

紅壤和阿斯坎凝膠中 Al^{3+} 比 H^+ 的吸附能力各大 26.4 ($\frac{7.4}{0.28}$) 倍和 30 ($\frac{8.4}{0.28}$) 倍。

作者用紅壤和電透析過的黑土比較 Ca^{++} 和 NH_4^+ 的吸附能力時，也發現與 Ca^{++} 和 H^+ 的吸附能力的情況類似。

最後，作者指出：陽離子的吸附能力和吸附態離子的活動性是隨條件而變化的，沒有一個固定的數值。吸附能力決定於溶液中諸離子的濃度比例；活動性則決定於飽和度和離子本性。

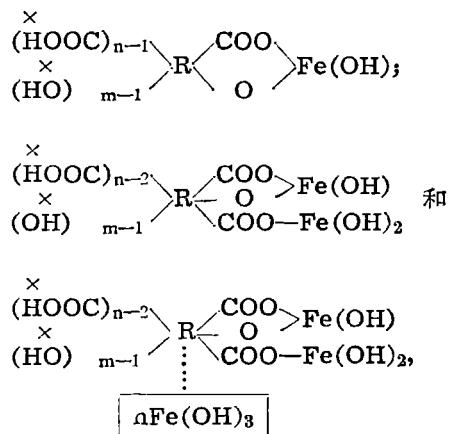
(許翹泉)

論胡敏酸和胡敏酸鹽與二、三氧化物相互作用產物的本性和性質 (Л. Н. Александрова: О природе и свойствах продуктах взаимодействия гуминовых кислот и гуматов с полугораокисьми. Почвоведение, 1954, № 1, 14-29)

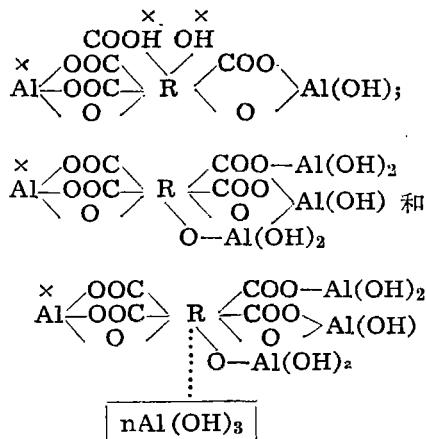
取生荒地表層黑土，用酒精-苯浸提脂蠟質，和 0.1 N H_2SO_4 脫鈣後，用 0.1 N NaOH 提取出胡敏酸，再重複淨化而進行電滲析，所得胡敏酸的 pH 3.41，灰分含量為 1.79%。以此胡敏酸與 $FeCl_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液以及 $Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 溶膠作用進行試驗。

(1) 胡敏酸和胡敏酸鹽与鐵和鋁的鹽類相互作用的產物: 胡敏酸或胡敏酸的強鹼鹽類与鐵或鋁鹽形成鐵、鋁胡敏酸化合物時, 胡敏酸鹽溶膠的pH值愈高, 則凝聚所需的鐵、鋁量愈多。在pH 7.5時, 每百克無灰胡敏酸需Fe 12—15克, 需Al 7—7.2克。胡敏酸或不溶性胡敏酸鹽凝膠的水化程度愈小(在室温下乾燥), 則鐵、鋁吸收量減少。但是吸收了的鐵、鋁不能再被中性鹽類或電滲析法所代換出, 只能用酸浸提出。因為無論在酸性或中性反應時, 鐵、鋁胡敏酸化合物的陽離子交換量均比原來的胡敏酸為低, 所以可假定有酚基也有羧基參與作用, 但不能完全代換所有這些功能團(функциональные группы)。結合的形態隨鐵的量而異, 在最少時以 $Fe(OH)_2^{+}$ 為主, 較多時成 $Fe(OH)_3^{+}$ 。當鐵

鹽与强烈水化的新鮮胡敏酸凝膠或溶膠相互作用時則，在形成化學鍵的同時，还使 Fe(OH)_3 在胡敏酸凝膠上產生大量沉澱，但这种沉澱不再引起交換量的減低。所以結合方式有三种類型，即



其中 \times 表示交換性 H 和 Al, $\cdots\cdots$ 表示膠胞間的聯結。但是鐵胡敏酸化合物中鐵與胡敏酸組成複雜的有機-礦質陰離子, 其陽離子是自由功能團上的 H^+ 離子或它的代替者(NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+})。所以應稱為鐵胡敏酸 (如果是 H^+) 和鐵胡敏酸鹽。鐵胡敏酸和二價金屬的鐵胡敏酸鹽不能被水所膠散 (поптизация), 但是 一價鹼金屬的中性鹽類能使它們膠散。膠散的程度決定於自由功能團的數量; 鐵量愈低, 膠散度愈高。脫水的凝膠的膠散度很弱。能被水膠散的鐵胡敏酸鹽的特徵是近中性的反應, 並且在電析到 pH 4.0—4.4 時亦不分離出鐵來。在更低的 pH 值時, 或在二價、三價陽離子的鹽類作用下可以沉澱。鋁胡敏酸的化合物的特徵與鐵胡敏酸化合物類似, 主要區別是鋁的化學鍵的雙重性: 有一部分鋁能被一價或二價陽離子的中性鹽類所代換出, 電析只能分離出 40—55% 的鋁。當鋁含量低時, $CaCl_2$ 所代換出的 Al^{3+} 量可與交換量相當, 表示所有可代換的功能團均被 Al^{3+} 所佔據。

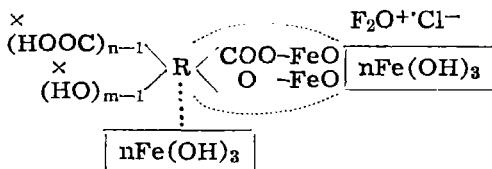
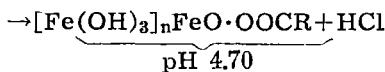
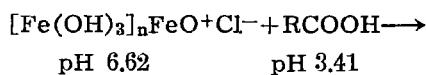


在最高 Al^{3+} 饱和度時，鋁胡敏酸化合物的離解可能以 Al^{3+} 為主。如果部分功能團未為 Al^{3+} 所飽和，離解出來的有 Al^{3+} 也有 H^+ 。在自然界可能存在的並非鋁胡敏酸鋁，而是鋁胡敏酸的其他鹽類或鋁胡敏酸。新鮮的鋁胡敏酸化合物能完全膠散，不論其中鋁的含量有多少；脫水了的鋁胡敏酸化合物僅能部分膠散。膠散了的鋁胡敏酸鹽易在電析時分離出相當多的鋁，能在 pH 4—4.5 時沉澱，也可受二價或三價陽離子的鹽類的影響而沉澱。鐵、鋁胡敏酸化合物不僅能在胡敏酸或其可溶性鹽類與鐵鋁鹽類溶液相作用而得，也可與不溶於水的胡敏酸鈣相作用而得，此時鈣能完全被代換出來。

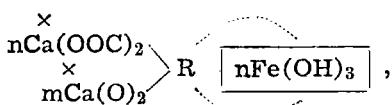
(2) 胡敏酸和胡敏酸鹽與二、三氧化物膠体相互作用的產物：各種組成的鐵胡敏酸和鋁胡敏酸的凝膠可以這樣形成：(i) 胡敏酸或胡敏酸鹽溶膠與二、三氧化物的溶膠相互凝聚——必需在二、三氧化物大大超過胡敏物質溶膠時才有可能。同時，胡敏物質與 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之比可超過胡敏物質與 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之比達 15—20 倍，相互凝聚的範圍（兩種溶膠的比率）受 pH 的影響很大，當 pH 為 4 時，此範圍最寬，隨着 pH 值的增大，功能團的離解度增大，所以範圍變窄；(ii) 用電解質的陽離子來使鐵、鋁胡敏酸的溶膠凝聚——在胡敏酸鹽比二、三氧化物的量多時（表層土壤中常是這樣），形成負電性的複合溶膠，

易被 H^+ 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 所沉澱。如果此時有一種成分以凝膠態存在，那麼就表現出完全不同的規律性來；(iii) 新鮮或脫水了的胡敏酸和胡敏酸鹽凝膠吸收二、三氧化物溶膠——能有力地吸收相當大量（每百克吸收 Al_2O_3 或 Fe_2O_3 81—150 毫克）的二、三氧化物溶膠；(iv) 新製的二、三氧化物凝膠吸收胡敏酸或胡敏酸鹽的溶膠——隨二、三氧化物的水化程度和 pH 而定，水化的新鮮 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能吸收極大量的胡敏酸鹽溶膠（pH 5.0—6.5 時每百克吸收 192—169 毫克），然而新鮮的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 則僅吸收不多的數量（每百克 8.4—12.7 毫克）。脫水了的二、三氧化物凝膠實際上不吸收胡敏酸鹽溶膠，這說明在脫水時失去活潑的離子團。

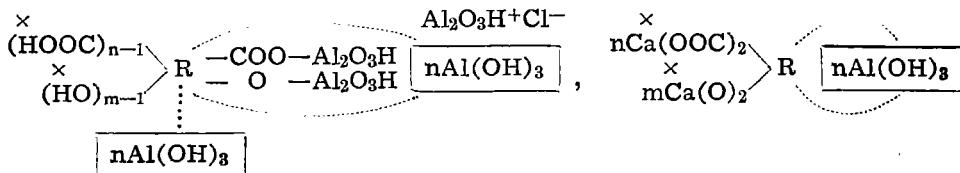
鐵胡敏酸鹽凝膠的性質：正電性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶膠代換功能團上的氫離子並使溶液變酸性，產物的陽離子交換量降低：



鐵胡敏酸凝膠的膠散度隨鐵的含量而異，在鐵含量低時，胡敏酸和鐵均能在水中被一價陽離子部分地膠散形成複合溶膠，不成 Fe^{2+} 离子存在。同時，易為二價或三價的陽離子或電析到 pH 4—4.5 時凝聚而再成為鐵胡敏酸凝膠。在鐵含量高時，則僅能為鹼性溶液所部分膠散，只有酸鹼交替處理才能使之全部膠散。但是胡敏酸鈣與三氧化二鐵溶膠作用時，後者僅以膠胞間的力沉澱在表面上，故不會降低其交換量：



此种化合物在膠散時有大量的胡敏酸進入溶



但是鋁胡敏酸凝膠的特徵是比鐵胡敏酸凝膠有較大的活動性。在含鋁低時，能被一價離子在水中完全膠散。在含鋁高的時候，只能用鹼液處理後才能膠散，凝膠脫水後膠散作用銳降。

(許冀泉)

胡敏物質與土壤礦質部分的相互作用

(Л. Н. Александрова: Процессы взаимодействия гуминовых веществ с минеральной частью почвы. Почвоведение, 1954, № 9, 23—34)

用不同方法使胡敏物質(胡敏酸溶膠和電析至一定 pH 值的胡敏酸鈉)與土壤等作用後用水洗去多餘的，測定減少的 C 素，結果如下：
 i) 用胡敏物質溶液通過土壤直至達到平衡，除灰化土濱積層能吸收 0.5% 的胡敏酸 ($C \times 1.724$) 外，其餘均只能吸收 0.2—0.4%，高嶺土和阿斯坎石各為 0.2% 和 0.3%，石英砂則完全不吸收；ii) 用 pH 為 5.8 濃度為每毫升含 1.4 毫克的胡敏酸鈉溶液，藉毛細管作用浸潤古氏堆壘中的土壤，結果堆壘中上部的土壤吸着最少，下部最多，說明土壤吸收胡敏物質的作用需要一定的時間；iii) 用胡敏物質浸潤土壤並在 25—27°C 蒸乾水分後再用胡敏物質浸潤數次。其吸收量比以上兩法所得者均高，在砂中和在土壤外面的胡敏物質不變性，故能被水所膠散，但被土壤等吸收的則已經變性了。吸收量與細粒含量成正相關。

可溶性胡敏酸鹽被土壤吸收的作用是逐漸進行的，先生成非水溶性的胡敏酸鹽(主要為胡

敏酸鈣)，和鋁或鐵胡敏酸化合物的水溶膠。但是這些化合物暫時還保持有相當的活動性，當代換以 K^+ 、 Na^+ 或 NH_4^+ 後仍能膠散於水中。

如胡敏酸鈣即使在 70° 的高溫下乾燥之，仍有 87% 可溶於 0.1N NaOH 中。逐漸地經過縮合作用，胡敏酸鈣才慢慢與礦物晶格相固結。由於二、三氧化物的作用結果，胡敏酸的功能團喪掉交換陽離子的能力。所以土壤飽和以胡敏酸鈉(pH 5.8)後，陽離子交換量均比計算值為低，如黑土低 5—8%，灰化土和紅壤低 10—15%，灰化土的鐵腐殖質濱積層降低 29% (這些數值相當於 30—50% 的功能團，但在阿斯坎石則高達 66% 的功能團)。胡敏酸鈉(pH 5.8)和二、三氧化物膠膜作用後，用 0.025N HCl 浸提作比較，證明二、三氧化物的活動性大大降低。電析過的高嶺土和阿斯坎石用 80 毫升 Fe(OH)_3 溶膠(含 60 毫克 Fe_2O_3)和 150 毫升 Al(OH)_3 (含 62 毫克 Al_2O_3)溶膠時，溶膠完全凝聚。所成的礦物質凝膠製品用胡敏酸鈉淋洗至完全飽和，然後在室溫下乾燥，再用 0.1N NaOH 浸提胡敏酸鹽測定 C 素含量，結果證明高嶺石凝膠製品能浸提出 76—83%，阿斯坎石凝膠製品僅能浸提出 64—68%。在 50°C 乾燥(脫水)過的凝膠製品對胡敏酸鹽的吸收力比新鮮的凝膠製品為弱。

土壤樣品用胡敏酸鈉飽和並在 22—25° 乾燥後用 0.1N NaOH 能浸提出 93—99% (黑土、灰化土表層和灰化土鐵腐殖質濱積層) 至