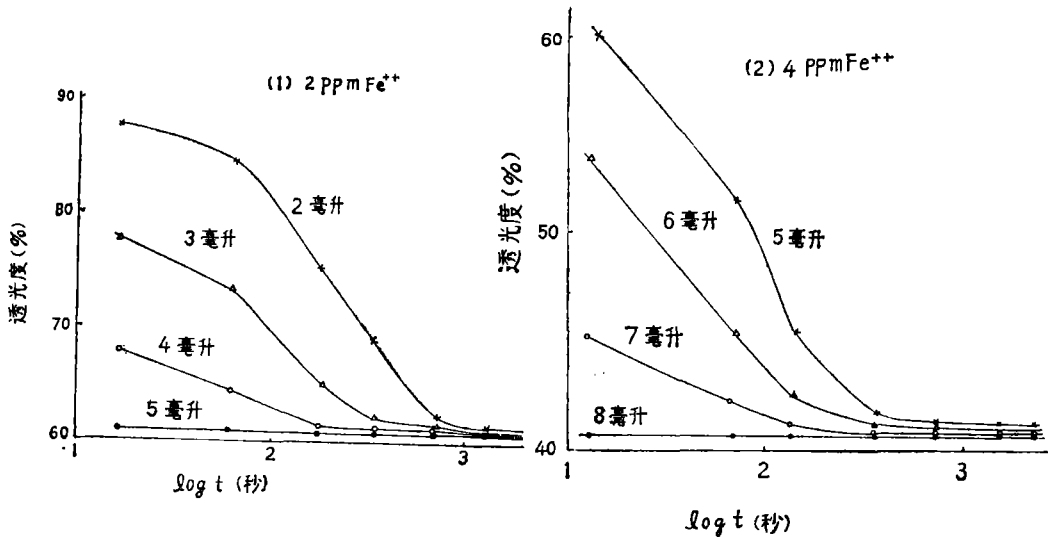


图 1 联二吡啶用量对显色速度的影响

(图中数字代表 0.1% 联二吡啶溶液的毫升数,溶液总体积为 25 毫升)

啶溶液,定容显色,于不同时间在光电比色计上读透光度。从图 1 可以看出,随着亚铁浓度的增加,需要相应地增加联二吡啶的用量,才能使离子态亚铁迅速显色完全。如果用量不足,则需要 1 小时才能显色完全,这就会影响到离子态与络合态亚铁的区别。联二吡啶

用量不足时显色较慢的原因,可能系由于不足以使亚铁离子的水解产物的破坏过程迅速进行所致。根据以上结果和我们的实际经验,当 4ppm 以下的亚铁溶液在 25 毫升的容量瓶中显色时,一般用 0.1% 联二吡啶溶液 10 毫升是比较合适的,这样既可保证离子态亚铁在短暂的时间内显色完全,又可使络合态亚铁在适当的时间内达到显色平衡。如果亚铁含量很少,也可以相应地减少联二吡啶的用量。

(三) 显色时间

根据大量的测定结果,络合态亚铁需要 48 小时才能显色完全。典型的材料示于图 2。图中最早的一次读数(5秒)是用手工操作时在一般的光电比色计上所能读到的最早读数,如果应用自动记录法,结果应该更精确一些。但是由图 2 看出,由于在一段相当长的时间内时间的对数 ($\log t$) 与显色的亚铁量成直线关系,所以这样用外推法测出的离子态亚铁量还是相当准确的。概括所有的显色曲线,基本上可以分为三种类型:(1)开始时为一直线,最后达络合态亚铁显色平衡(变为不随时间而变的另一水平直线)(以图 2 中 1 为代表);(2)经开始时的一段直线后,变为另一斜度更大的直线,二条直线的相交时间因土壤或绿肥种类而异,最后达显色平衡(以图 2 中 2, 3 为代表);(3)经开始时的一段直线后,亚铁量随时间而以曲线状急剧上升,最后达显色平衡(以图 2 中 4 为代表)。关于这些曲线的形状在络合反应平衡上的意义,还需要进行更多的工作。

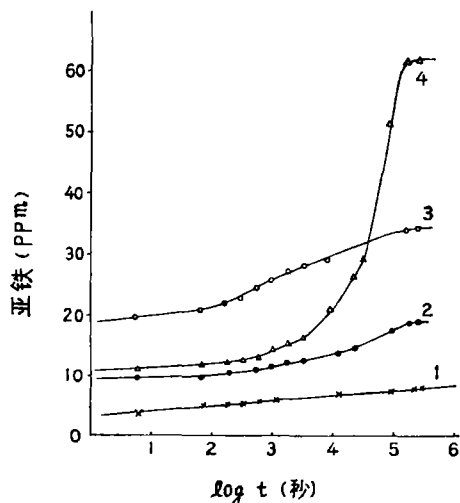


图 2 显色时间与测出的亚铁量的关系

(土壤加绿肥后培养二天的土壤溶液)

1. 红壤性水稻土加 3% 紫云英; 2. 乌砂土加 3% 紫云英;
3. 乌砂土加 3% 萝卜菜; 4. 乌砂土加 3% 苕子。

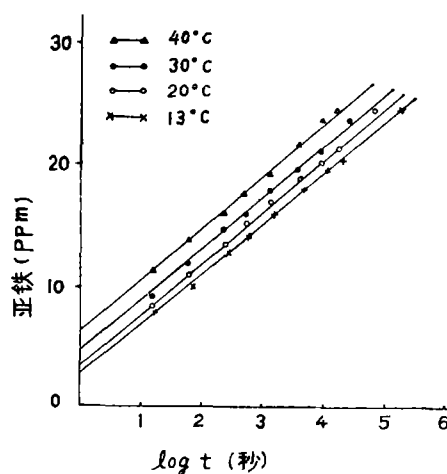


图 3 显色温度的影响

(红壤性水稻土加 3% 紫云英, 培养一天的水提液)

(四) 温度对显色的影响

从理论上讲,显色温度既可以影响反应(显色)速度,又可以影响络合反应的平衡位置,从而影响所测得的两种形态亚铁的数量。为了能较精确地区分络合态和离子态亚铁,希望土壤溶液中原含的络合态亚铁的显色反应慢一些。由于在一定温度范围内离子态亚铁与联二吡啶的反应基本上不受温度的影响,所以总的看来,应该以显色温度较低为宜。为了研究温度的影响,我们用红壤性水稻土加紫云英培养的水提液分别在 13°—40°C 的

不同温度下显色,发现在 13° — 30°C 的范围内,外推到时间零时的离子态亚铁量差异不大(图3)。但在 40°C 显色者,离子态亚铁量偏高,这可能是由于高温有利于土壤溶液中原含的络合态亚铁的离解所引起的。从曲线的位置看,较高的温度有利于显色反应的进行。但所测得的亚铁总量则不受温度的影响,这也是已达显色反应平衡的一个证明。概括上述的材料可以认为,在 $20 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的一般室温范围内,可以不考虑显色温度对测定结果的影响。为了区分得精确一些起见,以选用较低的显色温度为宜。

(五) 土壤溶液的提取及其它测定条件

田间水稻土渍水时表土一般含水 50 — 80% ,用通常方法难于得到足量的土壤溶液,而必须加入适量的水分。从理论上讲,水分的加入既可以影响亚铁在固液相之间的平衡,从而影响水溶态亚铁的浓度,又可以影响亚铁在离子态和络合态之间的分配。为了研究这种影响的程度,我们改变土水比例,测定亚铁总量和两种形态亚铁的数量。从表1的结果

表1 土水比例对亚铁量的影响*

土壤名称	土:水	亚铁浓度(ppm)			亚铁量(毫克/100克土)		
		离子态	络合态	总量	离子态	络合态	总量
涠田型水稻土	1:0.75	0.6	5.2**	5.8**	0.05	0.39**	0.44**
	1:1	0.7	5.7	6.4	0.07	0.57	0.64
	1:1.5	2.7	3.3	6.0	0.40	0.49	0.89
乌砂土	1:0.75	2.2	33.8	36.0	0.17	2.53	2.70
	1:1	2.1	30.3	32.4	0.21	3.03	3.24
	1:1.5	6.5	25.5	32.0	0.97	2.82	3.79
红壤性水稻土	1:0.75	1.2	55.0	56.2	0.09	4.13	4.22
	1:1	1.9	41.0	42.9	0.19	4.10	4.29
	1:1.5	4.0	34.2	38.2	0.60	5.13	5.73
红壤	1:0.75	0.6	2.8	3.4	0.05	0.21	0.26
	1:1	0.7	2.2	2.9	0.07	0.22	0.29
	1:1.5	0.8	2.1	2.9	0.12	0.32	0.44

* 土壤加 5% 萝卜菜,培养 2 天。 ** 可能有些氧化,致使结果偏低。

看,随着水分含量的增加,水溶态亚铁的总浓度和络合态亚铁浓度一般减小,但是离子态亚铁的浓度则反而增大。当换算成每 100 克土壤中的数量时,虽然离子态亚铁量随水分含量的增加而增大,但络合态亚铁量则有大致保持不变的趋势。这些材料说明,络合态亚铁量主要决定于土壤溶液中的络合剂数量,而水分含量的增加却可以促进固相中的亚铁向离子态的转化。因此,为了使测得的结果尽可能符合水稻土中的实际情况,应该以不改变原来的土水比例为宜。但是水分过少时又难于过滤,所以我们一般采用了 1:1 的比例。

亚铁在空气中易被氧化,而土壤溶液自提取至显色测定则需要经过一定时间。从表2的结果看,在放置时间超过 3 分钟后,亚铁显著地被氧化,致使结果偏低。在 17 分钟的时间之内,被氧化的主要是离子态亚铁,由于抗氧化剂的加入可以破坏离子态和络合态亚铁之间的平衡,在这里不能使用,所以在测定过程中需要尽可能缩短提取和放置时间。

表 2 土壤溶液的放置时间对测定结果的影响

土 壤	处 理	放置时间 (分)	亚 铁 (ppm)			总 铁 量* (ppm)
			离 子 态	络 合 态	总 量	
红壤性水稻土	3%紫云英 (6天)	0	110	16	126	125
		3	109	17	126	
		9	101	20	121	
		17	89	31	120	
	3%苕子 (6天)	0	118	12	130	130
		3	115	12	127	
		9	100	15	115	
		17	81	17	98	
	3%萝卜菜 (6天)	0	52	8	60	61
		3	49	8	57	
		9	38	12	50	
		17	30	19	49	
乌 砂 土	5%紫云英 (3月)	0	8.5	5.3	13.8	14.0
		3	8.1	5.7	13.8	
		9	3.9	8.2	12.1	
		17	3.7	6.4	10.1	
	5%苕子 (3月)	0	131	10	141	144
		3	126	11	137	
		9	108	19	127	
		17	93	21	114	
	5%萝卜菜 (3月)	0	139	8	147	
		3	137	7	144	
		9	131	6	137	
		17	127	4	131	

* 用 H₂O₂ 处理后测定。

二、络合态亚铁的电荷性质的区分

(一) 方法原理

在区分络合态亚铁的电荷性质时的基本要求,应该是在操作过程中尽可能少地破坏原来土壤溶液中的离子平衡。当应用离子交换树脂法时,由于区分过程快,被氧化的可能性较小,比较接近于这个要求。但是由于离子交换树脂对中性分子也可能有所吸附(Griessbach,1957),所以有使结果偏低的可能。从理论上讲,如果上述两方面的误差都很小,则溶液通过阳离子交换树脂后的滤液中含带负电荷的络离子和未离解的中性分子(A),通过阴离子交换树脂后的滤液中含带正电荷的络离子、中性分子和亚铁离子(C),A与C之和减去原来土壤溶液中的亚铁总量(T),应该等于未离解的分子态络合物量。反之,如果在淋洗过程中分子态络合物离解很快或者原来溶液中不含中性分子,则A与C之和应与T相等。为了检验上述各种可能性的相对大小,我们进行了比较测定。表3中的平衡法系指第

一节中所述的方法。可以看出,用树脂法所测出的络合态亚铁量之和一般较平衡法测得者稍低。这可能是由于亚铁的氧化和未离解部分的分子吸附的共同结果。材料也表明,滤液中应该已基本上不再含未离解的中性分子。根据图2、3的材料推测,在溶液通过树脂和用水洗涤的整个过程所经过的约半小时的时间内,如果原来溶液含有可以进一步离解的部分,则可约有一半以上释放出来。本方法只能区分络合物离解后带电荷部分的总量,而不能定量地将原来土壤溶液中的带电部分和未离解部分区分开,是一个重大缺点。但是由表3可见,用本法可以区分出络合态亚铁总量中87%左右的电荷性质,所以仍然应该认为是一个有用的方法。

表3 两种方法测得的络合态亚铁量的比较

土 壤	采集地点	处 理	亚铁 (ppm) (树脂法)			亚 铁 (ppm) (平衡法)	树脂法/平衡 法(%)
			正 电 荷	负 电 荷	总 量		
中强度锈水田	福建顺昌	原来湿土	72.7	9.7	82.4	80.9	101
中度锈水田	福建顺昌		5.5	6.0	11.5	13.8	84
浅底烂泥田	福建顺昌		2.3	2.2	4.5	5.7	79
红壤性水稻土	江西进贤	加5%紫 云英培养	8.3	5.4	13.7	15.8	87
沅田型水稻土	江苏兴化		15.3	0.4	15.7	15.4	101
白 砂 土	江西资溪		1.1	0.2	1.3	1.8	72
平 均							87

(二) 树脂柱的高度

为了确定适宜的树脂柱高度,用含250微克的亚铁溶液数份,分别通过不同高度的阳离子交换树脂柱(直径1.2厘米),用联二吡啶检查流出液中的亚铁,结果发现,高于6厘米的树脂柱能完全地将250微克亚铁吸附。当用50毫升1N HCl回收树脂所吸附的亚铁离子时,能够回收97—98%。另以50微克 Fe^{++} 溶液数份分别加0.5M柠檬酸溶液10毫升反应半小时使形成带负电荷的络合态亚铁,再分别通过不同高度的阴离子交换树脂柱,发现15厘米高的树脂柱才能使流出液有极少量的亚铁存在。当再用1N NaOH溶液淋洗树脂柱时,回收的络合态铁只占总量的85—96%,其原因还不清楚。一般土壤中带负电荷的络合态亚铁量并不高,所以看来应用15厘米的树脂柱是足够的。

(三) 淋洗条件

在土壤溶液通过树脂后,需要用水将树脂间隙中存留的铁洗涤完全,但用水量过多也会影响以后的比色。根据试验,当100微克 Fe^{++} 加联二吡啶使形成带正电荷的络合态亚铁并通过阴离子树脂柱后,用蒸馏水20毫升可以使最后的流出液无色,全部流出液中的 Fe^{++} 量为加入量的96%。另取100微克 Fe^{++} ,加10毫升0.5M柠檬酸,反应半小时使形成带负电荷的络合物,通过阳离子交换树脂柱后,约需18毫升蒸馏水使最后的流出液不含亚铁,全部流出液中的铁量为加入量的100%。

一般土壤中带负电荷的络合态亚铁量较少,所以需要吸取10—20毫升水溶液通过树脂。如果土壤的水溶态亚铁量少,往往不易测出带负电荷的络合态亚铁。土壤中离子态和带正电荷的络合态铁量相对地比带负电荷的络合态铁量高得多,所以含铁量较多的土

壤溶液只需 5 毫升左右通过树脂。

在土壤溶液淋洗树脂柱时,宜控制固定的流出速度,在本工作中为每分钟 0.6 毫升。

三、络合态亚铁的表现平均稳定常数的测定

虽然电位滴定法是络合物化学上最常应用的测定稳定常数的方法,而且在土壤化学上,通常也是根据有机质在有和没有金属离子存在时滴定曲线的差异来判断络合物的形成的,但是在土壤学文献上,只有 Coleman 等(1956)曾经用这个方法,来测定铜离子与泥炭之间的形成常数。最近,Stevenson 等(1973)也进行了类似的尝试。关于这个方法的原理,可以参阅 Martell 和 Calvin (1953)的专著,但由于土壤中的有机络合剂组成甚为复杂,而且其与铁离子的络合机理还不清楚,所以有些问题需要加以说明。首先,在计算时,因为无法知道络合剂与亚铁离子之间的反应是分哪几步进行,所以所能测出的仅是平均稳定常数。同时,为了简化计算起见,我们宁愿选择在有 0.5N KCl 溶液存在时测定,这样所得到的又只是表现常数,而不是热力学常数。在本工作中系将绿肥培养液或土壤溶液预先通过阳离子交换树脂,以得到不含金属离子的“氢质络合剂”,但是这样处理后,所测定的实际上仅是带负电荷的络合剂。在计算时所需要的主要数据是不同 pH 下的生成函数 \bar{n} 和所离解的络合剂量 A,因为当 $\bar{n} = 1$ 时,稳定常数 $\log K$ 即等于 $p(A)$,可用 \bar{n} 对 $p(A)$ 作图法求得(图 4)。为了得到 \bar{n} ,可以用络合剂总量减去该 pH 时未离解的部分 [HA] 和未络合的离解部分 [A],即在该 pH 时已与亚铁相络合的 A 量,除以体系中所加入的亚铁量即得。为了计算(A)值,需要利用体系中同时进行的络合平衡和酸碱平衡之间的关系,即

$$[A] = K_s \times \frac{[HA]}{[H]} \quad (1)$$

其中 [HA] 为络合剂的浓度,我们以滴定到 pH7 时所消耗的 NaOH 量代表之。根据弱酸的平衡理论,在 $1/2[HA]$ 即中和一半时所相当的 pH,即为 pK_s 。

根据测定结果,各种提取液的滴定曲线的转折点 pH 很不相同,有的在 pH8 左右,有的低到 pH7 以下。为了便于相互之间进行比较,我们选择了 pH7 作为滴定“终点”,而没有选择各个曲线的转折点 pH。

从以上的简单讨论可见,利用本法所求得的表现平均稳定常数,其绝对值具有很大的条件性,受到一系列因素的影响,但是由于手续简单,所以仍不失为判断土壤中的络合态亚铁的稳定性的一个有用指标。根据测定结果,其值在 2.5—4.0 之间。考虑到亚铁在 Irving-Williams 序中的位置是在锌之后 (Mortvedt, 1972),可以认为这是一个合理的变动范围。

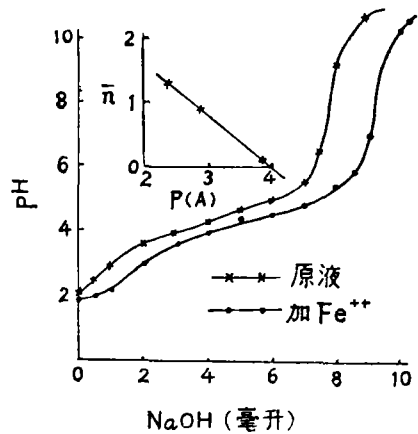


图 4 土壤提取液在亚铁存在时的滴定曲线和表现平均稳定常数的测定
(溷田型水稻土加 5% 萝卜菜, 培养 13 天)
(提取液 10 毫升, Fe^{++} 为 0.005M, NaOH 为 0.1295N)

四、建议的方法

(一) 试 剂

1. 0.1% 联二吡啶溶液：称 1.00 克 α - α' 联二吡啶，溶于 1 升蒸馏水中。
2. 1N HCl。
3. 1N NaOH。
4. 10% 盐酸羟胺溶液。
5. 1N KCl 溶液。

(二) 提 取

称取一定量的渍水土壤，加入蒸馏水使土水比为 1:1；稍为搅拌后离心或快速过滤，使提取过程不超过 3—5 分钟，然后立即进行测定。

(三) 测定和计算

1. 离子态和络合态亚铁的区别。吸取提取液数毫升（视溶液含铁量而定）稀释定容后，吸取 5 毫升稀释液于光电比色计上的比色槽中，迅速加入 0.1% 联二吡啶溶液 2 毫升，快速搅拌，读数，控制起始读数在 5 秒钟左右，随后在 1 分、5 分、10 分、30 分、1 小时…… 48 小时读数，直至显色达到平衡。用不同时间的透光度所相当的铁量对时间的对数作图，将曲线外推到时间零时的亚铁量即为离子态亚铁量，反应平衡后的亚铁量为络合态和离子态亚铁总量，减去离子态亚铁量即为络合态亚铁量。

2. 络合态亚铁的电荷性质的区别。吸取提取液 10—20 毫升，通过直径 1.2 厘米、高 6 厘米的阳离子交换树脂柱，控制流速为每分钟 0.6 毫升，用蒸馏水 20 毫升洗涤树脂柱，流出液用稀碱调到 pH6 左右，加盐酸羟胺溶液 1 毫升，以联二吡啶显色，即可换算出带负电荷的络合态亚铁量。

另取一份提取液 5 毫升，通过直径 1.2 厘米、高 15 厘米的阴离子交换树脂柱，控制流速为每分钟 0.6 毫升，再用蒸馏水 20 毫升洗涤树脂柱，用联二吡啶显色，在不同时间读数，然后按照前述的方法计算带正电荷的络合态亚铁量。

3. 络合态亚铁的表现平均稳定常数的测定。取通过阳离子交换树脂柱的土壤溶液 10 毫升，加 1N KCl 溶液 10 毫升，用 NaOH 滴定，用玻璃电极测 pH，绘滴定曲线。另取一份溶液，加入 0.1M FeSO₄ 溶液 1 毫升，放置 2 小时，使形成络合物后，用同法滴定。任取滴定曲线上的数个 pH 值，根据方法原理中所述的方法，计算该 pH 时所相当的 A 量和 \bar{n} 值，以 \bar{n} 对 p(A) 作图，得一直线，查出 $\bar{n} = 1$ 时的 p(A) 值，即为表现平均稳定常数的对数值 ($\log K$)。

五、摘 要

1. 为了区分土壤溶液中的离子态和络合态亚铁，向溶液中加入联二吡啶，在不同时间比色，48 小时后测出水溶态亚铁总量，外推到时间零时为离子态亚铁量，二者之差为络合态亚铁量。

2. 为了区分络合态亚铁的电荷性质, 将土壤溶液分别通过阳离子和阴离子交换树脂柱, 然后进行测定。

3. 应用电位滴定法, 测定络合态亚铁的表现平均稳定常数。

参 考 文 献

- 保学明、刘志光、吴洵、于天仁, 1964: 水稻土中氧化还原过程的研究 VII. 亚铁的存在形态。土壤学报, 第 12 卷 3 期, 297—306 页。
- 保学明、于天仁, 1965: 螯合物及螯合作用在土壤学中的应用。土壤物理化学专题综述, 133—159 页, 科学出版社。
- 彭拉姆帕鲁马, F. N., 1955 (刘志光、刘藏宇译 1959): 渍水土壤的化学与水稻生长的关系。24—31 页, 科学出版社。
- Betremieux, R., 1951: Etude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols. *Ann. Agron.*, 2: 193—295.
- Bloomfield, C., 1953: A study of podzolization. part I. The mobilization of iron and aluminum by Scots pine needles. *J. Soil Sci.*, 4: 5—16.
- Coleman, N. T. et al., 1956: Formation constant for Cu(II)-peat complexes. *Science*, 123: 330—331.
- Griessbach, R., 1957: Austauschadsorption in Theorie und Praxis, 136—142, Akademie-Verlag.
- Lutwick, L. E. and DeLong, W. A., 1954: Leachates from decomposing leaves: II. Interaction with Soil forming materials. *Can. J. Agric. Sci.*, 34: 203—213.
- Martell, A. E. and Calvin, M., 1953: Chemistry of the Chelate Compounds. Prentice-Hall.
- Mortensen, J. L., 1963: Complexing of metals by soil organic matter. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 27: 179—186.
- Mortvedt, J. J., 1972: Micronutrients in Agriculture. 79—114. *Soil Sci. Soc. Amer.*
- Stevenson, F. J. et al., 1973: Formation constants of Cu^{++} complexes with humic and fulvic acids, *Geoderma*, 9: 129—141.
- Wallace, A. and Shannon, L. M., 1956: Miscellaneous soil and plant chelate studies. in Symposium On The Use of Metal Chelates in Plant Nutrition. 72—80, The National Press.
- Кауричев, И. С., Кулаков, Е. В., Ноздрунова, Е. М., 1958: К вопросу об образовании и миграции железоорганических соединений в почвах. *Почвоведение*, № 12, 1—8.

**STUDIES ON OXIDATION-REDUCTION PROCESSES
IN PADDY SOILS
VIII. CHARACTERIZATION OF THE WATER-SOLUBLE
FERROUS IRON**

Pao Hsüo-ming and Yü Tien-jen

(Nanking Institute of Soil Science, Academia Sinica)

Summary

For the purpose of characterizing the water-soluble ferrous iron in paddy soils, the iron was determined as metal ions and those complexed by organic matter separately. A certain amount of α - α' dipyridyl solution was added to the water extract, and the color intensity was measured at different time intervals. Maximum color intensity was usually obtained after 48 hours. The amount of iron corresponding to the respective color intensity was plotted against the logarithm of time in seconds, and the extrapolated intersection at zero time was taken as the metal ions. The amount of complexed iron was calculated as the difference between the amounts of total ferrous iron and that of metal ions.

The complexed iron was further separated as those carrying negative charge and those carrying positive charge by passing through a column of cation- or anion-exchange resin respectively. It was found that the sum of the two parts was about 87% of the total complexed ferrous iron of the original solution.

Potentiometric method was used for estimating the apparent mean stability constants of the iron complexes in soil solution. Although the absolute value as measured by the suggested method is rather arbitrary and is affected by a variety of factors, it is considered to be a valuable index for judging the relative affinity between the ferrous iron and the water-soluble complexing agents. The value was found to vary within the range of 2.5—4.0.