

土壤中水溶性亚铁络合物的稳定常数

保学明 于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

应用固体电极伏安法,测定了土壤中亚铁络合物的稳定常数。土壤溶液的 $\log K$ 值为 2.6—4.5,平均 3.6。溶液通气后, $\log K$ 值增大。亚铁络合物的 $\log K$ 值比锰络合物约大 0.8 单位。

土壤中亚铁络合物的稳定性与铁的移动和对植物的有效性及毒性有密切的关系。过去我们应用电位滴定法^[1],测得有机物质的分解产物与亚铁的络合物的稳定常数 ($\log K$) 为 2.4—4.8。Schnitzer 和 Skinner^[2]用离子交换平衡法,测得富味酸亚铁的 $\log K$ 为 5.06—5.77。近年来我们发展了一种固体电极伏安法,用以测定锰的络合物的稳定常数^[4]。本工作应用类似的原理,但记录亚铁的还原波,以测定土壤溶液中亚铁络合物的稳定常数。

方 法

使用富含有机质的表层土壤。标本风干过筛后加 20% 水,在烧杯中室温培养一周。用压榨机将土壤溶液压出,在氮气中用包有火棉胶膜的氢型离子交换树脂处理。在模拟试验中,将含 5% 植物物质、20% 土壤的悬液进行培养,过滤后用同法处理。

测定络合物的 $\log K$ 时,在一定量亚铁的 pH 7 的醋酸铵溶液中加入不同量的土壤溶液,使用玻璃碳电极连接极谱仪,测定 E_p , i_{Fe} 和 i_{FeL} ,按(1)式用图解法计算 $\log K$ 。

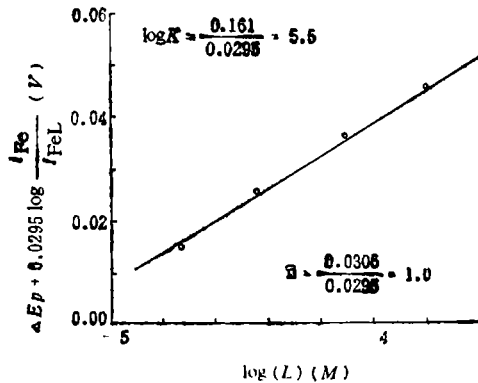


图1 $\log K$ 的图解法测定

Fig. 1 Determination of $\log K$ value by graphical method

$$\Delta E_p + 0.0295 \frac{i'_{Fe}}{i'_{FeL}} = 0.0295\bar{n} \log(L) + 0.0295 \log K \quad (1)$$

式中 ΔE_p 为亚铁在络合剂存在时峰电位的变化; i'_{Fe} 为亚铁单独存在时的峰电流; i'_{FeL} 为亚铁在有络合剂存在时的峰电流; L 为游离络合剂的浓度, \bar{n} 为络合物的平均配位数。因为在本法中络合剂的浓度是以相当于亚铁的浓度(摩尔/升)表示^[4], 所以 \bar{n} 应接近于1, 如图1所示。

结果和讨论

表1示几种植物物质的分解产物的亚铁络合物的稳定常数。因为分解是在嫌气条件

表1 植物物质分解产物的亚铁络合物的稳定常数 (log K)

Table 1 logK values of Fe (II)-complexes of decomposition products of plant materials

植物物质 Plant material	处理* Treatment	分解3天 After incubation for 3 days		分解6天 After incubation for 6 days	
		原液 Original solution	通气后 Aerated	原液 Original solution	通气后 Aerated
紫云英 Astragalus	对照 (CK)	4.0	4.5	4.5	6.5
	黄棕壤**	3.8	3.8	3.2	5.2
	砖红壤***	3.1	4.1	3.0	5.0
苕子 Vetch	对照	4.6	5.7	5.0	5.6
	黄棕壤	3.9	4.2	2.7	4.5
	砖红壤	3.5	4.5	2.3	4.6
稻草 Rice straw	对照	4.0	5.2	4.5	5.3
	黄棕壤	3.2	4.0	3.5	3.4
	砖红壤	3.0	4.2	2.8	3.0
平均 Mean		3.7	4.5	3.5	4.8

* 5%植物、20%土壤的水悬液培养一周; ** 黄棕壤 Yellow-brown soil; *** 砖红壤 Laterite.

下进行, 所以有些络合剂是还原性的^[4]。由表1可见, 溶液通气1小时后, log K 值增加, 这表明氧化态的络合剂较还原态者具有更强的络合能力。当然, 通气时某些易挥发性的低分子量的物质被驱出, 也可能是一个原因。通气后溶液的 pH 升高1—2单位, 可能是还原性物质氧化时消耗质子和某些有机酸挥发出去的共同结果。

从表中还可见到, 加土壤的处理, log K 值较小, 特别是加入砖红壤者。可以设想, 这是由于络合能力较强的络合剂被土壤吸附所致。已经知道, 土壤中的有机络合剂主要带负电荷^[2,4]。由于砖红壤带大量正电荷, 对络合剂的吸附力应该较强。

表2示亚铁络合物和锰络合物的 log K 值的比较。可以看出, 无论是原来的土壤溶液或通气后的溶液, 前者较后者为大。这与简单络合剂的金属离子络合物的 Irving-Williams 序一致。从定量的角度看, 二者的 log K 值之差平均为0.8单位。由于还原条件下土壤中亚铁的数量一般比亚锰多得多, 所以再联系到表2的材料来考虑, 自然条件下土壤中的络合剂主要是与亚铁结合, 而不是与锰结合。这一点在两种元素的移动和对植物的有效性方面应有重要意义。

表 2 亚铁络合物和锰络合物的 $\log K$ 的比较Table 2 Comparison between $\log K$ of Fe(II)-complexes and that of Mn(II)-complexes

土 壤* Soil	原 液 Original solution		通气后 Aerated	
	Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺
混交林黄壤(贵州) Yellow earth under mixed forest	4.2	3.2	4.7	3.8
竹林黄壤(江西) Yellow earth under bamboo	3.1	4.1	5.6	4.5
黄壤腐殖质层(江西) Humus layer of yellow earth	4.0	2.0	4.1	3.7
草地红壤(江西) Red earth under grass	3.6	3.3	4.3	3.7
原生林砖红壤(云南) Latosol under primary forest	3.5	3.0	4.2	3.3
季雨林砖红壤(云南) Latosol under monsoon forest	4.4	3.1	4.6	3.8
平均 Mean	3.8	3.1	4.6	3.8

* 加水 20% 培养一周。

表 3 某些土壤溶液*的亚铁络合物的稳定常数

Table 3 Stability constants of Fe(II)-complexes of some soil solutions

土壤情况 Description of soil	有机质(%) Organic matter	络合容量 ($M \times 10^4$) Complexing capacity	$\log K$
紫金山坡积土(江苏) Colluvial	9.30	—	2.8
紫金山人工林(江苏) Under artificial forest	2.26	—	2.6
紫金山枯枝落叶层(江苏) Litter layer	10.80	8.0	4.5
棲霞山坡积土(江苏) Colluvial	8.06	4.0	3.2
棲霞山竹林(江苏) Under bamboo forest	9.22	4.7	4.2
井岗山小井(江西) Mountain soil	9.38	5.7	4.3
井岗山老营盘(江西) Red earth under shrub	12.20	5.9	3.6
混交林黄壤(贵州) Yellow earth under mixed forest	10.17	4.8	4.2
季雨林砖红壤(云南) Latosol under monsoon forest	7.98	5.6	4.4
铁芒萁红壤(广东) Red earth	—	4.1	2.6
丁湖山黄壤(广东) Yellow earth, Dinghu Mt.	—	4.0	3.1

* 加水 20% 培养一周。

表 2 中的土壤是加水 20% 后培养的,这时微生物的活动条件基本上是好气性的或仅为弱度嫌气性的。但是从表看到,无论亚铁络合物或锰络合物,通气后溶液的 $\log K$ 值均较原来溶液为大。这表明,原来溶液中某些络合剂仍是以还原态存在。已经知道^[5],中国南方自然植被下的红黄壤表层的 Eh 值比下层低 100—200 毫伏,并含有 $0.5—5.0 \times 10^{-5} M$ 的还原性物质。

我们应用本文所述的方法,测定了一些南方土壤中亚铁络合物的稳定常数。某些代表

性结果列于表 3。表中也列出了土壤有机质含量和土壤溶液的络合容量。络合容量的测定方法见文献[4]。可以看出, $\log K$ 值的变异范围为 2.6—4.5, 平均 3.6, 与用电位滴定法^[1]得到的结果 2.4—4.8 一致。由于土壤溶液含有各种不同络合能力的络合剂, 两三个单位的 $\log K$ 值差异不足为奇。也应该指出, 本工作中所测得的 $\log K$ 仅是一个表观的平均数值。

本工作中所测得的 $\log K$ 值, 或许接近于自然条件下土壤中的实际数值。显然, 亚铁与有机物质的络合作用在渍水土壤及有植被的自然土壤中移动方面有重要意义。已经知道^[2], 这些土壤的表层的含铁量比其下层为低。还有理由设想, 这也是某些植物仍能在含有大量水溶性亚铁的土壤上正常生长, 而且在植物受亚铁的毒害程度与水溶性亚铁总浓度(它包括离子态和络合态)之间常没有直线相关的原因之一。

参 考 文 献

- [1] 保学明、刘志光、于天仁, 1978: 水稻土中氧化还原过程的研究 IX. 水溶性亚铁的形态。土壤学报, 第 15 卷 2 期, 174—181 页。
- [2] 于天仁等, 1983: 水稻土的物理化学。第 4, 9, 10 章。科学出版社。
- [3] Schnitzer, M. and Skinner, S. I. M., 1966: Organo-metallic interactions in soils: 5. Stability constants of Cu^{2+} - Fe^{2+} -and Zn^{2+} -fulvic acid complexes. *Soil Sci.*, 102: 361—365.
- [4] Bao Xue-ming, Ding Chang-pu and Yu Tian-ren, 1983: Stability constants of Mn(II) -complexes in soils as determined by a voltammetric method. *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.*, 146: 285—294.
- [5] Ding chang-pu, Liu Zhi-guang and Yu Tian-ren, 1984: Oxidation-reduction regimes in some oxisols of torpical China. *Geoderma*, 32: 287—295.

STABILITY CONSTANTS OF Fe(II) -COMPLEXES IN SOILS

Bao Xueming and Yu Tianren

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

The stability constants of Fe(II) -complexes were determined on the basis of the shift in peak potential during the reduction of Fe^{2+} in the presence of complexants. The $\log K$ values for soil solutions ranged from 2.6 to 4.5. A change of pH by 1 unit induced a change of $\log K$ by 0.92 unit on average. Aeration of the soil solution led to an increase in $\log K$ value. The $\log K$ values for Fe(II) -complexes were larger than those for Mn(II) -complexes by about 0.8 unit.