

УДК 631.413.03.001.1

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ В ПОЧВЕ
С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОНОВ**

В. И. САВИЧ

(Кафедра почвоведения)

Важное значение для теории и практики почвоведения имеет знание подвижности элементов и соединений в почве, а также их фракционного состава. К основным недостаткам существующих методик определения фракционного состава относится отсутствие строгой селек-

тивности вытяжек, применяемых для вытеснения отдельных фракций; единых общепризнанных признаков для выделения фракций; строгих количественных параметров, позволяющих отличить одну фракцию от другой; отсутствие забуферности применяемых вытяжек. Все это обуславливает необходимость поисков новых путей оценки фракционного состава.

Предлагаемая методика определения фракционного состава ионов с применением комплексонов служит дополнением к существующим. Ее преимуществом является возможность расчета относительного содержания ионов, связанных в комплексы, имеющие определенную константу устойчивости, а также расчета изменения энергии Гиббса, необходимого для вытеснения определенных фракций. Кроме того, она позволяет с единой точки зрения подойти к определению фракционного состава всех соединений почвы.

В настоящей работе дается теория определения фракционного состава соединений ионов в почве, рассматриваются практические расчеты, которые можно провести на основании эффективных констант устойчивости связи ионов с составными частями ППК.

Теоретические основы определения фракционного состава соединений ионов в почве с применением комплексонов

Принцип метода основан на конкурирующем комплексообразовании. Принимается, что растворы комплексонов вытесняют из почвы только те ионы, прочность связи которых с ППК меньше, чем применяемого комплексона с данным ионом. При определении фракционного состава анионов почвы исходим из того, что из почвы вытесняются только те формы анионов, которые связаны с катионами ППК менее прочно, чем эти же катионы с десорбентом. Расчеты в первую очередь правомерны для обменных форм ионов и ионов, входящих в состав комплексов с ППК.

При этом необходимо учитывать эффективные константы устойчивости образующихся комплексов $K^{\text{эф}}$, зная которые, можно рассчитать изменение энергии Гиббса, наблюдающееся при образовании этих комплексов

$$\Delta G = -RT^{\circ} \ln K^{\text{эф}}, \quad (1)$$

$$\Delta G = -1,987 \cdot 2,36(273 + t) \lg K^{\text{эф}}, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная; T° — температура по Кельвину; t — температура по Цельсию [10]. Условием вытеснения является

$$\lg K_{\text{ППК-М}}^{\text{эф}} < \lg K_{\text{Л-М}}^{\text{эф}}. \quad (3)$$

Более точно константа равновесия равна отношению соответствующих констант

$$K = \frac{K_{\text{К-Л}}}{K_{\text{М-Т}}}, \quad (4)$$

где Т — лиганд ППК; Л — лиганд десорбент. Если в системе присутствуют комплексообразователи Л и Т с числом лигандов x и p , то по Ф. Умланд [9]

$$\frac{[\text{T}]^p}{[\text{L}]^x} = \frac{(K_{\text{ML}_x}^{\text{эф}}) [\text{MT}]^p}{(K_{\text{MT}_p}^{\text{эф}}) [\text{ML}_x]}. \quad (5)$$

Приняв, что количество иона, вытесняемого из ППК, должно составить 99,9 % от его содержания в обменной форме, имеем

$$[\text{ML}_x] \geq [\text{MT}_p] \cdot 10^3. \quad (6)$$

Применяя 0,1 н. раствор десорбента при отношении почва:раствор 1:100 и считая емкость поглощения почвы не выше 50 мг·экв на 100 г, получим $\frac{[T]}{[L]} = -0,05 - 0,2$ зависимости от дентантности лигандов. Принимая условно $p=x$ (в действительности p для ППК равно от 2 до 3), получим, что при соотношении почва:раствор 1:100 комплексом десорбентом 0,1 н. концентрации на 99% будут вытеснены те ионы, которые связаны с ППК на 1—2 порядка менее прочно, чем применяемый десорбент с вытесняемым ионом

$$\lg K_{\text{ППК-м}}^{\text{эф}} < \lg K_{\text{L-м}}^{\text{эф}} - 2. \quad (7)$$

(В данном случае применяется избыток комплексона и отсутствует конкуренция между катионами за связь с лигандом).

Для расчета фракционного состава ионов в почве необходимо знание эффективных констант устойчивости комплексов применяемых десорбентов с вытесняемыми катионами, т. е. констант устойчивости с учетом эффекта протонирования, дополнительного конкурирующего комплексообразования, образования гидроксикомплексов, комплексных кислот. Эффективная константа устойчивости должна рассчитываться как для комплекса ППК-М (М-Т), так и для комплекса десорбент-М (М-Л). Исходя из имеющихся работ [3, 6, 9, 10] расчет возможен по следующим формулам:

$$(K_{\text{M-L}}^{\text{эф}})_{\text{н. з. он}} = \left[\frac{\beta [M] a [L]}{\gamma [ML]} \right], \quad (8)$$

$$\lg K^{\text{эф}} = \lg K^T - \lg \beta - \lg a + \lg \gamma, \quad (9)$$

где a — поправка на эффект протонирования

$$a = \frac{[L']}{[L]}, \quad (10)$$

$$[L'] = [L] + [LH] + [H_2L] + \dots [H_xL], \quad (11)$$

β — поправка на конкурирующее комплексообразование

$$\beta = \frac{[M']}{[M]}, \quad (12)$$

$$[M'] = [M] + [MA] + [MA_L] + \dots \sum_{i=0}^{i=m} [MA_i], \quad (13)$$

γ — поправка на образование гидроксикомплексов и комплексных кислот

$$\gamma = \frac{[ML']}{[ML]}. \quad (14)$$

При образовании комплексных кислот

$$[ML'] = [ML] + [HML] + [H_2ML] \dots \quad (15)$$

при образовании гидроксикомплексов

$$[ML'] = [ML] + [M(OH)L] + [M(OH)_2L] + \dots [M(OH)_3L] + \dots [M(OH)_xL]. \quad (16)$$

Таким образом, при кислой реакции среды следует учитывать эффект протонирования лиганда a , образование комплексных кислот $\gamma_{\text{н}}$, а при щелочной — образование гидроксикомплексов $\gamma_{\text{он}}$ и гидроокисей β . Во всех случаях могут присутствовать конкурирующие комплексообразователи, поэтому необходимо учитывать эффект их наличия β , причем правильнее учитывать эффективные константы их устойчивости (как и для гидроокисей). Подобные поправки следует вводить не только на

лиганд десорбента, но и на лиганд ППК. Поправка на эффект образования гидроокисей рассчитывается по следующим формулам:

$$\beta = 1 + \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}]} + \frac{[\text{M}(\text{OH})_2]}{[\text{M}]} + \dots + \frac{[\text{M}(\text{OH})_n]}{[\text{M}]}, \quad (17)$$

$$\frac{[\text{M}(\text{OH})_x]}{[\text{M}]} = \frac{[\text{OH}]^x}{K_\gamma}, \quad (18)$$

где K_γ — константа диссоциации иона $\text{M}(\text{OH})_x^{n-x}$

$$\beta = 1 + \frac{[\text{OH}^-]}{K_1} + \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_1 K_2} + \dots \quad (19)$$

При отсутствии данных о константах диссоциации $\text{M}(\text{OH})_x^n$ их можно рассчитать из произведений растворимости (ПР)

$$K = \frac{[\text{M}][\text{OH}]^n}{[\text{M}(\text{OH})_n]} = \frac{\text{ПР}}{[\text{M}(\text{OH})_n, (\text{недис})]}. \quad (20)$$

Значения их берутся из таблиц. По ПР рассчитывается концентрация диссоциированного $\text{M}(\text{OH})_n$, а

$$[\text{M}(\text{OH})_{n(\text{недис})}] = S - [\text{M}(\text{OH})_{n(\text{дис})}], \quad (21)$$

где S — растворимость соединения, моль/л. Поправка на эффект протонирования получается по формуле

$$a = 1 + K_{\text{HL}}[\text{H}^+] + K_{\text{HL}}K_{\text{H}_2\text{L}}[\text{H}^+]^2 + K_{\text{HL}}K_{\text{H}_2\text{L}}K_{\text{H}_3\text{L}}[\text{H}^+]^3, \quad (22)$$

где K_{HL} — константа диссоциации десорбента.

Поправку на образование гидроксикомплексов γ_{OH} находим следующим образом:

$$\gamma_{\text{OH}} = 1 + \frac{[\text{M}(\text{OH})\text{L}]}{[\text{ML}]} + \frac{[\text{M}(\text{OH})_2\text{L}]}{[\text{ML}]} + \frac{[\text{M}(\text{OH})_x\text{L}]}{[\text{ML}]}, \quad (23)$$

где

$$\frac{[\text{M}(\text{OH})_x\text{L}]}{[\text{ML}]} = \frac{[\text{OH}]^x}{K_\gamma}, \quad (24)$$

а K_γ — константа нестойкости $\text{M}(\text{OH})_x\text{L}$.

Поправка на образование комплексных кислот γ_{H} равна

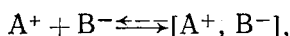
$$\gamma_{\text{H}} = 1 + \frac{[\text{HML}]}{[\text{ML}]} + \frac{[\text{H}_2\text{ML}]}{[\text{ML}]} \dots, \quad (25)$$

где

$$\frac{[\text{H}_x\text{ML}]}{[\text{ML}]} = \frac{[\text{H}]^x}{K_\gamma},$$

а K_γ — константа нестойкости H_xML .

При увеличении ионной силы раствора возможно образование ионно-ассоциатных комплексов



Константа ассоциации $K_{\text{ас}}$ должна учитываться при оценке количества свободных ионов и их активности как побочная реакция комплексообразования $K^{\text{эф}} = K^{\text{т}} - K_{\text{ас}}$. В воде ионная ассоциация ярко выражена только для электролитов с многозарядными ионами. Значение $K_{\text{ас}}$ для 2:2 и 1:4 электролитов составляет ≈ 200 , для 1:3 — ≈ 25 , для 1:2 и 2:1 — $\approx 1-10 \text{ M}^{-1}$ [1]. Для 1:1 электролитов $K_{\text{ас}}$ в воде равна ≈ 1 [1]. В почвенном растворе при наличии органических растворителей $K_{\text{ас}}$ может быть выше, однако $pK^{\text{а}}$, очевидно, не превышает —2.

Таким образом,

$$\lg K^{\text{эф}} = \lg K^{\text{т}} - \lg \beta - \lg a + \lg \gamma - \lg K_{\text{ас}}. \quad (26)$$

Аналогичные расчеты должны быть проведены и для десорбента, и для ППК. Однако для сорбционных мест ППК учесть все поправки в настоящее время не представляется возможным. Прочность связи вытесняемых из почв ионов можно рассчитать, используя сначала уравнение (7), а затем уравнение (2). Для уточнения расчетов следует ввести поправку на эффект протонирования функциональной группы ППК, и поэтому необходимо знать значения констант диссоциации функциональных групп ППК, которые могут быть определены двумя методами: а) по дифференциальным кривым кислотно-основного титрования

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V), \quad (27)$$

$$pK_a = 0,5 \text{ pH} \quad (28)$$

в точке эквивалентности [2], где V — объем титранта, мл; б) по кривым зависимости

$$Eh = f(pH), \quad (29)$$

$$pK = pH \quad (30)$$

в точке эквивалентности и точке перегиба [5].

Для определения pK_a проводится потенциометрическое титрование суспензии почвы (при отношении почва:вода 1:5) растворами 0,1 н. HCl и 0,1 н. NaOH. Для расчета зависимости (29) после каждой порции (0,1—0,2 мл) добавленного титранта потенциометрически определяется pH, а для расчета зависимости (30) — pH и Eh. Так как ППК многофункционален, то для него характерно наличие функциональных групп с несколькими константами диссоциации. Однако если их значение pK_a отличается менее чем на 2,7, то указанными методами константы раздельно не определяются. Более точен метод Нойеса. Определив величины K_a для ППК, можно рассчитать по формуле (22) поправку на эффект его протонирования $lg a_{\text{ППК}}$. После внесения этой поправки формула (7) преобразуется в неравенство следующего вида:

$$(lg K_{\text{ППК-м}}^{\text{эф}} - lg a_{\text{ППК}}) < lg K_{\text{L-м}}^{\text{эф}} - 2. \quad (31)$$

Расчеты некоторых параметров по значениям эффективных констант нестойкости комплексов ионов с ППК

Метод конкурирующего комплексообразования позволяет установить количество соединений ионов в почве с определенным произведением растворимости $pL^{\text{эф}}$ и их комплексов, имеющих разные значения эффективных констант нестойкости ($pK^{\text{эф}}$). Вытеснив ионы из почв растворами комплексонов при различных температурах, можно рассчитать изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) в ходе реакции согласно уравнению [8]

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{4,575} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}, \quad (32)$$

где K — константы обмена.

Изучение данных процессов в кинетике дает возможность определить энергию активации реакции E_a и константу скорости реакции вытеснения ионов из ППК в раствор k [8]

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (33)$$

где $R = 1,987$ кал/град·моль. В первом приближении реакция может быть описана суммой уравнений химической кинетики первого порядка. Константа скорости для химической реакции первого порядка определяется следующим выражением:

$$2,303 \lg \frac{A_0}{A} = kt, \quad (34)$$

где A_0 и A — концентрации вытесненного иона соответственно на время t_0 и t .

Полученные данные позволяют определить возможность миграции ионов в почве; сорбции и миграции в ней удобрений; поглощения элементов питания растениями; оценить параметры комплексных органоминеральных удобрений и рассчитать некоторые параметры регуляторов ОВ состояния. Ниже дается краткое рассмотрение этих вопросов.

Оценка возможности миграции ионов в почве. При миграции иона возникает конкурирующее комплексообразование между ним (комплексом, ионным ассоциатом) и ППК, а также между катионами за связь с лигандом раствора и с ППК (аналогично и для анионов). Константа равновесия определяется соотношением эффективных констант устойчивости и констант скоростей реакций. Для расчета миграции необходимо знать $K_{M-L}^{\text{эф}}$ и $K_{M-ППК}^{\text{эф}}$, где L — лиганд почвенного раствора.

$$K = \frac{K_{M-L}^{\text{эф}}}{K_{M-ППК}^{\text{эф}}}; \quad k = \frac{k_{M-L}}{k_{M-ППК}}. \quad (35)$$

Миграция за время t определяется выражением

$$X_t = X_0 e^{At}, \quad (36)$$

где

$$A = f\left(W; \frac{t}{W}; K; k\right), \quad (37)$$

$$dA = \frac{\partial A}{\partial W} dW + \frac{\partial A}{\partial K} dK + \frac{\partial A}{\partial \left(\frac{t}{W}\right)} d\left(\frac{t}{W}\right) + \frac{\partial A}{\partial k} dk, \quad (38)$$

$$A = \int_0^t \int_1^n A_i dA_i, \quad (39)$$

где W — количество просочившейся через профиль почв воды; W/t — скорость течения воды; K — константа равновесия реакции конкурирующего комплексообразования; k — константа равновесия скоростей реакций.

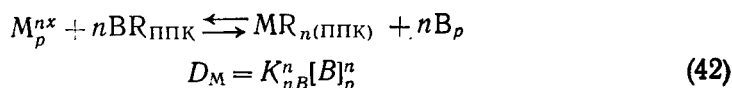
Максимальное количество воды, требующейся для вымывания иона, определяется выражением [3]

$$V_{\text{макс}} = D_{M1} m + V_0, \quad (4)$$

где V_0 — запас воды в почве; D_{M1} — эффективный коэффициент распределения; m — масса почвы, г, через которую идет миграция при заданном токе воды $V_{\text{макс}}$

$$D_{M1} = \frac{D_M}{a_M}. \quad (41)$$

Для реакции



где K_{nB}^n — коэффициент селективности (концентрационная константа равновесия).

$$a_m = a_{m(x)} + a_{m(y)} + a_{m(z)} + \dots \quad (43)$$

$$a_{m(L)} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots, \quad (44)$$

где β — константа устойчивости комплекса; $[L]$ — концентрация лиганда.

Оценка возможности сорбции иона почвой. Зная эффективные константы устойчивости сорбируемого иона А и десорбируемого иона В с ППК, можно рассчитать процесс сорбции по предлагаемой нами формуле

$$a_i = \frac{a_m \frac{K_{\text{ППК}-A}^{\text{эф}}}{K_{\text{ППК}-B}^{\text{эф}}} (K) f_1 (C_A)}{1 + \frac{K_{\text{ППК}-A}^{\text{эф}}}{K_{\text{ППК}-B}^{\text{эф}}} (K) \cdot (C_A) f_1} - a_0, \quad (45)$$

где a_0 — наличие иона ППК в данном типе сорбционного места до сорбции; a_i — количество адсорбированного иона; a_m — емкость монослоя; K — параметр, учитывающий соотношение скоростей адсорбции — десорбции; C_A — исходная концентрация сорбата — иона А в растворе; f — коэффициент активности иона А в растворе.

Оценка возможности поглощения элементов питания растениями. Для нормального роста и развития сельскохозяйственных растений необходимо наличие достаточного количества подвижных форм элементов питания, небольшая прочность их связи с ППК, достаточно высокая скорость перехода их из ППК в раствор.

При этом должны соблюдаться следующие условия: $Q_p > Q_p$; $\frac{k_{-1}}{k_{-2}} > 1$ для реакций

$$V_1 = k_1 [A] [\text{ППК}], \quad (46)$$

$$V_2 = k_2 [A] [\text{растение}], \quad (47)$$

где Q_p и Q_p — содержание подвижной формы элемента в растворе и количество, необходимое для нормального роста растений; V_1 и V_2 — скорости реакций соединения иона А с ППК и поглощения его растениями; k_1 и k_2 — константы скорости прямой реакции; k_{-1} и k_{-2} — константы скорости обратной реакции.

$$\lg K_{\text{ППК}-X}^{\text{эф}} < \lg K_{L_1-X}^{\text{эф}} < \lg K_{L_2-X}^{\text{эф}}, \quad (48)$$

где $\lg K^{\text{эф}}$ — логарифм констант устойчивости комплексов иона X с ППК, с десорбентом почвенного раствора или лигандом, выделяемым корневой системой растений L_1 , и с лигандом переносчиком в процессах метаболизма растения L_2 .

При применении удобрений (L_3X) необходимы следующие соотношения:

$$\lg K_{L_2X}^{\text{эф}} > \lg K_{L_1X}^{\text{эф}} > \lg K_{L_3X}^{\text{эф}} \geq \lg K_{\text{ППК}-X}^{\text{эф}}. \quad (49)$$

Такое условие обеспечивает незначительную необменную сорбцию элемента питания почвой, небольшую степень его вымывания из почвы и в то же время возможность его использования растением. При внесении комплексных органо-минеральных удобрений, которые могут поступать в растения без предварительного разрушения на составляющие, справедливо следующее неравенство:

$$\lg K_{L_2X}^{\text{эф}} \leq \lg K_{L_3X}^{\text{эф}} \geq \lg K_{\text{ППК}-X}^{\text{эф}}. \quad (50)$$

Аналогичные неравенства справедливы и для k рассматриваемых реакций.

Во всех случаях для точных расчетов необходимо вычисление K по уравнениям (4), (5) и (35). Зная значения эффективных констант устойчивости комплексов ионов с ППК (или эффективное произведение растворимости), константу скорости реакции распада комплексов и растворения осадков, можно рассчитать необходимые значения $rK_{L_3X}^{\text{эф}}$; $rL_{L_3X}^{\text{эф}}$; k_{L_3X} для минеральных удобрений (в том числе комплексных органо-минеральных).

Для нормального роста и развития растений необходимо внести такое количество удобрений, чтобы в почвенном растворе появилось достаточное количество элемента питания (X_1); чтобы элемент питания выходил в раствор из ППК или из удобрения с заданной достаточной большой скоростью V_1 при константе кинетики k_1 . Элемент должен иметь достаточно малую прочность связи с ППК и с удобрением $rK_1^{\text{эф}}$ $rL_1^{\text{эф}}$. В связи со сказанным для практического расчета доз удобрений могут быть использованы следующие уравнения:

$$Y_1 = \frac{\Delta X_{\text{вн}}}{\Delta rK^{\text{эф}}} (rK_1 - rK_2), \quad (51)$$

$$Y_2 = \frac{\Delta X_{\text{вн}}}{\Delta k} (k - k_2), \quad (52)$$

$$Y_3 = \frac{\Delta X_{\text{вн}}}{\Delta X_p} (X_{1p} - X_{2p}), \quad (53)$$

$$Y = f(Y_1; Y_2; Y_3; z), \quad (54)$$

где $\frac{\Delta X_{\text{вн}}}{rK^{\text{эф}}}$; $\frac{\Delta X_{\text{вн}}}{\Delta k}$; $\frac{\Delta X_{\text{вн}}}{\Delta X_p}$ — буферная емкость исследуемой почвы, показывающая, сколько надо внести элемента в почву, чтобы изменить прочность его связи с ППК ($rK^{\text{эф}}$; $rL^{\text{эф}}$), константу кинетики выхода из ППК в раствор, активность иона в растворе на единицу; rK_2 , k и X_2 — соответственно отрицательный логарифм эффективной константы нестойкости комплекса иона с ППК, константа скорости выхода иона из ППК в раствор, активность иона в растворе до внесения удобрений.

Знание эффективных констант нестойкости ионов с ППК позволяет оценить затраты энергии, которые необходимы растению для потребления элементов питания. После определения $rK_{\text{ПК-м}}^{\text{эф}}$ и $rL_{\text{ПК-м}}^{\text{эф}}$ по формуле (2) рассчитывается затрата энергии на вытеснение из почвы 1 г-иона. Зная, сколько г-ионов данного элемента требуется растению и какую энергию надо затратить для вытеснения из почвы 1 г-иона, можно в первом приближении оценить затраты энергии на потребление растением всего используемого им элемента питания

$$\Sigma \Delta G = \Delta G_1 Q_1 + \Delta G_2 Q_2 + \dots \Delta G_n Q_n, \quad (55)$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots Q_n = Q, \quad (56)$$

где $\Delta G_{1,2,3}$ — изменение энергии Гиббса при вытеснении 1, 2 и 3-й фракций ионов из почв и соответственно $Q_{1,2,n}$ — количество ионов в почве в определенной прочности связи; Q — количество элемента питания, которое необходимо растению.

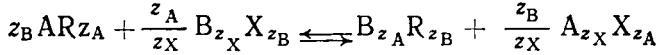
Данный расчет является составной частью энергетической оценки плодородия (при более строгом подходе следует составить термохимическое уравнение с учетом всех продуктов реакции, а также промежуточных и побочных продуктов).

$rK_X^{\text{эф}}$ -ппк и $rL_X^{\text{эф}}$ -ппк находятся в тесной корреляционной зависимости и с изменением состояния иона в почве в течение года под влиянием влажности W и температуры t

$$\frac{\Delta X}{\Delta t \Delta W \Delta t^{\circ}} = f (pK^{\text{эф}}; k_1 Q_{\text{ППК}}) z, \quad (57)$$

где t — время; $Q_{\text{ППК}}$ — содержание иона в ППК; z — неучтенный фактор. $pK_{X-\text{ППК}}^{\text{эф}}$ и $pL_{X-\text{ППК}}^{\text{эф}}$ должны учитываться при внесении в почву мелиорантов и при поливе минерализованными водами. Только знание этих значений позволяет рассчитать константы равновесия реакций.

При проведении химических мелиораций необходимо создать заданную активность ионов в ППК. Для реакции ионного обмена



активность иона в ППК можно рассчитать при выражении константы обмена с применением γ -ионов по Ю. А. Кокотову [4], используя формулу

$$\bar{a}_{AR}^{z_B} = \frac{\bar{a}_{BR}^{z_A} a_{AX}^{z_B/z_X}}{K_{AB} a_{BX}^{z_A/z_X}}, \quad (58)$$

где a , \bar{a} , a_R и a_X — соответственно активность компонента в растворе, в твердой фазе, функциональной группы ППК и иона X ; a_B, a_A — активность противоиона; z — заряд иона; K_{AB} — константа ионного обмена. Применяя химические мелиоранты, мы увеличиваем активность иона B в растворе, что приводит к увеличению его активности в ППК и к уменьшению активности в ППК иона A . Задав необходимое значение $\bar{a}_{AR}^{z_B}$ и зная для данной почвы уровень $K_{AB}, \bar{a}_{BR}^{z_A}, a_{AX}^{z_B/z_X}$, можно рассчитать по указанной формуле $a_{BX}^{z_A/z_X}$. Таким образом, при проведении химических мелиораций задача состоит в получении необходимой активности иона мелиоранта B в почвенном растворе.

$$a_{BX}^{z_A/z_X} = C_{BX}^{z_A/z_X} f, \quad (59)$$

где C — концентрация; f — коэффициент активности. Значение f можно определить, зная ионную силу раствора I , по уравнению Дебая и Хюккеля

$$-\lg f = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i b \sqrt{I}}, \quad (60)$$

где A и b — характеристические константы; a_i — множитель, характерный для каждого иона. В первом приближении

$$-\lg f = 0,5 z_i^2 \sqrt{I}; \quad I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \quad \text{где } m_i \text{ — моляльность иона.}$$

Концентрация иона мелиоранта B в почвенном растворе определяется его эффективной растворимостью и количеством мелиоранта, находящегося в твердой фазе. Растворимость соли M_m и A_n в присутствии побочных реакций определяется по [10] выражением

$$C_m = \sqrt[m]{\frac{K_S a_M^m a_A^n}{C_A^n}}, \quad (61)$$

где C_A включает все формы осадителя, присутствующие в растворе; $K_S a_M^m a_A^n$ — эффективное произведение растворимости; a — коэффициент побочной реакции; $K_S = [M]^m [A]^n$ — произведение растворимости без учета побочных реакций.

$$K_S = \frac{K_S(a)}{f_M^m f_A^n}, \quad (62)$$

где $K_{S(a)}$ — термодинамическое произведение растворимости;

f_M^m и f_A^n — коэффициенты активности ионов М и А. Зная $K_{S(A)}$ и I , можно рассчитать f_M^m и f_A^n , а затем K_S . По заданному уровню C_M , значениям K_S и C_A находится $a_M^m a_A^n$. Коэффициент побочной реакции, необходимой для того, чтобы предотвратить осаждение катиона, равен по [3, 10]

$$a_M(L) = \frac{C_M}{\sqrt[m]{K_S a_{A(n)}^n / C_A^n}}, \quad (63)$$

где $a_{A(n)}^n$ — поправка на эффект протонирования; C_M — концентрация катиона; C_A — концентрация аниона осадителя; a_A^n и a_M^m определяется аналогично $a_M(x)$:

$$a_M(x) = 1\beta_1^x [X] + \beta_2^x [X]^2 + \beta_n^{(x)} [X]^n, \quad (64)$$

$$a_M = a_M(x) + a_M(y) + a_M(z) - (m-1), \quad (65)$$

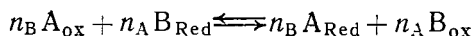
если катион М вступает одновременно в побочные реакции с m лигандами. При высокой ионной силе здесь следует учитывать и K_{ac} в соответствии с уравнением (26).

Таким образом, приведенные формулы дают возможность рассчитать условия, необходимые для получения заданной активности иона А в ППК в случае применения мелиорантов. При этом последовательно проводятся следующие операции: предварительно определяется средневзвешенное значение константы ионного обмена для возможной концентрации сорбата в почвенном растворе, которое экстраполируется на естественные температуру и влажность почвы, естественное соотношение почва — раствор; определяются концентрация и активность десорбируемого иона в ППК и почвенном растворе; рассчитывается необходимая активность сорбата в почвенном растворе; определяется или рассчитывается ионная сила почвенного раствора; рассчитываются концентрация сорбата в почвенном растворе и эффективное произведение растворимости; по формуле (62) с учетом термодинамического произведения растворимости определяются коэффициент активности ионов и затем ионная сила раствора; если путем увеличения ионной силы раствора достичь заданной растворимости мелиоранта не удастся, то по уравнению (61) находится необходимое значение коэффициента побочных реакций, а затем по (64) и (65) — условная константа устойчивости комплекса иона металла с лигандом, который следует внести в почвенный раствор или в поливные воды; по уравнению

$$\beta_{M-L} = \frac{[ML]}{C_M C_L}, \quad (66)$$

определяется концентрация лиганда, которую следует создать в почвенном растворе, чтобы достичь заданной концентрации в нем катиона мелиоранта; по массе почвы в мелиорируемом слое 1 га и влажности почвы или по массе почвы и поливной норме можно рассчитать необходимую дозу мелиоранта X в тоннах действующего вещества на 1 га.

Расчет доз регуляторов ОВ состояния почвы. Растения нормально растут и развиваются при наличии микростран аэробных и анаэробных условий. Эти зоны могут быть созданы в результате внесения регуляторов ОВ состояния. В качестве последних наиболее перспективно применение комплексных органо-минеральных соединений с различной константой устойчивости, содержащих ионы заданной степени окисленности. Чаще требуется повышение ОВ потенциала в микространах, что может быть выражено следующим уравнением:



можно записать $A_{Ox} + n_A e \rightleftharpoons A_{Red}$; $B_{Ox} + n_B e \rightleftharpoons B_{Red}$, где A_{Ox} — регулятор ОВ состояния; B_{Red} — восстановленные группировки ППК. При обратимости данной реакции

$$G^0 = RT \ln (K)_a = n_A n_B F (E_A^0 - E_B^0), \quad (67)$$

где E_A^0 и E_B^0 — стандартные Eh данных пар. Для 25° константа равновесия ОВ реакции определяется выражением

$$\lg K = \frac{n_A n_B (E_A^0 - E_B^0)}{0,06}. \quad (68)$$

Однако в действительности мы имеем дело с формальными (условными) или стандартными ОВ потенциалами. Их значения и должны входить в уравнения (67) и (68). Они определяются следующим равенством (для 25°):

$$E = E_A^{0'} + \frac{0,0591}{n_A} \lg \frac{C_{A_{ox}}}{C_{A_{Red}}}. \quad (69)$$

В свою очередь

$$E_A^{0'} = E_A^0 + \frac{0,0591}{n_A} \lg \frac{f_{A_{ox}}}{f_{A_{Red}}} - \frac{0,0591}{n_A} \lg \frac{a_{A_{ox}}}{a_{A_{Red}}}, \quad (70)$$

где $C_{A_{ox}}$; $C_{A_{Red}}$ — концентрации окисленной и восстановленной форм; $a_{A_{ox}}$ и $a_{A_{Red}}$ — коэффициенты побочной реакции при

$$a_{A_{ox}} = 1 - \beta_1^{A_{ox}} [A_{ox}] + \beta_2^{A_{ox}} [A_{ox}]^2 + \dots \quad (71)$$

Если катион М одновременно вступает в побочные реакции с n лигандами (Y, Z, X), то

$$a_M = a_M(X) + a_M(Y) + a_M(Z) - (n - 1), \quad (72)$$

где a_M — суммарный коэффициент побочных реакций; $f_{A_{ox}}$ и $f_{A_{Red}}$ — коэффициенты активности соответственно окисленной и восстановленной форм.

Таким образом, для расчета константы равновесия ОВ реакции регулятора ОВ состояния с почвой необходимо знание протекающих реакций комплексообразования и констант устойчивости образующихся комплексов. Формальный (условный) ОВ потенциал определяется также равенством

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{K_{(M-ox)-L}^{\ominus\phi}}{K_{(M-Red)-}^{\ominus\phi}}. \quad (73)$$

Доза регулятора ОВ состояния может быть определена в следующей последовательности: определяются формальный ОВ потенциал регулятора для конкретных условий по уравнениям (69)—(73) и ОВ потенциал почв и ее ОВ емкость в заданном интервале Eh. Затем по формулам (67) и (68) рассчитывается необходимая доза регулятора для изменения ΔG , $\lg K$ на заданную величину (во всех случаях следует учесть растворимость применяемых регуляторов). Форма регулятора ОВ состояния определяется в следующей последовательности. Задается необходимое изменение Eh, ΔG в почве в результате реакции с регулятором ОВ состояния. Зная ОВ потенциал почв и их ОВ емкость в данном ОВ интервале и планируя дозу регулятора, определяем E_A . По формуле (73), задавшись значением E^0 , находим необходимое соотношение констант окисленной и восстановленной форм регулятора (комплекса металла заданной степени окисленности с лигандом).

Таким образом, основываясь на положении о том, что раствор комплексона десорбента вытесняет из ППК только те катионы, которые связаны с ППК менее прочно, чем вытесняемый ион с комплексонам, был предложен метод определения фракционного состава с применением комплексонов и составлен ряд формул, позволяющих расчи-

тать эффективные константы устойчивости комплексов ионов с ППК, установить возможность сорбции и миграции ионов в почве, поступления их в растения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. —
2. Зырин Н. Г., Орлов Д. С. Физико-химические методы исследования почв. Изд-во МГУ, 1964. —
3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. —
4. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. —
5. Никольский Б. П., Пальчевский В. В. Окредметрия. Л.: Химия, 1975. —
6. Петрова Л. В., Якимец Е. М. О значении величины рН при образовании комплексов катионов металлов с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты. — Промышленность хим. реактивов и особо чистых веществ, 1968, 11(17)92, с. 92—101. —
7. Римап В., Уолтон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. —
8. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976. —
9. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. —
10. Хольцбежер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979.

Статья поступила 26 марта 1980 г.

SUMMARY

The possibility to use complexons for determining fractional composition of ions in the soil is discussed in the paper. The theory of determination of fractional composition of ion compounds in the soil is presented; practical calculations on the base of efficient constants of ion resistance with consideration of components of soil absorbing complex are given.