

土壤电化学性质的研究

IV. 悬液效应的产生原因

宣家祥 于天仁

(中国科学院土壤研究所)

自从 Wiegner 和 Pallman^[1,2,3] 发现了悬液效应,即胶体悬液的 pH 与其平衡清液有所不同以后,受到了胶体化学家,特别是土壤化学家的广泛注意。在最近,也观察到了钠离子的悬液效应^[4]。学者们曾试图利用这个现象,来测定胶体的电荷符号^[5,6]与土壤悬液中的离子活度^[7],区分土壤的粘土矿物类型^[8],或者阐明其在植物营养上的意义^[9,10,11]。但是关于它的产生原因,则是一个至今仍在争论着的问题。概括起来,大致有三种不同的解释:(1) Pallman 等^[1,2,12,13] 认为,这是由于两相中氫离子的不均匀分布所致;(2) Крюков 等^[14,15] 则认为,这是由于甘汞电极的位置不同所反映的相界电位(Donnan 电位)所引起;(3) Jenny 等^[16,17,18] 认为,胶体电荷对甘汞电极盐桥中的 K^+ 和 Cl^- 离子的淌度产生影响而产生一个液接(扩散)电位,因而表现出悬液效应。另一方面, Overbeek^[19,20] 认为悬液效应就是 Donnan 电动势,包括一个 Donnan 电位和两个液接电位。他并且从理论上讨论了 this 电动势在不同条件下的产生原因。Железнова^[21] 在进行这方面的文献综述时,也认为悬液效应的产生原因可因测定条件而异。但是至今为止,关于这个问题的实际验证材料还是不多的。由于悬液效应不仅牵涉到用电位法测定的土壤悬液的离子活度是否具有真实含义,在日常的 pH 测定和离子活度的研究中非常重要,而且还牵涉到对于土壤胶体扩散层的了解,所以我们试图区分各种条件,来研究悬液效应的产生原因。

一、方法和材料

选用了砖红壤底土、红壤底土和下蜀黄土作供试标本。砖红壤系发育于玄武岩,广东者采自徐闻,福建者采自漳浦。红壤系发育于第四纪红色粘土,采自潭口。下蜀黄土采自南京,由其发育的土壤一般为黄棕壤。

分离出小于 0.02 毫米的颗粒,用平衡法制成氫铝质土(部分标本为原土),烘干磨碎,通过 60 孔筛。另外,还应用了离子交换树脂、卵蛋白和两种粘土矿物。对于含单一交换性离子的标本,则分别用平衡法或离子交换树脂法制备。取数份土样,加入不同量的酸或碱,在玻璃罩下平衡两天以上,并不时搅动。最后一次搅动后,静置使沉降成下部的泥糊和上部的清液。一般放置一夜即可澄清,砖红壤在一两小时内即可澄清。对于某些不易沉降的粘土悬液,采用高速离心法分离或用巴氏滤管抽取。测定时将玻璃电极和甘汞电极共同插于泥糊或平衡液中,或者仅变动一个电极的位置,一分钟读数。所用玻璃电极为上海电光厂所制,系经过特别挑选者。钠电极为本所自制。甘汞电极的盐桥接触方式有石棉丝型和玻璃粉型两种。测定仪器为 Doran 牌 pH 计,可以读到 0.01 pH 或 1 毫伏。

需要說明的是,在本研究中除了采用一般的重复方法(同一批标本在不同時間重复測定和不同批标本間进行核对測定)以外,还在每次測定时反复讀数。例如在測定玻璃电极的貢獻时,将甘汞电极插到清液中,而使玻璃电极在清液和泥糊間反复变换位置,每次讀数到差异的趋势相同后,取其平均值。因此本工作中的測定精密度,一般可以达到 0.01pH 或 1 毫伏。在不同批标本的測定中,絕对值不大能够重现,但差异趋势則相同。

二、影响悬液效应的因素

关于悬液效应的产生原因,牵涉到三个主要問題:(1)悬液效应和胶体电荷有什么关系?(2)玻璃电极对悬液效应有没有貢獻?(3)液接电位在什么条件下,才对悬液效应产生貢獻?以下根据我們的研究結果,分別进行討論。

(一) 悬液效应和胶体电荷的关系

根据 Никольский^[22] 的理論推导,带負电荷的胶体应该有酸性效应,即悬液的 pH 較其平衡液为低,而带正电荷的胶体則应该有碱性效应。为了验证这一点,我們用三种已知电荷的土壤,并用卵蛋白作对照,測定了氫离子的悬液效应,对于砖紅壤还測定了鈉离子的悬液效应。

表 1 砖紅壤的氫离子悬液效应

砖 紅 壤 (广东)			砖 紅 壤 (福建)		
pH		悬液效应 (Δ pH)*	pH		悬液效应 (Δ pH)
平衡液	泥 糊		平衡液	泥 糊	
6.43	6.14	-0.29	6.08	5.81	-0.27
6.36	6.15	-0.21	5.70	5.49	-0.21
5.61	5.53	-0.08	5.61	5.42	-0.19
5.32	5.31	-0.01	5.40	5.22	-0.18
4.91	5.04	+0.13	4.96	5.05	+0.09
4.38	4.57	+0.19	4.41	4.50	+0.09
4.14	4.42	+0.18	4.37	4.46	+0.09
3.76	3.94	+0.18	4.09	4.16	+0.07
3.52	3.71	+0.19	3.91	3.98	+0.07

* Δ pH = pH_{泥糊} - pH_{平衡液}

表 2 砖紅壤的鈉离子悬液效应

平衡液 pH	Na ⁺ 活度(毫伏)		悬液效应 (Δ 毫伏)
	平衡液	泥 糊	
6.36	108	106	- 2
5.32	116	116	0
4.91	121	123	+ 2
4.38	124	133	+ 9

由表 1 至表 3 可見,砖紅壤的悬液效应 (Δ pH = pH_{泥糊} - pH_{平衡液}, Δ 毫伏 = 毫伏_{泥糊} - 毫伏_{平衡液}) 的符号,在平衡液 pH 5.3 以上时为負,即有酸性效应;在 pH 5.3 以下时,有碱性效应;在 pH 5.3 左右时, Δ pH = 0。紅壤也有类似情况,在 pH 5.0 左右时,

表 3 紅壤、卵蛋白和下蜀黃土的氫离子懸液效应

紅 壤			卵 蛋 白			下蜀黃土		
pH		悬液效应 (Δ pH)	pH		悬液效应 (Δ pH)	pH		悬液效应 (Δ pH)
平衡液	泥 糊		平衡液	沉 淀		平衡液	泥 糊	
5.53	5.34	-0.19	7.16	6.91	-0.25	6.02	5.66	-0.36
5.11	5.10	-0.01	6.65	6.45	-0.20	5.02	4.86	-0.16
4.14	4.35	+0.21	4.16	4.20	+0.04	4.34	4.38	+0.04
3.89	4.19	+0.30	3.12	3.19	+0.07	4.00	4.02	+0.02
						3.28	3.29	+0.01
						3.02	3.04	+0.02
						2.93	2.94	+0.01

Δ pH = 0。同样,卵蛋白在 pH 4.2 以下时,也观察到了碱性悬液效应。这些结果与用其他方法测得的土壤电荷符号的变化趋势大体一致,并且和 Никольский 等人^[5,22]的推导相符,即胶体在等电点时,没有悬液效应。但是对于下蜀系黄土,在 pH 4.3 以下时也出现了很小的(0.01—0.04)但是可以测出的正 Δ pH (表 3),这就和它的电荷符号不相吻合。这似乎暗示,仅用离子扩散层或 Donnan 平衡理论来解释,也有不足之处。从悬液效应的大小来看,在 pH 高时酸性悬液效应的数值可以较大,并且似乎随 pH 的增高而增大,而碱性悬液效应则一般不超过 0.3 pH,并且其数值似乎受 pH 的影响不大。这也似乎暗示,悬液效应的产生原因可能不止一种。因此,需要进一步分析它的形成原因。

(二) 悬液效应的两种原因

当分别将玻璃电极或甘汞电极插入泥糊或其平衡液中时,观察到玻璃电极或甘汞电极位置的改变都可以引起悬液效应。由表 4 可见,两种贡献的大小,随土壤 pH 而异。对于砖红壤,在 pH 5.6 以上时,主要是玻璃电极起决定性影响,而在 pH 较低时,则以甘汞电极的贡献为主。玻璃电极插入悬液时所引起的 Δ pH 总是负号,在所研究的 pH 范围内,其数值随 pH 的降低而减小,在约 pH 5 以下时,减小到 0.01—0.05。甘汞电极所引起的 Δ pH 在 pH 较高时为负,但其数值很小;在 pH 较低时为正,一般不超过 0.3 pH。因此看来,两种原因都可以引起悬液效应。

(三) 影响液接电位的因素

由于观察到液接电位确是引起悬液效应的原因之一,而且液接电位的符号与根据胶体颗粒的电荷性质所推导者有不相吻合之处,因此有必要对影响液接电位的因素加以进一步分析。结果观察到,它的情况确很复杂,除了固相电荷可以强烈地影响液接电位以外,很多其他因素,如参与扩散的离子种类和盐桥的接触状况等,都会在不同程度上对液接电位发生影响。

1. 悬液固相电荷的影响:我们应用已知电荷的离子交换树脂和粘土矿物,加入一定量的蒸馏水,搅动后放置平衡,使达澄清,将玻璃电极插到清液中,而改变甘汞电极的位置,以测定液接电位,得到了表 5 中的结果。

由表 5 可见,悬液固相的电荷符号和以 Δ pH 表示的液接电位的符号密切相关。对于带负电荷的颗粒,液接电位为负值,而对带正电荷的阴离子交换树脂,则液接电位为正值。

表 4 玻璃电极和甘汞电极对悬液效应的贡献

土 壤	pH			玻璃电极贡献 (Δ pH)	甘汞电极贡献 (Δ pH)
	玻璃汞液	*玻璃汞液	玻璃汞液或 玻璃汞泥**		
砖 红 壤 (广东)	6.36	6.19	6.32	-0.17	-0.04
	5.61	5.55	5.59	-0.06	-0.02
	4.91	4.90	5.05	-0.01	+0.14
	4.38	4.37	4.58	-0.01	+0.20
	3.76	3.74	3.96	-0.02	+0.20
砖 红 壤 (福建)	5.70	5.49		-0.21	
	5.40	5.26		-0.14	
	4.90	4.88		-0.02	
	4.08	4.05		-0.03	
红 壤	5.53	5.35	5.52	-0.18	-0.01
	5.11	5.01	5.20	-0.10	+0.09
	4.14	4.10	4.39	-0.04	+0.25
	3.89	3.89	4.19	0	+0.30
下蜀黄土	6.02	5.69	Δ 5.66	-0.33	-0.03
	5.02	4.90	Δ 4.86	-0.12	-0.04
	4.60	4.55	Δ 4.63	-0.05	+0.03
	4.34	4.33	Δ 4.38	-0.01	+0.04
	4.22	4.20	Δ 4.25	-0.02	+0.03
	4.00	3.98	Δ 4.02	-0.02	+0.04

* 表明电极位置,玻指玻璃电极,汞指甘汞电极,液指平衡液,泥指泥糊。

** 有 Δ 号者为玻璃汞泥。

表 5 颗粒电荷与液接电位的关系*

颗粒种类	pH		液接电位 (Δ pH)
	平衡液	沉 淀	
氢质强酸型树脂	3.00	1.34	-1.66
氢质弱酸型树脂	4.06	3.33	-0.73
同上	5.24	4.52	-0.72
氢质阴离子树脂	5.63	6.50	+0.87
氢质蒙脱土	3.90	3.46	-0.44
氢、铝质高岭土	5.09	5.09	0

* 玻璃电极位于平衡液,甘汞电极位于不同位置。

颗粒带电的多少,也影响到液接电位的大小。例如对于氢质的强酸型树脂、弱酸型树脂和蒙脱土,液接电位所引起的 Δ pH 分别为 -1.66, -0.73 和 -0.44, 而高岭土则没有观察到液接电位。这些结果与各个体系中体积电荷密度的差别情况大体一致。

2. 扩散离子种类的影响: 试验表明,参与扩散的两相中的离子种类,都对液接电位发生影响。从悬液相的吸附性离子的种类来看(表 6),对于带负电荷的胶体,一价的氢离子或钠离子可以引起正常的负 Δ pH; 两价的钙离子使 Δ pH 的数值减小,或者如在高岭土体系中那样,引起很小的正 Δ pH; 三价的铝离子所引起的 Δ pH 不但在 pH 高时数值较

表 6 吸附性离子种类对液接电位的影响

颗粒种类	吸附性离子	pH		液接电位 (Δ pH)
		平衡液	沉淀	
蒙脱土	钠	7.60	7.12	-0.48
	氢	3.90	3.46	-0.44
	钙	7.16	7.05	-0.11
	铝	3.98	4.02	+0.04
强酸性树脂	氢	2.94	0.41	-2.53
	铝	4.40	4.29	-0.11
	铝	3.77	3.89	+0.12
高岭土	氢、铝	5.09	5.09	0.00
	钙	7.53	7.56	+0.03
	铝	5.35	5.36	+0.01

小，而且在 pH 低时恰和根据颗粒电荷符号所推想者相反。铝离子的这种反常现象又和溶液的 pH 有关，一般都在 pH 4 以下发生。考虑到铝离子在 pH 4 以下时主要是以三价的 Al^{+++} 的形态存在，而在 pH 4 以上时开始水解，这种差别情况也就不难理解。

从盐桥中的电解质种类来看(表 7)，在 pH 3.7 左右时， $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 所产生的液接电位要比常用的 KCl 为小，而在 pH 7 左右时，则反较 KCl 盐桥的液接电位为大。从液接电位的符号来比较， $MgCl_2$ 和 $AlCl_3$ 盐桥也同样可以出现正或负的液接电位，但其正号出现的 pH 要比用饱和 KCl 盐桥测得的 pH 为低。在实验中还发现，参与扩散的 Al^{+++} 离子的形态或许对液接电位也有影响，因为在 pH 5.3 左右时， $AlCl_3$ 盐桥由泥糊移向清液或反向移动时所获得的读数重现性很差，例如，虽然液接电位变动于 3—4 毫伏，但二电极均在平衡液中时电位差的绝对读数则由开始的 31 毫伏逐渐降低至一小时后的 17 毫伏。但在低 pH 时则读数十分稳定。这似乎反映了 $AlCl_3$ 溶液在 pH 高时发生水解，改变了 Al^{+++} 离子的形态，以致影响扩散状况。

表 7 盐桥种类对液接电位的影响(毫伏)
[砖红壤(广东)]

平衡液 pH	1N $AlCl_3$			1N $MgCl_2$			1NKCl		
	平衡液	泥糊	液接电位 (Δ 毫伏)	平衡液	泥糊	液接电位 (Δ 毫伏)	平衡液	泥糊	液接电位 (Δ 毫伏)
7.07	121	118	-3	91	87	-4	65	65	0
6.36	72	69	-3	65	60	-5			
5.32	17	13	-4						
3.76	-104	-101	+3	-104	-101	+3			
3.66	-108	-105	+3				-111	-104	+7

3. 接触状况的影响：由于液接电位与两相间的接触方式有关^[23]，因此可以预期，接触状况可以对土壤悬液中的液接电位发生显著影响。实验结果证实了这一点。从静的接触状况来看，盐桥顶端孔状物质的种类(如石棉丝或玻璃粉)，可以影响到液接电位的大小(表 8)。

表 8 盐桥顶端类型与液接电位的关系

盐桥顶端类型	氟质强酸型树脂			氟质阴离子树脂			铝质蒙脱土		
	pH		液接电位 (Δ pH)	pH		液接电位 (Δ pH)	pH		液接电位 (Δ pH)
	平衡液	沉 淀		平衡液	沉 淀		平衡液	沉 淀	
玻 璃 粉	3.00	1.34	-1.66	5.79	6.47	+0.68	3.84	3.88	+0.04
石 棉 絨	2.96	0.46	-2.50	6.42	7.04	+0.62	3.98	4.02	+0.04

其次，盐桥顶端物质的孔隙度的差异，也会引起盐桥顶端区域内的氯化钾的浓度不同，因而当两支在饱和氯化钾溶液中沒有电位差的甘汞电极在蒸馏水（或稀溶液）中放置較久时，往往可以观察到有数十毫伏的电位差发生。此外，当盐桥和小于 0.25 毫米的石英砂粒（设想它应该基本上不带什么电荷）接触时，也观察到了 +0.04—+0.06 pH 的液接电位（表 9）。这或许就是带负电荷的下蜀黄土在 pH 4 以下时也出现数值很小的正 Δ pH 的反常现象的原因。

表 9 石英砂粒对液接电位的影响*

pH		液 接 电 位 (Δ pH)
平 衡 液	沉 淀	
3.65	3.71	+0.06
3.93	3.97	+0.04
6.09	6.15	+0.06

* 砂液比为 1:5，溶液为 0.001 MKCl。

为了阐明动的接触状况对液接电位的可能影响，需要把搅动对玻璃电极和甘汞电极盐桥的影响区别开。我们采用了两种方法：（1）取沉淀上部的清液一部分，放于一小烧杯中，用一条滤纸片把这两部分溶液联接起来，然后分别把要观察搅动影响的一个电极放在含有泥糊的烧杯中，而把另一个电极放在装有平衡清液的烧杯中；（2）在泥糊与其上部的清液平衡后，用一块胶木隔板在烧杯中间垂直隔开，使在搅动隔板的一边时不致对另一边发生影响。两种方法中均分别在静置和搅动的情况下进行测定，得到了表 10 的结果。

表 10 搅动对玻璃电极和液接电位的影响（砖红壤）*

测定条件	pH								搅动对玻璃 电极影响 (Δ pH) (七)-(二)或 (八)-(六)	搅动对液接 电位影响 (Δ pH) (五)-(三)或 (六)-(四)
	(一) 玻璃汞液	(二) 玻璃汞液	(三) 玻璃汞液	(四) 玻璃汞液	(五) 玻璃汞液	(六) 玻璃汞液	(七) 玻璃汞液	(八) 玻璃汞液		
滤纸条 联接	4.22	4.22	4.53	—	4.23	—	4.23	—	+0.01	-0.30
	4.68	4.68	4.77	4.77	—	4.59	—	4.59	0	-0.18
隔板隔开	6.21	—	6.19	5.90	—	5.83	—	5.83	0	-0.07

* 液指平衡液，泥指静止泥糊，悬指搅动时的悬液。

从表 10 可见，搅动悬液对玻璃电极的读数没有什么显著影响，但却剧烈地改变了液接电位。例如，砖红壤在 pH 6.21—4.22 的范围内，搅动使 pH 值降低 0.07—0.30 单位。此外，我们还观察到，随着悬液中电解质浓度的增大，搅动对悬液效应的影响逐渐减小，当 KCl 的浓度为 0.1M 时，搅动的影响即完全消失。这也说明搅动主要是对液接电位发生影响。

正是由于这种原因,所以砖红壤在 pH 较高时酸性悬液效应更加明显,而在低 pH 时也表现出酸性悬液效应(表 11, 12, 13)。钠离子和钾离子活度,也在所有的 pH 范围内表现出酸性悬液效应(见表 12, 13)。过去往往把搅动时土壤 pH 值的降低,归因于消除了玻璃电极表面上碱的释出^[24],看来是因为忽视了对液接电位的影响所致。

表 11 静置时和搅动时悬液效应的比较*

pH			悬液效应 (Δ pH 静)	悬液效应 (Δ pH 动)
平衡液	泥糊(静置)	悬液(搅动)		
5.70	5.49	5.02	-0.21	-0.68
5.40	5.22	4.81	-0.18	-0.59
4.96	5.06	4.56	+0.10	-0.40
4.41	4.50	3.98	+0.09	-0.43

* 氢、铝质砖红壤,加 NaOH; 土水比 1:5。

表 12 砖红壤的氢、钠离子悬液效应(搅动法)*

pH				Na ⁺ 活度(毫伏)		
平衡液	悬液	悬液效应		平衡液	悬液	悬液效应 (Δ 毫伏)
		(Δ pH)	(相当的 Δ 毫伏)			
6.65	5.80	-0.85	-50	135	123	-12
6.00	5.43	-0.57	-34	122	111	-11
5.15	4.78	-0.37	-22	107	99	-8
4.61	4.35	-0.26	-15	105	93	-12
4.25	4.02	-0.23	-14	97	88	-9
3.65	3.61	-0.04	-2	86	83	-3
3.42	3.38	-0.04	-2	80	79	-1
3.25	3.24	-0.01	-1	73	73	0
3.09	3.08	-0.01	-1	69	68	-1

* 土水比为 1:5, Na⁺ 浓度均为 0.01 N。

表 13 红壤的氢、钾离子悬液效应(搅动法)*

pH				K ⁺ 活度(毫伏)		
平衡液	悬液	悬液效应		平衡液	悬液	悬液效应 (Δ 毫伏)
		(Δ pH)	(相当的 Δ 毫伏)			
6.38	5.91	-0.47	-28	188	176	-12
5.60	5.26	-0.34	-20	165	162	-3
5.38	5.14	-0.24	-14	148	146	-2
4.86	4.73	-0.13	-8	135	130	-5
4.44	4.36	-0.08	-5	119	114	-5
3.66	3.58	-0.08	-5	80	78	-2

* 土水比为 1:5; 钾离子浓度均为 0.01N。

4. 平衡时间的影响: Marshall 曾报导^[25],在离子交换树脂体系中,甘汞电极的盐桥需要很长的平衡时间。在我们的实验中,也得到了类似的结果。从图 1 可见,在 5 分钟以

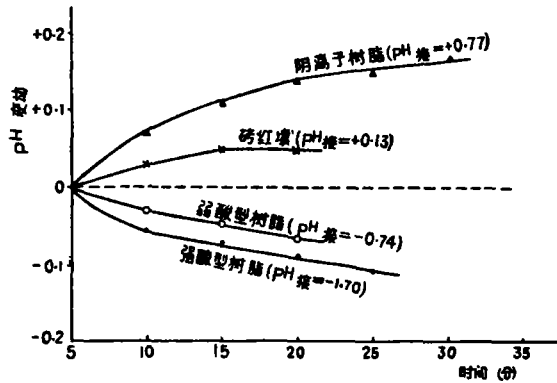


图1 平衡时间对液接电位的影响 ($\text{pH}_{\text{液}}$ 代表液接电位所相当的 pH)

后,液接电位仍有很大的变动,这说明液接电位需要一定时间才能达到平衡。各种体系比较起来,液接电位越大者,变动的数值也越大。

三、讨论和结论

(一) 玻璃电极位置的不同所反映出来的悬液效应,不大可能是由于测定误差所致。因为,表 10 的材料排除了电极玻璃的溶解作用引起误差的可能性。而且如果有电极玻璃的溶解,则应该预期在 pH 较低时溶解出来的碱量将会更多一些,但是实际上玻璃电极的贡献却在 pH 较高(接近于中性)时表现得更大一些(表 4)。由于本工作中很多体系在很短的时间内即可澄清,所以由于 CO_2 的吸收而引起误差的可能性也应该是不大的,而即使平衡液确实吸收了 CO_2 ,则应该降低平衡液原有的 pH,因而这就更证实了悬液效应的存在。同样,如果在每次洗过电极后由于电极表面上有一层水膜的存在而使电极电位未达平衡的话,则也只会使悬液效应(ΔpH)缩小。关于悬液和平衡液未达平衡的假定^[26],也是很难想象的,因为专门的试验表明,在每天振荡 1 小时,平衡 23 小时,连续一周以上后,立即离心测定时,同样观察到玻璃电极对悬液效应的贡献,而当用银-氯化银电极检查时,并没有观察到两相中电位差的存在,说明确实已达平衡。当用氢醌电极进行验证时,也观察到了悬液效应的存在。看来,过去某些学者认为玻璃电极的位置反映不出悬液效应,一是由于应用了过高的电解质或离子活度,如 Jenny 等^[16]和 Bower^[4]那样,因为 Franklin 和 McLean 的工作表明^[11],只有在很低的电解质浓度下,才表现出悬液效应。我们的工作正是在不含电解质的体系中进行的。事实上在我们的工作中也发现,钾或钠电极的位置的改变对其读数确实没有影响。另一个原因是,某些学者对于 0.1—0.15 个 pH 单位^[21,27]甚至 0.3—0.5 个单位^[26]的差异,未敢相信。联系到表 12 和表 13 中的材料时可以想到,由于在 pH 低时同一个体系中氢离子和钾或钠离子活度所反映出来的悬液效应的数值大体相等,而在 pH 较高时氢离子活度的悬液效应较钾或钠离子大得多,而且 pH 愈高,差异愈大,如果假定,此时钾或钠离子的悬液效应基本上是由液接电位所引起,则可以有理由设想,这个差值也是大体上代表着玻璃电极对氢离子悬液效应的贡献。值得注意的是,由这种间接法推算出来的玻璃电极在搅动情况下的贡献趋势,即在 pH 低时数值很小,但随着 pH 的升高而增大,与表 4 中直接测定的玻璃电极在静止情况下的贡献趋势颇为一致。此

外,否認玻璃电极的貢獻的另一个假定是,悬液效应实际上就是相界电位^[14]。由于表 4 中甘汞电极的貢獻(ΔpH)即相当于用通常方法測得的相界电位,在比較表 1, 表 3 和表 4 时可以看到,無論对于砖紅壤、紅壤或下蜀黃土,在約 pH 5 以上时悬液效应和这个假定的“相界电位”都并不相等。这些現象都再一次表明,玻璃电极对悬液效应的貢獻确是存在的。在理論上,玻璃电极在平衡体系的两相中能否产生电位差,即能否反映出两相中离子活度的不同,涉及到两个基本問題,即 (1) Donnan 平衡的理論是否能够应用于一切的土壤条件,因为有一种理論认为,可逆电极所反映出来的两相中由于离子活度不同而产生的电位差,为一个大小相等而符号相反的膜电位所自动抵消^[14]; (2) 两个可逆电极在平衡体系中产生电位差(即对外做功),是否和热力学第二定律相矛盾^[5]。为了验证第一个問題,我們排除了液接电位的复杂影响,直接測定了氫和氯离子的活度积。結果观察到(表 14),砖紅壤虽然在 pH 5.3 以下时,符合 Donnan 平衡的理論,即两相中的离子活度积相等,但在 pH 5.8—7.3 时,悬液和平衡液的电动势可以相差到 13—18 毫伏。还可以看出,平衡液中的离子活度积(毫伏数)都較悬液中者为大,而因为在改变銀-氯化銀电极的位置时并没有观察到电位差,所以这也反映了悬液中氫离子的活度較平衡液中者为大。对于第二个問題,最近 Jackson^[13] 从量子力学的观点提出了一个新的解释,即質子可以在氫鍵两端的两个位能最低点之間通过量子力学的孔道而快速传递,所以看来这并不一定牵涉到是否违反热力学第二定律的問題。但是在本工作中,也有一些現象需要进一步的解释,例如对于砖紅壤,在其等电点以下,即当胶体带淨正电荷时,仍然可以使玻璃电极表现出似为誤差但多次測定趋势一致的很小的酸性效应(表 4,也参照表 12, 13),而根据胶体体系中的离子不均匀分布的理論,本来应该預期到悬液的 pH 較其平衡清液为高的。总之,因为这牵涉到一些重要的基本概念的应用范围問題,所以还需要寻找更多的反証和旁証。但是有一点似乎是肯定的,即在实际工作中,通常測定的悬液和平衡液的 pH 的不同,在 pH 5 以上时,至少部分地是由玻璃电极所引起。

表 14 砖紅壤体系中 Donnan 效应的验证*

平衡液 pH	氫、氯离子活度积(毫伏)			差 数	
	平衡液	悬 液	泥 糊	平衡液-悬液	平衡液-泥糊
7.27	161	143	143	18	18
6.51	118	103	103	15	15
5.80	77	63	64	14	13
5.26	49	47	48	2	1
4.80	26	26	25	0	1
4.23	5	4	4	1	1

* 氯离子浓度均为 0.001 N。

(二) 从本工作中的結果来看,液接电位确是引起悬液效应的重要原因,特别是在 pH 較低时。由液接电位所引起的悬液效应,既包括胶体电荷对扩散离子的影响,又包括扩散离子之間的相互作用以及接触方式等方面的影响,以致有时攪乱了胶体电荷性质与悬液效应符号之間的“簡單”关系。看来过去所得的一些相互矛盾的結果,或許就是由于沒有区分这些条件所致。在本工作中,碱性悬液效应主要都是发生在 pH 較低,即悬液中有大

量鋁离子存在的时候;鋁質胶体可以引起碱性悬液效应;而当盐桥含氯化鋁时,液接电位也就变小。因此液接电位所引起的碱性悬液效应是否和交換性鋁离子的特別低的扩散速度有关,看来是一个值得进一步研究的问题。鉴于 Pech 等^[28]和 Raupach^[26]也观察到当带负电荷的胶体为二价阳离子所饱和时可以出现正的液接电位,而三价的铁离子在土壤体系中的扩散系数比二价离子还低一个数量级¹⁾,所以应该认为,这种设想不是毫无根据的。由此还可以想到,并不是如 Jenny 等所设想的那样,液接电位的产生仅仅是由于胶体电荷影响到盐桥中扩散出来的离子,而是也应该把悬液体系中离子的反向扩散情况考虑进去。事实上在 Overbeck^[19]和 Kahlweit^[29]的积分公式中,是包括所有的参与扩散的离子的迁移数的。由于离子的迁移数决定于离子浓度和其淌度的乘积^[30],这就使问题更为复杂化。因此在实际工作中,仅仅在特定的条件下,即当胶体体系中的体积电荷密度很大,因而使胶体电荷对液接电位的影响超过其他因素的影响时,才能应用悬液效应现象来区分胶体的电荷性质。

(三) 由于液接电位的存在,给 pH 或其他离子活度测定的结果带来了很大的不肯定性。根据我们的经验,这是一般 pH 测定中重现性较差的主要原因。就现有的知识而论,看来最实际的途径是如 Bolt 所采用的那样^[31],使甘汞电极的盐桥只和土壤平衡清液接触,而使玻璃电极和土壤悬液接触。对于不易絮凝的土壤,我们建议先高速离心或用巴氏滤管抽取,以得到一小部分平衡清液,然后借一小条滤纸片使悬液和平衡清液间联接起来,再采用上述分开放置电极的方法进行测定。当然对于大量标本的例行测定来说,这是不大容易做得到的。在这种情况下,对于中性的和一般的酸性土壤,应该估计到由于液接电位而产生的 0.1 甚至 0.2 pH 单位的测定误差。幸而对于一般的土壤分类和农业化学研究来说,这个误差还不致使例行的 pH 测定失掉实用价值,而且这个误差和田间土壤的不均一性和测定条件(如水土比例)对土壤 pH 的影响比较起来,也不是很大的。从这个意义来看,某些学者常用的在 1 NKCl 溶液中测定 pH 的办法,不是没有可取之处,而且测定土壤体系中两种离子的活度比^[32]或活度积^[33]的办法,也是一条值得从理论上和实际测定技术上进一步探索的途径。

四、摘 要

应用已知电荷性质的土壤、离子交换树脂和粘土矿物,测定了氢、钾和钠离子的悬液效应。结果表明,两性物质在 pH 高时有酸性悬液效应,在 pH 低时有碱性悬液效应,在等电点时,悬液和平衡清液间的 ΔpH 为零。

玻璃电极或甘汞电极的盐桥的位置的改变,都可引起悬液效应;在 pH 较高时,主要是玻璃电极起决定性影响,而在 pH 较低时,则以甘汞电极的贡献为主。玻璃电极所引起的 ΔpH 总是负号,而甘汞电极所引起者则在 pH 高时为负,低时为正。

悬液固相的电荷符号,和以 ΔpH 表示的液接电位的符号密切相关。颗粒带电的多少,也影响到液接电位的大小。悬液中吸附性离子的价数、盐桥中电解质的种类以及接触状况等,都对液接电位发生影响。在 pH 较高时,悬液中的氢和氯离子的活度积并不与其平衡液中者相等。

1) 本所吴灼的未发表材料。

参 考 文 献

- [1] Wiegner, G. und Pallman, H.: Über Wasserstoff- und Hydroxylschwärmionen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultramikronen. Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenk., A16:1—57, 1930.
- [2] Pallman, H.: Die Wasserstoffaktivität in Dispersionen und Kolloid-dispersen Systemen. Koll. Chem. Beih., 30:334—405, 1930.
- [3] Вигнер, Г.: О суспензионном эффекте. Избранные Работы, стр. 174—198, Огиз, 1941.
- [4] Bower, C. A.: Studies on the suspension effect with a sodium electrode. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 25:18—21, 1961.
- [5] Overbeek, J. Th. G.: Electrochemistry of the double layer. Colloid Science (ed. by Kruyt), vol. 1, pp. 115—193, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1952.
- [6] Левицкий, Э. А.: Определение знака заряда коллоидных частиц в коагулированных системах при помощи pH-метра. Колл. Журн., 22:362—363, 1960.
- [7] Schuffelen, A. C.: Soil fertility, ion intake, ion activity and ion exchange. Trans. Intern. Soc. Soil Sci. Dublin, vol. 1:180—188, 1952.
- [8] Singhal, J. P. and Malik, W. U.: On the use of Pallman effect for distinguishing soil-clay minerals. Agrok. es Talajt., 12:255—260, 1963.
- [9] Olsen, R. A. and Peech, M.: The significance of the suspension effect in the uptake of cations by plants from soil-water systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24:257—261, 1960.
- [10] Helmy, A. K. and Oliver, S.: Cation absorption by excised barley roots from soil suspensions and their equilibrium true solutions at different time intervals. Soil Sci., 91:339—340, 1961.
- [11] Franklin, R. E. and McLean, E. O.: Effect of electrolyte concentration on Donnan systems and the resulting uptake of cations by plants. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27:133—141, 1963.
- [12] Меженин, И. С.: Суспензионный эффект кислых и щелочных почв. Изв. Акад. Наук Каз. ССР, серия Бот. и Почв., вып. 2(II):85—89, 1961.
- [13] Jackson, M. L.: Aluminum bonding in soils: A unifying principle in soil science. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27:1—10, 1963.
- [14] Крюков, П. А.: О фазовых потенциалах, возникающих при отстаивании суспензий. Труды Почв. Инст. Докучаева, Том 25, 274—286, 1947.
- [15] Marshall, C. E.: Measurements in colloidal systems. Science, 113:43—44, 1951.
- [16] Jenny, H. et al.: Concerning the measurement of pH, ion activities, and membrane potentials in colloidal systems. Science, 112:164—167, 1950.
- [17] Coleman, N. T., Jenny, H. et al.: On the validity of interpretations of potentiometrically measured soil pH. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 15:106—114, 1950.
- [18] Григоров, О. Н. и Чернобережский, Ю. М.: Исследование изменений чисел переноса ионов и суспензионного эффекта в жидких суспензионных диафрагмах. Доклады АН СССР, 119:964—966, 1958.
- [19] Overbeek, J. Th. G.: Donnan-E. M. F. and suspension effect. J. Colloid Sci., 8:593—605, 1953.
- [20] Overbeek, J. Th. G.: The Donnan equilibrium. Progr. Biophys. Biophys. Chem., 6:57—84, 1956.
- [21] Железнова, А. А.: О суспензионном эффекте в связи с измерением pH морской осадков. Труды Инст. Океан., 54:83—99, 1962.
- [22] Никольский, Б. П.: Теория суспензионного эффекта Вигнера и Пальмана. Почвоведение, № 9, 138—142, 1939.
- [23] Mattock, G.: pH Measurement and Titration. pp. 167—183, Heywood Co., London, 1961.
- [24] Baily, E. H.: The importance of agitation of the soil suspension with the glass electrode. Soil Sci., 55:143—146, 1943.
- [25] Marshall, C. E.: Potentiometric measurements in colloidal systems. Science, 115:361—362, 1952.
- [26] Raupach, M.: The errors involved in pH determinations in soil. Austr. J. Agric. Res. 5:716—729, 1954.
- [27] Bloksma, A. H.: An experimental test of Overbeek's treatment of the suspension effect. J. Colloid Sci., 12:135—143, 1957.
- [28] Peech, M. et al.: The significance of potentiometric measurements involving liquid junction in clay and soil suspensions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 17:214—222, 1953.
- [29] Kahlweit, M.: Über die Anwendung von Salzbrücken bei elektrochemischen Messungen. Z. Phys.

Chem., 15:196—206, 1958.

- [30] Mysels, K. J.: On [the interpretation of] the use of calomel half cells to measure Donnan potentials. *Science*, 118:603—604, 1953.
- [31] Bolt, G. H.: Determination of the charge density of silica sols. *J. Phys. Chem.*, 61:1166—1169, 1957.
- [32] Russell, E. W. and Cox, G. A.: The direct determination of ionic activity products or ratios in soils. *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, vol. 1, 138—141, 1950.
- [33] Davis, L. E.: Ion pair activities in bentonite suspension. *Proc. 3rd Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*, 290—295, 1955.

STUDIES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS

IV. CAUSES OF THE SUSPENSION EFFECT

HSÜAN CHIA-HSIANG AND YÜ TIEN-JEN

(Institute of Soil Science, Academia Sinica)

(SUMMARY)

It was found that the sign of the suspension effect is closely related with the electric charge of the solid particles. For laterite, red loam and coagulated albumin, there appeared an acid suspension effect at higher pH and alkaline effect at lower pH, with a zero ΔpH between the suspension and the supernatant solution at their isoelectric points.

When either the glass electrode or the calomel electrode is transferred from the solution to the suspension or vice versa, suspension effect will result. The relative magnitude contributed by the two electrodes depends on the pH value. For the laterite with an iso-electric point of about pH 5.0, the sign of ΔpH due to the glass electrode is always negative and its numerical value increases with pH, whereas the sign of ΔpH due to liquid junction potentials depends on the pH of the suspension, being rather small in magnitude at higher pH.

Further observations revealed that factors influencing the liquid junction potentials are rather complicated indeed. In addition to the sign of the net charge of the particles, many other factors, such as the kind of cations participating in the diffusion process between the two phases as well as the diffusion conditions, may all influence the diffusion potential to some extent. The volume charge density of the sediment also affects the magnitude of the liquid junction potential. For negatively charged clays, exchangeable hydrogen or sodium ions caused a normal negative ΔpH , calcium ions rendered the liquid junction potential to drop, and at lower pH the sign of ΔpH caused by trivalent aluminum ions may be reversed from what had been suspected. Stirring of the system affects the pH reading markedly. This effect is confined exclusively to the liquid junction potential.

In conclusion, it is considered that in practical pH determinations the suspension effect is partly due to the response of the glass electrode, especially at pH values higher than about 5. Checks with quinhydrone electrode and Donnan-emf measurements in suspensions and their equilibrium solutions support this supposition. Furthermore, the complicated influences of the kind of diffusing cations as well as the diffusion conditions render the simple relationship between the electric charge of the clay particles and the liquid junction potentials more obscure. Under the experimental conditions of this work, it is supposed that the limited diffusion rate of the polyvalent aluminum ions in the suspension due to electrostatic interactions with the clay particles is one of the contributing factors responsible for the abnormal reversal of suspension effect as had been suspected from the unequal distribution of ions in the system.