

中國某些紅黃壤中吸收性銨的解吸作用*

陳 家 坊

(中國科學院土壤研究所)

關於銨質土中銨的解吸作用,前人^[7,10,11,16]曾做了一些工作,但遠較對鈣的解吸作用的研究為少。在前人的工作中,除 Горбунов^[7] 應用自然土壤進行研究以外,其他作者^[10,11,16]均以粘土礦物為材料,並且加熱的溫度也較 Горбунов 為高(達 600°C)。在研究方法上不同的地方是: Горбунов 將在不同溫度加熱時所釋放出的 NH₃ 予以吸收而後定量,而其他作者則測定加熱處理後樣品中剩餘的銨(蒸餾法)。上述作者的工作一致指出,因粘土礦物性質的不同,而使銨在粘土礦物表面所處的位置也有所不同;銨自 50°C 開始解吸,一直到 400°—600°C 才解吸完全。例如,對於灰壤,銨的解吸自 65°C 開始,100°C 時可解吸其全部吸收性銨的 17%^[7];高嶺土的銨自 50°C 開始解吸,達 100°C 時可以解吸 15—20%^[7,16];斑脫土在 200°C 以下時解吸很少,而在 200—300°C 與 350—450°C 時,銨的解吸隨溫度的增高而急速增加^[16]。

華南地區的紅黃壤的粘粒部分的主要粘土礦物是高嶺土、氧化鋁和氧化鐵^[2,3,4,5]。在這些土壤中,由於電荷的來源是不同的,因此對於吸收性離子的吸附緊鬆也應該有所差異。本工作的目的,是初步的研究這些土壤中吸收性銨的解吸作用的某些規律。

一、 供試材料和試驗方法

所選用的三個土壤標本,是由何金海、張俊民、趙其國^[3,4,5]等同志分別採自海南島及雷州半島。茲援引其化學性質並列簡表如下(表 1),其中粘粒部分粘土礦物的組成已換算為每 100 克土壤所含。

為了對照起見,還應用了兩種粘土礦物,一為斑脫土(遼寧錦西),一為高嶺土(江蘇陽山)。以上標本均通過 100 孔篩。

試驗方法如下:

稱取樣品 2.5 克(準至 1 毫克,斑脫土則稱 0.500 克)用銨鹽水溶液反復處理,使為銨所飽和(通常約 5—6 次),繼用酒精¹⁾洗至無 Cl⁻ 或幾乎無 Cl⁻ 為止(用 0.014 N 硝酸汞檢查,以二苯吡唑為指示劑)。以上操作分離時,均在轉速為 3,000—4,000 轉的離心機

* 本文蒙李慶遠和于天仁兩位先生的斧正,並提供寶貴意見,謹表謝意。

1) 所用酒精,除 95% 的其 pH 值在 5.0—5.5 間以外,其他各種濃度的酒精的 pH 值均在 6.5—7.0 之間。

表1 供試土壤的化學性質*

土壤 號碼	土類名稱	採集地點	pH (水)	有機 質 (%)	粘粒含量 (<0.001 毫米) (%)	粘粒部分 Si, Al, Fe 分子比率 及粘土礦物組成				
						SiO ₂ /R ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	高嶺 土 (%)	氧化 鐵 (%)	三水 鋁 礦 (%)
26987	灰化黃壤	海南島五指山	4.60	2.93	23.6	1.59	1.66	20	0.8	2.4
27869	紅壤	海南島通什	4.46	1.56	27.5	1.63	2.04	20	4.1	0.8
24589	磚紅壤性紅色土	雷州半島徐聞	4.5	0.75	77.0	1.05	1.36	40	12.4	13.8

* 張效年等同志分析

上進行。然後將試樣自離心管中洗入開氏瓶，通以蒸汽，蒸餾 30 分鐘，用 3% H₃BO₃ 吸收，而後用 0.02—0.025 N 的標準酸滴定，以甲基紅-溴甲酚綠的混合液為指示劑。這一部分銨稱為“易解吸性銨”。當然，這只是指在 100°C 蒸汽蒸餾的具體條件下而言。同時應當指出的，時間是從蒸汽在開氏瓶上安全球內開始迅速凝聚時計算起的，並且通蒸汽的速度則力求使在 30 分鐘內所蒸出的液體的體積在 100—120 毫升之間。在這種情況下，結果的再現性表現良好，一般相對誤差約在 5% 左右。

接着，向開氏瓶中加入濃 NaOH 溶液，使瓶內 OH⁻ 濃度在 0.2 N 左右。繼續進行蒸餾至再無 NH₄⁺ 蒸出為止（納氏試劑檢查），通常約需 25—30 分鐘，同上法測定 NH₄⁺。這一部分銨稱為“非解吸性銨”。

以上兩部分 NH₄⁺ 的總和，相當於吸收性銨的總量。

二、試驗結果

(一) “易解吸性銨”的解吸量與蒸餾時間的關係

我們曾取三個土壤試樣，分別用 pH 7.0 的 N NH₄OAc 處理，以無水酒精洗去游離電解質，然後進行不加碱的蒸餾，每隔 5 分鐘測定一次“易解吸性銨”，結果如表 2 所示。

表2 土壤中“易解吸性銨”解吸量與時間的關係
(毫當量/百克土)

土壤號碼 \ 時間(分)	5	10	15	20	25	30	35
27869	1.87	2.61	2.98	3.25	3.42	3.55	3.63
24589	0.98	1.52	1.79	2.01	2.12	2.23	2.25
26987	1.14	1.68	2.02	2.24	2.44	2.60	2.71

從表 2 可見，“易解吸性銨”以前 15 分鐘所釋放的為其主要部分，可達 35 分鐘的解吸量的 75—83%；並且不論樣品的性質不同，它們在 30 分鐘以後的解吸量的增量均很

小或甚至沒有。試驗方法中規定不加鹼的蒸餾時間為 30 分鐘，也就是根據這一點。

(二) 電解質溶液的 pH 值對於“易解吸性銨”與“非解吸性銨”量的影響

我們以不同 pH 值的 $N \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液分別處理試樣，而在 NH_4Cl 溶液 pH 值高於 7.0 時，事先都用 pH 5.4 的 NH_4Cl 溶液處理三次，以避免某些吸收性陽離子(如 Ca)被置換出來後在溶液中形成沉澱，接着用 95% 酒精洗去游離的 NH_4Cl ，然後分別測定其“易解吸性銨”和“非解吸性銨”的含量，結果如表 3 所示。

表 3 NH_4Cl 溶液的 pH 值對“易解吸性銨”與“非解吸性銨”含量的影響

(A = 每百克中毫當量; B = 兩種銨佔吸收性銨總量的百分比)

土壤號碼	$N \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液 pH 值	4.0		5.4		7.4		7.8		8.3	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
27869 (紅壤)	“易解吸性銨”(I)	0.36	7%	0.52	9%	3.25	38%	3.58	41%	4.28	46%
	“非解吸性銨”(II)	4.66	93%	5.11	91%	5.17	62%	5.17	59%	5.11	54%
	總量(III)	5.02		5.63		8.42		8.75		9.39	
	總量的增長 %	100		112		168		174		187	
24589 (磚紅壤性 紅色土)	(I)	0	0	0	0	2.17	32	2.87	40	4.03	53
	(II)	3.89	100	4.93	100	4.63	68	4.35	60	3.62	47
	(III)	3.89		4.93		6.80		7.22		7.65	
	%	100		126		175		186		197	
26987 (灰化黃壤)	(I)	1.84	23	2.01	31	3.18	32	—	—	6.24	48
	(II)	6.18	77	6.41	69	6.84	68	—	—	6.78	52
	(III)	8.02		8.42		10.02		—		13.02	
	%	100		105		125				162	
斑脫土	(I)	6.7	8	8.2	10	9.0	11	8.8	11	9.8	12
	(II)	74.5	92	73.8	90	73.9	89	73.7	89	73.1	89
	(III)	81.2		82.0		82.9		82.5		82.9	
	%	100		101		102		102		102	
高嶺土	(I)	—	—	0.81	17	1.01	20	1.01	19	1.22	23
	(II)	—	—	3.96	83	4.02	80	4.36	81	4.02	77
	(III)	—	—	4.77		5.03		5.37		5.24	
	%	—	—	100		106		112		110	

從上表可見，對於斑脫土和高嶺土，其吸收性銨總量與 NH_4Cl 溶液的 pH 值間沒有明顯的關係。Scholfield^[14,15] 曾認為斑脫土和高嶺土在 pH 2.5—6.0 間的吸收性總量為一常數，而 pH 值大於 6.0 時即隨 pH 值的增高而增大，這與我們的實驗結果有頗大的出入。

斑脫土的“易解吸性銨”僅為其吸收性銨總量的 8—12%，高嶺土則為其總量的 17—23%，並且都不與 NH_4Cl 溶液的 pH 值呈顯著的相關性。但是對於富含 R_2O_3 的紅黃壤樣品，情況則有些不同：(1) “易解吸性銨”的含量可以高達吸收性銨總量的

40—50%；並隨 pH 值的增高而急速增加；(2)“非解吸性銨”的含量幾乎與 NH_4Cl 的 pH 值無關。換句話說，對於紅黃壤，其吸收性銨的總量隨介質的 pH 值的增高而增大，但其增長部分則幾乎全屬“易解吸性銨”。

(三) 電解質濃度對“易解吸性銨”與“非解吸性銨”量的影響

稱取土樣 24589 (磚紅壤性紅色土) 2.5 克若干分，分別用 pH 8.3 的不同濃度的 NH_4Cl 溶液，以土水比例 1:10 進行吸收平衡試驗(在室溫條件下)，每次搖混數次，72 小時以後，分離去溶液，用 95% 酒精洗至無 Cl^- ，然後進行測定，結果見表 4。平衡以後溶液的 pH 值，除濃度為 2.0 N 的不變以外，其他均有 0.4—1.3 pH 單位的降低，當然濃度愈低，降低的數值也愈大。

表 4 NH_4Cl 溶液濃度對吸附性銨量的影響

NH_4Cl 濃度(N)	0.005	0.010	0.050	0.10	0.50	1.00	2.00
加入量(毫當量)	0.125	0.250	1.250	2.500	12.50	25.00	50.00
平衡後溶液中剩餘量	0.058	0.170	1.125	2.355	12.36	24.85	49.85
“易解吸性銨”(毫當量/百克土)	0.47	0.82	2.62	3.51	3.23	3.23	3.15
“非解吸性銨”(毫當量/百克土)	2.20	2.36	2.34	2.28	2.36	2.85	2.83
吸收性銨總量(毫當量/百克土)	2.67	3.18	4.96	5.79	5.59	6.06	5.98

在土壤化學上，有大量材料說明在一定濃度範圍內，電解質濃度對吸收性陽離子具有正的影響。在我們的試驗結果中，如表 4 所示，當濃度自 0.005 N 增至 0.1 N 時，吸收性銨的總量增加 1.15 倍，在濃度大於 0.1 N 時，這種關係即不顯著。值得注意的是，當把吸收性銨分為“易解吸性”與“非解吸性”兩部分時，則濃度的影響僅表現在“易解吸性銨”的部分。

在上述試驗中，濃度的影響實質上是 NH_4^+ 離子數量的影響。如果所加入的電解質的濃度保持相同，而以不同的水土比例來改變其加入量，則影響又將如何？為此，我們又稱取土樣“27869”(紅壤) 2.5 克若干分，以 pH 8.3 的 0.2 N NH_4Cl 溶液，分別用水土比例為 0.6, 1, 2, 5, 10, 20 和 30 來進行吸收平衡試驗，所得結果的趨勢與上述結果十分一致。當水土比例大於 20 (即加入量大於 10 毫當量) 時，“易解吸性銨”與“非解吸性銨”量與水土比例之間沒有明顯的相關性。但是當水土比例小於 20 (即加入量小於 10 毫當量) 時，則水土比例的影響僅表現在“易解吸性銨”的數量上。如將水土比例的 log 值與“易解吸性銨”及“非解吸性銨”量(毫當量/百克土)作成曲綫圖如圖 1 所示，則上述關係便可一目了然。

(四) 土壤脫水對“易解吸性銨”與“非解吸性銨”量的影響

同(二)節所述，樣品用 pH 8.3 的 N NH_4Cl 溶液反復處理，並用 95% 酒精洗去游離的電解質以後，放入乾燥器(放 CaCl_2)中，在室溫下進行脫水，每隔一定時間將乾燥

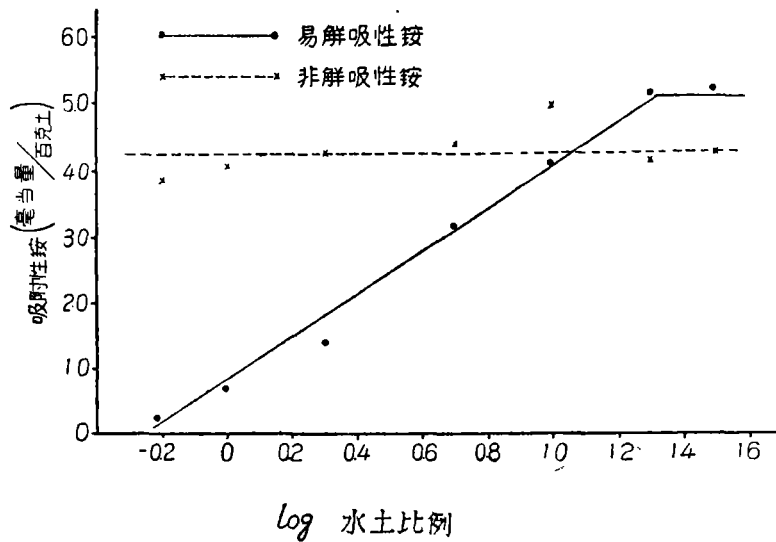


圖1 水土比例 log 值與吸附性銨量的關係

器蓋子打開一次,以使酒精蒸汽逸去,同時用玻棒充分拌勻試樣。72 小時以後,測定其“易解吸性銨”與“非解吸性銨”,結果如表 5 所示。同樣另用一分樣品檢查 NO_3^- , 結果表明在這樣的脫水過程中,並未發生銨的硝化作用。

表 5 銨質土乾燥對於“易解吸性銨”與“非解吸性銨”量的影響*

樣品號碼	24589		26987		27869		高嶺土		斑脫土	
	(毫當量%)	(%)	(毫當量%)	(%)	(毫當量%)	(%)	(毫當量%)	(%)	(毫當量%)	(%)
“易解吸性銨”	2.21	55	4.15	66	3.05	71	1.01	90	8.6	88
“非解吸性銨”	3.51	97	6.68	98	5.30	103	3.92	97	74.8	102
吸收性銨總量	5.72	75	10.83	83	8.35	89	4.93	94	83.0	100

* % 為脫水處理後的數值佔未處理的數值(見表 3)的百分數。

上述結果表明,供試樣品除斑脫土以外,在放置 CaCl_2 的乾燥器中脫水時,吸收性銨均有不同程度的解吸。如果聯系到粘土礦物的電荷來源,則似乎可以認為,因同晶置換而引起的對 NH_4^+ 的吸附,其結合是較為緊密的;高嶺土的電荷來源是破鍵,脫水的影響也極為微弱(6%,幾乎在分析誤差之內)。三個土壤樣品則不如此,特別是“24589”(磚紅壤性紅色土),其中四分之一的吸收性銨可以由於在乾燥器中脫水而揮發。同時,從表中也可以明顯地看出,所損失的吸收性銨,均屬於“易解吸性銨”的部分。

(五)酒精濃度的影響

幾十年來,在應用銨鹽測定土壤的代換量時,都是應用 80—95% 的酒精來洗去游離的銨鹽,以免引起吸收性銨的水解而使代換量數值降低^[13]。但從我們的一些材料來看,上述論點是有條件的。例如對於斑脫土,當用 pH 5.4 或 8.3 的 $\text{N NH}_4\text{Cl}$ 處理時,

不論應用 95% 酒精或用蒸餾水來洗滌,所得的吸收性銨總量均在每 100 克中 81.2—82.9 毫當量之間,說明酒精濃度不致影響斑脫土對銨的吸附。但對於土壤試樣,則吸收性銨的總量將降低 30% 左右。

我們曾應用 $\frac{N}{2}$ (NH₄)₂CO₃ 處理土壤,以 95%、85% 或 65% 的酒精洗滌,結果如圖 2 所示。圖中以 95% 酒精洗滌時所得的數值作為 100。

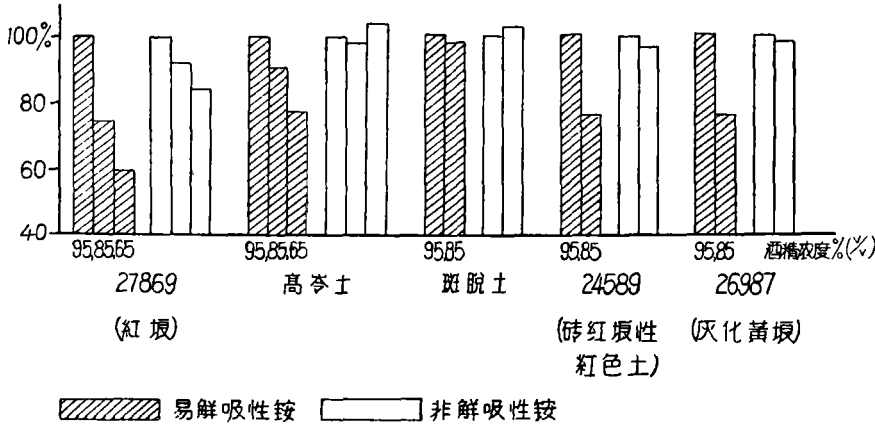


圖 2 酒精濃度對吸收性銨量的影響

上圖表明,對於斑脫土,酒精濃度的降低並不影響“易解吸性銨”與“非解吸性銨”的數量。對於其他試樣,酒精濃度的降低顯著地引起了“易解吸性銨”含量的減少。對於“非解吸性銨”量除“27869”以外,酒精濃度幾乎未發生影響。

(六)陰離子的影響

我們曾用 pH 8.3 的 N 醋酸銨和 $\frac{N}{2}$ (NH₄)₂CO₃ (pH 約為 10) 溶液處理土樣,然後測定其吸收性銨。現將所得結果與 pH 8.3 的 N NH₄Cl 的結果(見表 3)一并列於表 6。

表 6 陰離子對吸收性銨量的影響

處 理	吸收性銨的形態	斑 脫 土		27869		26987		24589	
		(毫當量%)	(%)	(毫當量%)	(%)	(毫當量%)	(%)	(毫當量%)	(%)
N NH ₄ Cl pH 8.3	“易解吸性銨”	9.8	12	4.28	46	6.24	48	4.03	53
	“非解吸性銨”	73.1	88	5.11	54	6.78	52	3.62	47
	吸收性銨總量	82.9		9.39		13.02		7.65	
N NH ₄ Ac pH 8.3	“易解吸性銨”	9.1	11	3.82	44	3.72	33	2.12	30
	“非解吸性銨”	73.1	89	4.78	56	7.94	67	5.01	70
	吸收性銨總量	82.2		8.60		11.66		7.13	
$\frac{N}{2}$ (NH ₄) ₂ CO ₃ pH 10	“易解吸性銨”	45.7	55	7.62	66	8.79	56	8.08	82
	“非解吸性銨”	37.7	45	3.94	34	6.93	44	1.75	18
	吸收性銨總量	83.4		11.56		15.76		9.83	

由表 6 可以看到，在應用醋酸銨時，除斑脫土以外，其他土壤樣品的“易解吸性銨”所佔的百分比應用氯化銨時均有不同程度的降低，而“非解吸性銨”則相應增高。吸收性銨的總量稍有降低。這一點可能是由於富含 R_2O_3 的紅黃壤對醋酸根的吸附作用，與“易解吸性銨”形成了醋酸銨，以致不加鹼時不能全部蒸出。至於用 $\frac{N}{2} (NH_4)_2CO_3$ 溶液處理的試驗結果，所有樣品的“易解吸性銨”的數量均大大提高，這大概與溶液的 pH 值過高有關。

三、 討 論

(一)“易解吸性銨”的性質

我們知道，水在 $100^\circ C$ 時，其 $pK = 12.32$ ，故此時 H 離子濃度 $C_H = 7.18 \times 10^{-7}$ ，因此，不加鹼蒸餾時所得的“易解吸性銨”，不可能是由於懸液中有 H 離子存在而引起的吸收性銨的解吸（雖然這與其水解作用有頗難區別之處）。我們認為“易解吸性銨”可能是：膠體表面某些位置上與膠體結合較鬆的 NH_4^+ ，在熱作用下發生分解，或者可能是分子吸附的 NH_4OH 的釋放。此外，也可能有銨質土水解的作用參與其間。不過，我們曾應用醋酸銨做了試驗，如大家所知道的，醋酸銨是幾乎全部水解的，但 0.63 毫當量的銨中，不加鹼蒸餾 30 分鐘（25 分鐘即達終點）後僅得到 0.10 毫當量，約為 16%。雖然醋酸銨與銨質土的共同點是不多的，但也不難因此想像，在所謂“易解吸性銨”中，因水解作用而蒸餾出的不可能是其主要部分。

銨質土在蒸汽蒸餾下發生銨的解吸作用，我們可視作為一種單分子的反應，其作用物質的濃度（本試驗中即為銨質土中“易解吸性銨”的含量）與反應速度（本試驗中即為“易解吸性銨”被蒸餾出來的速度）的關係，試根據單分子反應的動力學方程式來討論。

$$-\frac{da}{dt} = Ka \quad (1)$$

式中， a = 時間，為 t 時土壤中“易解吸性銨”的含量； K = “易解吸性銨”解吸的速度常數； $-\frac{da}{dt}$ = 土壤中“易解吸性銨”解吸的速度。

把(1)式積分後，得

$$\ln a = -kt + C \quad (2)$$

設 $t = 0$ ，即 $a = a_0$ （即未蒸餾時土壤中“易解吸性銨”的含量），而積分常數 $C = \ln a_0$ 。因此(2)式可以寫成

$$\begin{aligned} \ln a &= \ln a_0 - kt \\ \text{或} \quad \log a &= \log a_0 - \frac{kt}{2.30} \end{aligned} \quad (3)$$

從(3)式可見,在蒸餾中土壤的“易解吸性鈹”量(a)的對數值與時間 t 呈直線關係,直線的斜度即為 t 的係數。如改算表 2 所示結果並繪成圖 3。不難看出,它們是符合單分子反應動力學方程式的,是一級反應。因此我們認為對每一個土壤,其“易解吸性鈹”是處於同一吸附狀態的。因此,上面所討論到的“易解吸性鈹”的幾個可能的來源,是不能同時存在的,假設可能同時存在,則它們的實質是相同的,即以同樣性質的鍵能吸附於膠體表面。

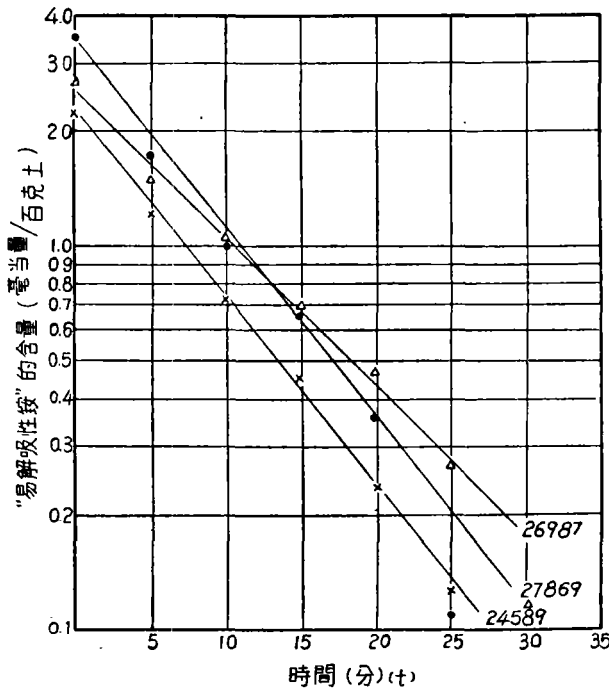


圖 3 土壤中“易解吸性鈹”含量與蒸餾時間的關係

其次,在試驗(二)中,我們曾用玻璃電極測定了一部分樣品在不加碱蒸餾前後的土壤懸液的 pH 值,其結果如表 7 所示。

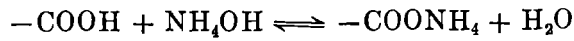
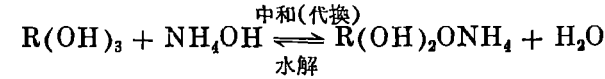
表 7 不加碱蒸餾前後鈹質土懸液的 pH 值*

電解質溶液及其 pH 值	N NH ₄ Cl pH 5.4		N NH ₄ Cl pH 7.4		N NH ₄ Cl pH 7.8		N NH ₄ Cl pH 8.3	
	前	後	前	後	前	後	前	後
27869 (紅壤)	6.15	6.00	8.55	6.20	8.60	6.20	8.70	6.20
24589 (磚紅壤性紅色土)	5.55	5.30	7.55	6.39	8.05	6.48	8.35	6.62
高嶺土	5.94	5.45	6.80	6.20	7.09	6.20	7.30	6.20

* 蒸餾前測定時,土水比例為 1:10, 蒸餾以後為 1:40—45

上表中的結果表明:(1)經過 N NH₄Cl 溶液處理而成的鈹質土,其懸液的 pH 值,較土壤未為鈹所飽和時的 pH 值及電解質溶液的 pH 值均高;(2)經過蒸餾 30 分鐘以

後,其 pH 值幾乎為一常數。我們知道,對紅壤來說,其負電荷隨 pH 值的增高而增加,這是因為土壤膠體中 $[R(OH)_3]$ 中或矽四面體的 $Si-OH$ 中的 H 離子的解離(也包括有機質中羧基及羥基),它們的反應可用下列二式表示:



上述反應式中的生成物如 $R(OH)_2ONH_4$ 是極易水解的,因此,在試驗條件下,雖然會應用 95% 酒精洗滌,會引起顯著的脫水作用,但不可能是百分之百的,因此它仍然進行水解作用。由此可知,上述反應最終是向左進行,所以我們認為 $R(OH)_3$ 等對於 NH_4^+ 的吸附,在高的 pH 時,很可能是分子吸附。

再例如醋酸銨緩衝溶液,當 pH 在 6.5—7.0 時,其 NH_4^+ 離子與醋酸根陰離子當量相等,並水解為 $NH_4OH + CH_3COOH$ 。設 pH 升高,即 pH 的增量與 NH_4 增量呈正相關。因此,我們試將蒸餾前的銨質土的 pH 值與其相應的“易解吸性銨”的含量(見表 3)作一曲綫(圖 4),則不難看出,除高嶺土四點自成一直接綫(用虛綫表示)外,其他幾乎成另一直接綫相關,其中有二點可能由於玻璃電極在強鹼性介質中所引起的偏差。如用方程式表示,即

$$pH = aD + b,$$

“D”為“易解吸性銨”在每百克土壤中毫當量數; a 為常數, b 為銨質土的“易解吸性銨”

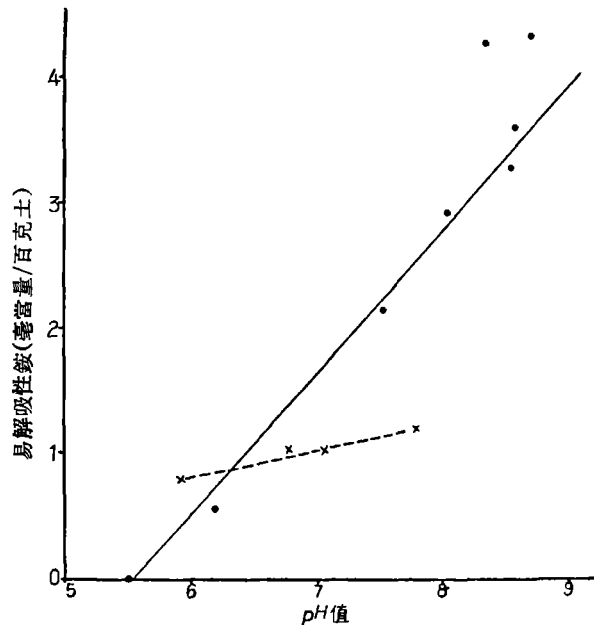
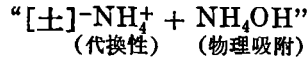


圖 4 銨質土的“易解吸性銨”量與其 pH 值的關係

等於零時土壤的 pH 值。

因此，可以設想，為銨所飽和的紅黃壤標本，實質上可能是一個



的緩衝溶液體系，其中 NH_4OH 即為“易解吸性銨”。

既然土壤中“易解吸性銨”在很大程度上是屬於分子吸附，其結合可能是由范德華分子間引力或通過土壤膠體對水分子的極化作用而引起的，因此，它應該在脫水的情況下隨水分的逸出而損失，試驗(四)的結果表明了這一點。如果延長脫水時間或換以較強的吸水劑，則其損失量或將可能與“易解吸性銨”量更為接近。

現在，再以試驗(三)所得的結果(表 4)用 Freundlich 的方程式來說明。令每百克土壤的毫當量數作為 $\left(\frac{x}{m}\right)$ 值(當然這裏是大了 40 倍，但並不影響綫圖的性質)，平衡後溶液中銨離子的剩餘量(加入量與土壤吸收量的差數)作為 P 值，則它們的對數值的關係如圖 5 所示。

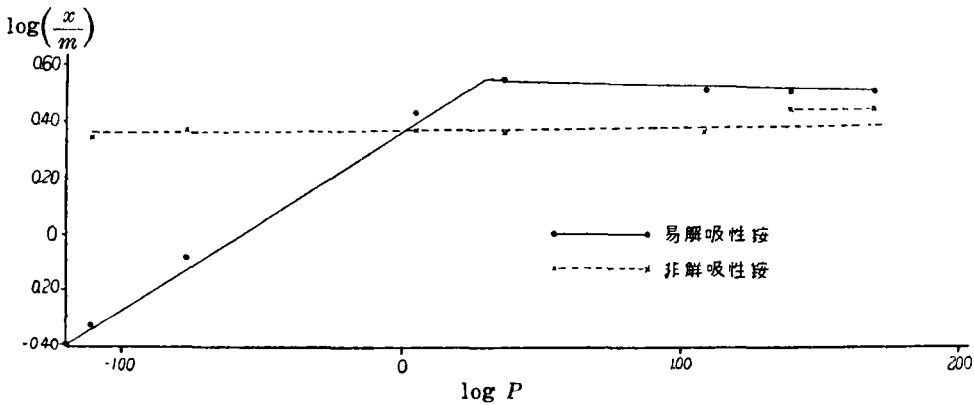


圖 5 $\log\left(\frac{x}{m}\right)$ 與 $\log P$ 的關係圖
(24589, 磚紅壤性紅色土)

從圖 5 可見，對於“非解吸性銨”， NH_4Cl 溶液濃度低於 $0.5 N$ 的各點，呈很好的直綫關係，且幾乎與 $\lg P$ 軸平行，當濃度高於 $0.5 N$ 時，濃度略顯影響，但其 $\log\left(\frac{x}{m}\right)$ 值均為 0.45 。因此，圖 5 充分說明，“非解吸性銨”的含量與濃度無關。對於“易解吸性銨”，除濃度在高於 $0.1 N$ 時不顯影響以外，在低於 $0.1 N$ 時則完全服從 Freundlich 方程式—— $\frac{x}{m} = KP^{\frac{1}{n}}$ 。我們知道，Freundlich 方程式是一個氣體吸附方程式，這種吸附的實質是屬於物理吸附的範圍。因此，我們認為當濃度低於 $0.1 N$ 時，“易解吸性銨”是以一種物理性吸附的形式為土壤膠體所吸附。

此外，從酒精濃度的降低引起了“易解吸性銨”的顯著減少(圖 3)來看，也同樣表明“易解吸性銨”是以與膠體表面結合極鬆的物理吸附的形態為主的。

(二)“易解吸性銨”量與土壤性質的關係

為了排除因粘粒及有機質等含量和土壤性質而引起的吸收性銨絕對量的不同的影響，我們試對“易解吸性銨”的相對含量(即佔吸收性銨總量的%)是如何隨 pH 的增高而增長的問題加以討論。從表 3 所示結果，表明斑脫土與高嶺土所含的“易解吸性銨”與 pH 值沒有顯著的關係，而富含 R_2O_3 的紅黃壤標本即非如此。現在試以 pH 4.0 時的“易解吸性銨”的相對含量作為 100，則其增長率為：

	pH	4.0	5.4	7.4	7.8	8.3
27869 (紅壤)		100	129	540	585	655
26987 (灰化黃壤)		100	137	139	—	210

如以 pH 7.4 時者作為 100，其增長率如下：

	pH	7.4	7.8	8.3
24589 (磚紅壤性紅色土)		100	125	166
27869 (紅壤)		100	108	121
26987 (灰化黃壤)		100	—	150

上述數字表明，除 pH 為 8.3 外，三個土壤試樣的“易解吸性銨”的相對含量隨 pH 值的增高而增長的次序為：[24589] > [27869] > [26987]，這一次序，與表 1 所列的各土壤所含氧化鐵量的次序一致，在 pH 值較高時(8.3)，可能由於氧化鋁的等電點較氧化鐵為高，因此，上述次序就有所改變，而與表 1 所列的三水鋁礦的含量相應。高嶺土的“易解吸性銨”量幾不因 pH 而變，因此，它對於上述所謂的增長率應該是起什麼作用的。

另一方面，從表 3 也可以看到，高嶺土的“易解吸性銨”的相對含量還是相當高的。那麼上述三個土壤試樣均含高嶺土 20% 以上，何以 24589 (磚紅壤性紅色土)與 27869 (紅壤)兩個樣品，在 pH 4.0—5.4 時的“易解吸性銨”的相對含量却遠較高嶺土為低，這可能與該兩種土壤所含的大量 R_2O_3 “包裹”了高嶺土，致未能很好參與反應有關。而土樣“26987”(灰化黃壤)因 R_2O_3 含量較低，未能起顯著的“包裹”高嶺土的作用，並含有較多的有機質，因此，它在 pH 4.0—5.4 時，其“易解吸性銨”的相對含量遠較上述二個土壤為高。

根據以上的討論，可以認為“易解吸性銨”在含少量有機質的紅壤中，它的載體主要是粘粒部分的三氧化物，在 pH 值較高時，更為明顯。有機質也可能是“易解吸性銨”的另一載體，但它與 pH 值的關係不如上述 R_2O_3 那麼密切而顯著。高嶺土雖然也有一定的“易解吸性銨”，但在富含 R_2O_3 的紅壤中，常因被“包裹”所起的作用而降至很低。

為了證實上述觀點，我們又進行了以下一個試驗，取土樣“24589”(磚紅壤性紅色土)分別用 $N(NH_4)_2SO_4$ 及 1:1 鹽酸處理，接着用 pH 8.3 的 NH_4Cl 處理至電解質溶液 pH 值不變為止(約 6 次)，而後用 95% 酒精洗去游離的 NH_4Cl ，最後測定其“易解吸性銨”與“非解吸性銨”的含量。結果見表 8。

表 8 各種處理對銨的解吸的影響

24589 (磚紅壤性紅色土)

	對 照 (未處理)	$N(NH_4)_2SO_4$ 浸漬過夜並洗滌三次		1:1 HCl (冷) 浸漬過夜*	
	(毫當量/百克土)	(毫當量/百克土)	相當於對照(%)	(毫當量/百克土)	相當於對照(%)
“易解吸性銨”	4.03	2.19	55	2.50	62
“非解吸性銨”	3.62	3.78	104	3.80	105
總 量	7.65	5.97		6.32	

* 處理後土壤顏色由棕紅色變為淺棕黃色，粘性也大大減低。

我們知道，紅壤可以吸收 $SO_4^{=}$ ^[1,9]，其機構可能是與水化氧化鐵形成 $Fe(OH)_2 > Fe(OH)_2 >$ SO_4 形態的難溶性基性化合物^[6]，因此，當土壤與硫酸銨作用以後，由於 $Fe(OH)_2 > Fe(OH)_2 >$ SO_4 的形成，減少了水化氧化鐵參與吸收作用的程度，因而也降低了“易解吸性銨”的數量。冷鹽酸可以溶解 R_2O_3 ，因而“易解吸性銨量”也減低。這樣，表 8 的結果說明，在紅黃壤中主要是 R_2O_3 起了“易解吸性銨”的載體的作用。

四、摘 要

1. 土壤的吸收性銨可分為兩部分，一部分易在蒸汽蒸餾情況迅速解吸。稱之為“易解吸性銨”；另一部分則只能在強鹼性條件下被蒸餾出來，稱為“非解吸性銨”。

2. 對於紅黃壤，“易解吸性銨”可能是 R_2O_3 引起的一種物理性吸附，其吸附量隨介質的 pH 值的增高而迅速增大。高嶺土和斑脫土的“易解吸性銨”量很低，且與介質 pH 值無關。所有試樣的“非解吸性銨”均與介質 pH 無關。

3. “易解吸性銨”中有 29—45% 可以在乾燥器(放 $CaCl_2$)中因脫水而損失。

4. 紅壤的“易解吸性銨”量，與電解質濃度(低於 0.1 N 時)的關係，完全服從 Freundlich 方程式。其“非解吸性銨”則與濃度無關。

5. 銨質土的 pH 與“易解吸性銨”含量具有一定關係，它可表示為： $pH = aD + b$ ；其中 D 為“易解吸性銨”的每百克土壤中毫當量數； a 為常數，在本試驗中對於紅壤標本其值為 0.88， b 相當於“易解吸性銨”數值為零時銨質土的 pH 值。

6. 用於洗滌的酒精濃度的變化，對於斑脫土的吸收性銨的總量不起影響，但對於土壤試樣，則隨酒精濃度的降低而減少其吸收性銨的總量，而其減少的部分，幾乎全為“易解吸性銨”。

參 考 文 獻

- [1] 李慶遠, 1938. 中國各主要土類固定硫酸銨的程度. 土壤特刊, 2種4號, 27—39頁.
- [2] 李慶遠、張效年, 1957. 中國紅壤的化學性質. 土壤學報, 5卷1期, 78—94頁.
- [3] 何金海等, 1957. 海南島土壤的調查報告. 土壤專報(印刷中).
- [4] 趙其國等, 1957. 雷州半島之土壤及其利用. 土壤專報(印刷中).
- [5] 張俊民、龔子同, 1957. 五指山之土壤. 土壤學報5卷2期, 143—147頁.
- [6] Д. Н. 普里亞尼斯尼柯夫, 1955. 農業化學(中譯本)上册234頁, 高教出版社.
- [7] Горбунов Н. И., 1939. Значение высушивания почв для десорбции поглощенных катионов. почв. 1939, № 8, стр. 22—35.
- [8] Горбунов Н. И., 1940. Значение форм связей для десорбции катионов. почв. 1940, № 3, стр. 54—66.
- [9] Тихова Е. П., 1955. Сорбция серной кислоты почвами разных типов. Рефж. Биол. 1955, № 23, 63350.
- [10] Barshad, I., 1948. Vermiculite its relation to biotite as revealed by base exchange reaction, X-ray analysis, differential thermal curves and water content. *Amer. Mineral*, 33: 655—678.
- [11] Cornet, I., 1943. Sorption of NH_3 on montmorillonite clay. *J. Chem. Phys.*, 11: 217—226.
- [12] Grimm, R. E., 1953. *Clay mineralogy* pp. 132—134. McGraw-Hill New York-London.
- [13] Kelley, W. P. & Brown, S. M., 1927. Base unsaturation in soil. First Internat'd Congr. *Soil Sci. Proc.*, 2: 419—507.
- [14] Russell, E. J., 1950. *Soil conditions and plant growth*. 8th. ed., p. 92—93.
- [15] Schofield, R. K., 1939. The electrical charges on clay particles. *Soil and Fert.*, II, 1—5.
- [16] Scott, A. D. et al., 1956. Thermal studies of ammonium fixation and release in certain clay minerals. *Amer. Mineral*, 41: 701—21.

DESORPTION OF ADSORBED AMMONIUM IN CERTAIN RED AND YELLOW SOILS OF CHINA

(Abstract)

C. F. CHEN

(Institute of Soil Science, Academia Sinica)

In present experiment the desorption of adsorbed ammonium by soils and clay minerals from ammonium chloride and ammonium acetate solutions of various concentrations and at different pH values were studied in detail. The samples used include a lateritic red soil ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ of clay 1.05), a red soil ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 1.63), a podsolized yellow soil ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 1.59), a betonitic clay and a kaolinitic clay.

Among the conclusions obtained from the experiments, the followings are of outstanding significance.

1. The adsorbed ammonium of soils or clay minerals may be divided into two parts—the “easily releasible ammonium” which can be removed readily by steam distillation, and the “un-easily releasible ammonium” which can only be replaced by distilling with a strongly alkaline solution.

2. The fixation of the easily releasible ammonium by soil seems to be induced by the molecular adsorption of sesqui-oxides, the amount of which increases with the increase of pH value of the medium solution. Pure betonitic and kaolinitic clays possess only very low ability to fixed the easily releasible ammonium and the pH of the medium solution gives no effect to the rate of adsorption.

3. About 29-45% of the easily releasible ammonium can be removed from the soil by dehydration over CaCl_2 and thus seems to belong to physical adsorption.

4. In an equilibrium system the relationship between the amount of easily releasible ammonium and the concentration of ammonium salt solution, at concentrations lower than 0.1 *N*, appears to obey Freundlich's equation.

5. The relationship between the amount of easily releasible ammonium and the pH value of an ammonium saturated soil can be expressed by the following equation;

$$\text{pH} = aD + b,$$

where “*D*” denotes the amount of easily releasible ammonium in m.e. per 100 gms of soil, “*a*” is a constant which equals 0.88 under experimental condition for all tested soils, and “*b*”, the pH value of an ammonium-soil when the amount of easily releasible ammonium of that soil equals to zero.