

铁锰络合物的稳定常数与有机 络合剂的分子量的关系

保 学 明

(中国科学院南京土壤研究所)

摘要

将各种植物或土壤的水溶性分解产物区分为分子量小于 500, 500—1000 和大于 1000 的三组, 测定了其中有机络合剂的浓度及与亚铁、锰的络合物的稳定常数。三组分别占络合剂总量的 30%, 36% 和 33%, 其中茎秆较多的植物的分解产物中分子量大的组分所占的比例较大。分子量较大的络合剂的铁锰络合物的 $\log k$ 值可比分子量较小者大 1—2 个数量级。亚铁络合物的 $\log k$ 值较相应的锰络合物者为大。有机络合剂既带负电荷, 也带正电荷。亚铁络合物有相当大的抗氧化作用稳定性。

为了研究土壤中铁、锰络合物的稳定性, 我们曾用电位滴定法^[1]和示波伏安法^[2,3], 测定了有机物质的嫌气分解产物的亚铁、锰络合物的稳定常数, 其值变动于 2.5—5.0 之间, 与有机质的种类和分解阶段有关。其中亚铁的有机络合物的 $\log k$ 值大于锰的有机络合物者 1—2 个数量级^[3]。

金属-有机络合物的稳定性与有机物质的类型及聚合程度有关^[4]。土壤中有机络合剂的组成甚为复杂, 目前还无法进行精密区分。本文就有机物质的分解产物中不同分子量的组分与亚铁、锰离子的络合能力进行研究。

一、方 法

(一) 植物分解产物的制得 将各种阴干的植物磨碎过筛, 在容量为 150 毫升的三角瓶中配成 5% 的水悬液, 在室温下嫌气培养一周。

(二) 不同分子量组分的区分 将培养液通气 2 小时以上, 用包有火棉胶膜的氢质阳离子交换树脂处理溶液, 以除去游离的金属离子, 然后将溶液注入装有分子量小于 500 的微孔过滤膜 (型号为 Micro Filtration Systems) 的装置, 真空抽滤, 直至无滤出液为止。滤出液中含有分子量小于 500 的有机组分。将上部溶液注入分子量 1000 的过滤膜装置, 抽滤至无滤液滴下, 滤出液为分子量 500—1000 的有机组分, 上部溶液为分子量大于 1000 的组分。

(三) 稳定常数的测定 在恒定的离子强度、pH 和温度条件下用玻璃碳电极示波伏安法测定锰和亚铁离子在添加络合剂前后氧化(对锰)或还原(对亚铁)电位及电流的变化, 通过计算求得稳定常数 $\log k$ 值^[5,6]。

(四) 络合剂浓度的测定 用最大络合容量法^[7]测定。

二、结果和讨论

(一) 不同分子量的有机络合剂的浓度

据 Wilson^[5] 及 Schnitzer^[6] 研究, 富里酸的分子量在 630—2000 之间。考虑到土壤溶液或植物培养液中的水溶性络合剂的分子量应该与富里酸相近, 因此选择了分子量为 500 和 1000 的微孔过滤膜, 将络合剂分为三级, 即分子量小于 500, 500—1000 和大于 1000。由表 1 的分析结果可见, 在相同的培养条件(悬液均含 5% 植物)下, 各种植物的培养液中络合剂的总浓度相差不是很大, 均在 $1.5 \times 10^{-3} M$ 至 $3.4 \times 10^{-3} M$ 的范围。三个分子量范围的组分所占的比例分别平均为 31%, 36% 和 33%。但是各种植物之间的差异颇大。从趋势看, 似乎茎秆较多的植物如稻草、苕子和柽麻的分解产物中大分子量的组分所占的比例较大, 而叶较多的植物如苜蓿和三叶草的分解产物中小分子量的组分所占的比例较大。

表 1 不同分子量的络合剂的相对浓度

Table 1 Relative concentration of complexing agents with different molecular weights

样 品 Plants	络合剂浓度 ($M \times 10^3$) Complexing agent concentration				占总量(%) % in total content		
	<500	500—1000	>1000	总量	<500	500—1000	>1000
稻草	0.44	1.04	1.90	3.38	13	31	56
苕子	0.94	0.85	1.30	3.09	30	28	42
柽麻	0.45	0.52	0.57	1.54	29	33	37
毛叶苕子	0.81	0.87	0.66	2.34	35	37	28
苜蓿	0.83	0.54	0.64	2.01	41	27	32
紫云英	1.18	1.18	0.98	3.34	35	35	29
羊卵草	0.73	1.61	0.57	2.93	25	56	20
三叶草	1.08	1.10	0.44	2.62	41	42	17

(二) 不同分子量的有机络合剂的铁、锰络合物的稳定常数

不同分子量的有机络合剂与亚铁、锰的络合物的稳定常数 ($\log k$) 列于表 2。由表 2 可见, 总的趋势是, 分子量大于 1000 的有机组分对铁、锰的络合能力较分子量小于 500 者为强, $\log k$ 值的差异可达 2 个数量级。分子量介于 500 和 1000 之间者的 $\log k$ 值介于二者之间。由表还可看到, 对于同一组分的有机络合剂, 亚铁离子的络合物的稳定常数较锰离子者为大, 这与过去得到的结果^[3]一致。

(三) 有机络合剂的某些性质

可以设想, 在不同分子量的有机组分中, 功能基的性质应该与络合物的稳定性有密切关系。为了阐明这个问题, 将区分后的溶液在 30℃下干燥后置于放有 P_2O_5 的干燥器中一星期, 再进行红外光谱测定¹⁾, 典型的结果如图 1 所示。苕子和柽麻分解液中分子量大于 1000 的组分具有明显的酰胺基, 羰基和羟基的吸收峰, 苒子者还含有醇羟基。分子量

1) 红外光谱由陆长青同志测定, 特此致谢。

表 2 不同分子量的络合剂的 Fe^{2+} , Mn^{2+} 络合物的稳定常数 ($\log K$)

Table 2 Stability constants of $\text{Fe}(\text{II})$ - and $\text{Mn}(\text{II})$ -complexes for complexing agents with different molecular weights

植物种类 Plants	络合剂分子量 Molecular wt. of complexing agents	$\log K$	
		Fe^{2+}	Mn^{2+}
稻 草	<500	4.6	3.0
	500—1000	4.6	3.1
	>1000	5.2	3.6
苔 子	<500	4.1	2.8
	500—1000	5.1	3.3
	>1000	5.3	4.0
槿 麻	<500	2.5	—
	500—1000	2.6	—
	>1000	3.2	—
毛叶苔子	<500	2.5	—
	500—1000	3.4	—
	>1000	4.1	—
苜 蓿	<500	2.0	—
	500—1000	2.4	—
	>1000	2.7	—
紫 云 英	<500	4.2	2.8
	500—1000	4.4	3.0
	>1000	5.0	3.8
羊 胚 草	<500	3.1	2.8
	500—1000	3.9	3.1
	>1000	5.0	4.4
黄壤表层	<500	2.5	—
	500—1000	2.6	1.2
	>1000	3.2	2.7

小的组分中酰胺-I 和酰胺-II 的吸收峰都很弱, 而且不含醇羟基。表 2 中大分子量的组分与铁、锰的络合能力较强, 可能与该组分含酰胺基多肽化合物有关^[7]。分子量小的组分中 COO^- 及 OH^- 基的吸收峰比大分子量的组分者为弱, 其络合物的稳定常数较小也是合理的。

图 1 的材料表明, 如果这些植物的分解产物所含的功能基在适当的条件下充分离解, 则分解产物既可带负电荷, 又可带正电荷。为了验证这个问题, 将培养两周的 5% 紫云英的过滤液分别通过阳离子交换树脂柱或阴离子交换树脂柱, 然后分别加入砖红壤或黄棕壤(土液比为 1:2.5), 再测定上部清液的透光度, 结果表明, 通过阳离子交换树脂的溶液(含带负电荷和电中性的组分)与砖红壤接触后在 400 毫微米波长时的透光度与另一种与

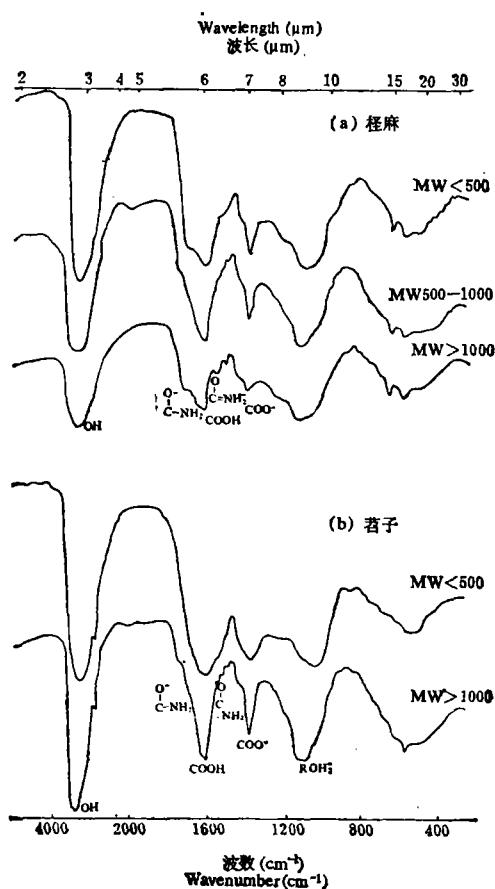


图 1 不同分子量的植物分解产物的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectroscopy for decomposition products of plant materials with different molecular weights

黄棕壤接触后的溶液比较起来显著为大, 其差异程度比通过阴离子交换树脂柱的溶液(含带正电荷和电中性组分)者为大。已经知道, 砖红壤带的正电荷较黄棕壤为多, 这样, 它能吸附较多的带负电荷的植物分解产物。

为了考察亚铁离子与这些有机络合剂络合后抵抗氧化作用的能力, 进行了如下试验。用氯化高铁与植物培养两周后, 将过滤液在 30℃ 下干燥, 将干物质溶于水, 然后测定离子态与络合态亚铁的量^[1, 2]。结果表明, 稻草液的干物质中络合态亚铁占铁总量的 31%, 离子态占 23%, 其余的 46% 应为高铁。应用穆氏贝尔仪测定干物质中亚铁占铁总量 20%, 高铁占 50%。苕子液干物质中络合态亚铁占铁总量的 42%, 高铁占 36%。这些材料说明, 即使在将植物培养液于 30℃ 干燥的条件下, 仍有相当大部分的络合态亚铁不致被氧化。可见, 尽管土壤中亚铁、锰的有机络合物的稳定常数的数值不是很大, 但是在自然条件下, 络合物的形成对于这些元素的移动却具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 保学明、刘志光、于天仁, 1978: 水溶态亚铁的存在形态。土壤学报, 第 15 卷 2 期, 174—181 页。
- [2] 于天仁等, 1984: 水稻土的物理化学。第十章, 科学出版社。
- [3] 保学明、于天仁, 1986: 水溶性铁络合物的稳定常数。土壤学报, 第 23 卷 1 期, 44—47 页。
- [4] 保学明, 1986: 酸合作用在土壤学中的应用。土壤学进展, 第 1 期, 14—18 页。
- [5] 中国科学院地球化学研究所, 1981: 有机地球化学。科学出版社。
- [6] Schnitzer M. and Skinner S. I. M. 1966: Organo-metallic interaction in soil: 5 stability constant of Cu²⁺-Fe²⁺-and Zn²⁺ fulvic acid complexes. Soil Sci., 102: 361—365.
- [7] Theophanides, T. M., 1979: Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules. D. Reidel publishing Company.
- [8] Bao, X. M. Ding, C. P. and Yu, T. R. 1983: Stability Constant of Mn(II) complexes in soil as determined by a voltammetric method. Z. pflanzenernähr, Bodenkd., 146: 285—294.

STABILITY CONSTANTS OF Fe(II)- AND Mn(II)-COMPLEXES IN RELATION TO THE MOLECULAR WEIGHT OF COMPLEXING AGENTS

Bao Xueming

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

The water-soluble decomposition products of different plant materials and soils were separated into three fractions according to their molecular weight, namely smaller than 500, 500—1000 and larger than 1000, and the concentration of complexing agents and the stability constants with Fe^{2+} or Mn^{2+} ions were determined. The three fractions accounted for 31%, 36% and 33% on average of the total complexing agents respectively, the fraction of a larger molecular weight was higher in proportion in the decomposed materials of plants having more stems. The stability constants of Fe(II)-and Mn(II)-complexes for the larger molecular weight fraction were comparatively larger by an order of magnitude of 1—2. The $\log k$ values for Fe(II)-complexes were larger than the corresponding Mn(II)-ones.

The complexing agents in the decomposition products of plant materials carried both negative charges and positive charges. Fe(II)-complexes showed a high stability against air-oxidation.