

土壤电化学性质的研究

V. 土壤对阳离子的结合能与土壤电荷的关系

宣家祥 張婉根 于天仁

(中国科学院土壤研究所)

带电的土壤胶体与离子之间的相互作用,是土壤电化学研究的中心问题。对于带净负电荷的大多数土壤来说,其与阳离子的结合强度,应该决定于土壤的电荷特点、阳离子的本性、和影响二者的相互作用的环境条件。为了表征二者之间的结合强度,Marshall^[1]曾引入了结合能的概念,并且已经应用粘土膜电极,从粘土矿物的类型、阳离子的种类、阳离子饱和度以及粘土浓度等方面,进行了大量工作^[1,2,3]。但是在解释这些结果的时候,Marshall 没有将结合能与粘土的电荷性质直接联系起来。本工作是应用对钠离子或钾离子具有专性反应的玻璃电极进行测定,并试图将土壤对阳离子的结合能与土壤的电荷性质联系起来考虑。

一、材料和方法

选用了三种土壤:(1)砖红壤(广东徐闻,母质为玄武岩),负电荷量较少(pH 7 时每 100 克土 5.4 毫当量),但负电荷量具有很大的可变性^[4];(2)红壤(江西进贤,母质为第四纪红色粘土),负电荷量较多(7.8 毫当量),并且也具有大量的可变负电荷^[4];(3)黄棕壤(南京,母质为下蜀系黄土),负电荷量更多(13.8 毫当量),但根据其化学组成^[5]和粘土矿物类型^[6]判断,电荷中可变负电荷的比例很小,实际测定结果也表明,在 pH 4.6—8.4 的范围内,这种土壤基本上不带可变负电荷。另外,用膨润土胶体、高岭土胶体和强酸型阳离子交换树脂(Zerolite 225 号,200 孔)作为对照。

试验时在电渗析或用酸处理过的氢铝质土壤中加入不同量的 NaOH (或 KOH) 和 NaCl (或 KCl),放置数日,使达平衡后用对钠、钾或氢离子具有反应的玻璃电极⁹测定阳离子活度,并按照 Marshall 的公式:

$$\Delta F = RT \ln \frac{c}{a} = RT \ln \frac{1}{f}, \quad (1)$$

计算土壤对阳离子的平均结合自由能(ΔF)。式中 c 为体系中的阳离子浓度, a 为阳离子活度, f 为活性分数或解离度。在本文中,平均结合自由能简称结合能,以卡/克分子表示。

测定系用 Doran pH 计进行,可以区分出 0.01 pH 或 1 毫伏。测定时注意了避免液接电位所引起的误差^[7],并校正了氢离子对钠、钾电极的可能干扰。

1) 本所工厂苏渝生制造。

二、结 果

从所得结果看,土壤对阳离子的结合能的大小,与体系中固相的负电荷数量和阳离子的数量有关,也受到环境条件的影响。固相的负电荷量决定于土壤的类型及其浓度,阳离子量决定于土壤的阳离子饱和度或体系中的阳离子浓度;在环境条件中, pH 的影响最为明显。现分别说明。

(一) 结合能与固相的净负电荷数量的关系

1. 土壤类型。

表 1 三种土壤不同 pH 时对钠离子的结合能*

土 壤	阳离子代换量 (毫当量/100克)**	pH	ρ_{Na}	a_{Na}/c_{Na} (%)	$(\Delta F)_{Na}$ (卡/克分子)
砖 红 壤	5.4	4.79	1.98	87.1	80
		5.24	2.02	79.4	130
		6.23	2.16	57.5	320
		6.81	2.24	47.9	420
		7.36	2.36	36.3	580
红 壤	7.8	4.88	2.02	79.4	130
		5.32	2.11	64.6	250
		5.72	2.24	47.9	420
		6.14	2.39	33.9	620
		6.58	2.60	20.9	900
		7.19	2.92	9.9	1320
黄 棕 壤	13.8	4.71	2.02	79.4	130
		5.65	2.24	47.9	420
		6.08	2.39	33.9	620
		6.61	2.64	19.1	950
		7.33	3.12	6.3	1590

* 钠离子量相当于 1 个对称值;土水比砖红壤为 1:5, 红壤为 1:7, 黄棕壤为 1:12; 钠离子浓度为 0.012 N。

** 电位滴定法, pH 7.0。

由表 1、2 可见,在相同的 pH 条件下,黄棕壤对钠和钾离子的结合能较砖红壤为大,红壤介于二者之间。这说明,土壤对阳离子的结合能与土壤类型有关。在这种相关中,土壤颗粒所带电荷的多少,应该是重要因素之一。

2. 土壤悬液浓度。

当保持体系中的钠离子浓度不变,而改变土壤悬液的浓度时,在所研究的土水比例 1:0.6 到 1:10 的范围内,砖红壤悬液愈浓,则对钠离子的结合能愈大(图 1)。Marshall^[3]在解释悬液浓度对离子结合能的影响时,曾设想带负电荷的各个颗粒的扩散层之间相互穿透(重叠)的可能性。由于砖红壤在 pH 低时带有相当大量的正电荷,原应可以预料,这种相互穿透应该导致对钠离子的结合能的减低。由图 1 可见,即使在土壤含水量 60%(玻璃电极不致破坏的低限)时,结合能也较土壤浓度低时为大,可见即使有扩散层的相互穿透,其程度也是不大的。Schofield^[8]根据冰点降低和渗透压的测定结果,认为在含水量 10—25% 时,相邻颗粒的扩散层的相互穿透程度也很小。

表 2 三种土壤不同 pH 时对钾离子的结合能*

土 壤	阳离子代换量 (毫当量/100克)	pH	pK	a_K/c_K (%)	$(\Delta F)_K$ (卡/克分子)
砖 红 壤	5.4	4.38	2.15	58.9	310
		4.66	2.20	52.5	370
		5.83	2.26	45.7	450
		6.51	2.35	37.2	570
		7.03	2.50	26.3	770
红 壤	7.8	3.99	2.17	56.2	330
		4.29	2.20	51.3	380
		4.64	2.30	41.7	500
		5.07	2.42	31.6	660
		5.56	2.65	18.6	970
		6.32	3.07	7.1	1520
黄 棕 壤	13.8	3.93	2.18	55.0	350
		4.62	2.34	38.0	560
		5.22	2.45	29.5	700
		5.79	2.70	16.6	1030
		6.66	3.33	3.9	1890

* 钾离子量相当于一个对称值; 土水比砖红壤为 1:5, 红壤为 1:7, 黄棕壤为 1:12; 钾离子浓度为 0.012N。

3. 化学处理的影响。

我们应用两种方法处理土壤, 以改变其电荷性质。(1) 砖红壤包以一层氧化铁膜, 以增加其正电荷量, 减少净负电荷量。处理时在含有 $FeCl_3$ 的土壤悬液中慢慢加入 NH_4OH , 并不时搅动, 俟铁沉淀后用蒸馏水洗二次, 用电渗析法纯化。(2) 膨润土胶体用热处理的方法减少其负电荷量。处理时先做成 Li 质胶体, 在 $300^\circ C$ 的茂福炉中加热 70 分钟, 然后电渗析。由图 2 可见, 砖红壤包氧化铁膜后对钠离子的结合能较原来土壤为小, 两者的差别在 pH 高时表现得更为明显。同样, 膨润土当由于热处理而使其负电荷量由原来的每 100 克 91.7 毫当量减为 32.8 毫当量后, 对钠离子的结合能也减小 (表 3)。由于在这个例子中, 阳离子代换量为 32.8 毫当量的膨润土悬液中的钠离子浓度仅为未处理者的三分之一, 但其结合能仍较原来的胶体为小, 所以电荷量的变化对结合能的影响实际上较表 3 中所示者更为显著一些 (参照下节)。

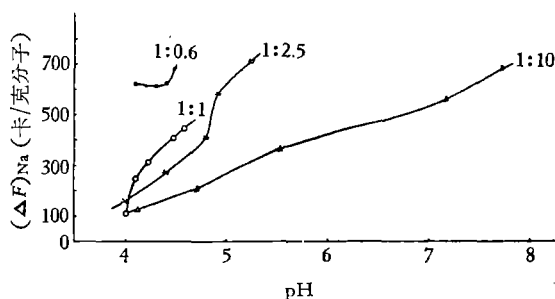


图 1 砖红壤悬液浓度对钠离子结合能的影响 (图中数字为土水比例, 钠离子浓度均为 0.01N)

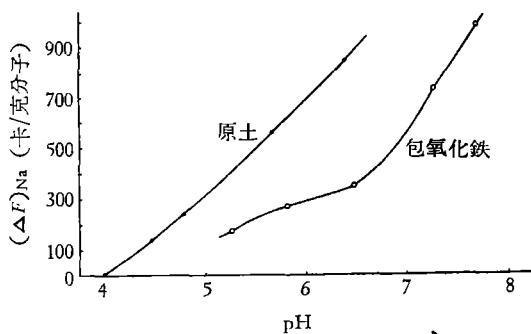


图 2 砖红壤包氧化铁后对钠离子结合能的变化 (钠离子浓度为 0.01N, 土水比为 1:5)

表 3 膨润土负电荷量减少后钠离子结合能的变化*

标 本	阳离子代换量 (毫当量/100克)	钠饱和度 (%)	pH	pNa	a_{Na}/c_{Na} (%)	$(\Delta F)_{Na}$ (卡/克分子)
原来膨润土	91.7	40	5.93	2.91	3.4	2070
		70	6.38	2.42	7.4	1590
		100	8.93	1.85	15.5	1140
在 300°C 加热 70 分钟	32.8	40	7.16	3.23	4.5	1900
		70	8.29	2.53	12.9	1250
		100	9.04	2.16	21.3	940

* 土水比为 1:10。

表 4 砖红壤(包氧化铁后)在不同阳离子(X)浓度时对离子的结合能*

阳 离 子		pH	pX**	a_X/c_X (%)	$(\Delta F)_X$ (卡/克分子)	
种 类	浓度(N)					
钠	0.01	5.26	2.20	63.1	280	
		5.75	2.25	56.2	340	
		6.75	2.33	46.8	450	
		7.23	2.52	30.2	720	
		7.52	2.63	23.4	870	
	0.001	5.33	3.07	85.1	100	
		5.50	3.30	50.1	410	
		5.90	3.47	33.9	650	
		0.01	4.96	2.12	75.9	170
			5.39	2.10	79.4	140
5.83	2.15		70.8	210		
6.80	2.40		39.8	550		
7.24	2.55		28.2	760		
0.001	5.06	3.40	39.8	550		
	5.23	3.58	26.3	800		
	5.37	3.69	20.4	950		

* 土水比为 1:5。

** X 代表相应的阳离子(钠或钾)。

(二) 结合能与阳离子数量的关系

在土壤量相同时,阳离子量愈少,则结合能愈大。例如在表 4 中,在 pH 5.4 的砖红壤悬液中,钾离子的浓度在 0.01 N 时结合能为 140 卡,而在 0.001 N 时则为 950 卡。

当用改变土壤的阳离子饱和度的方法改变体系中的阳离子数量时,因为 pH 也随之变化,所以问题较为复杂。在这方面,砖红壤与黄棕壤的情况颇为不同。对于可变负电荷较少的黄棕壤来说,在金属离子饱和度约 50% 以上时,钠或钾离子的数量随饱和度而增加,故结合能渐小(表 5、6),但砖红壤或系由于随 pH 的升高而增加的负电荷对结合能的影响可以超过金属离子量增加的影响,故结合能仍可能有所增加。在金属离子饱和度约 50% 以下时,由于 pH 的影响较大(见下节),故结合能反而随饱和度的降低而减小。

表 5 两种土壤在不同的钠饱和度时对钠离子的结合能*

土 壤	钠 饱 和 度 (%)	pH	pNa	a_{Na}/c_{Na} (%)	$(\Delta F)_{Na}$ (卡/克分子)
砖 红 壤	16.7	4.90	2.66	110.0	-50
	33.3	5.47	2.62	60.2	290
	66.7	6.31	2.50	39.8	530
	83.3	6.80	2.43	37.2	570
	100.0	7.23	2.36	36.3	580
黄 棕 壤	16.7	5.06	3.56	13.8	1140
	33.3	6.38	3.32	7.9	1460
	66.7	6.56	3.27	6.8	1560
	83.3	7.07	3.04	9.1	1380
	100.0	7.37	2.86	11.5	1250

* 土水比砖红壤为 1:5, 黄棕壤为 1:12。

表 6 两种土壤在不同的钾饱和度时对钾离子的结合能*

土 壤	钾 饱 和 度 (%)	pH	pK	a_K/c_K (%)	$(\Delta F)_K$ (卡/克分子)
砖 红 壤	16.7	4.45	3.13	37.2	570
	33.3	4.95	2.87	33.9	620
	66.7	5.89	2.62	30.2	690
	83.3	6.44	2.53	29.5	700
	100.0	6.98	2.45	29.5	700
黄 棕 壤	16.7	5.33	4.01	4.9	1730
	33.3	5.99	3.70	3.3	1950
	66.7	6.02	3.60	3.2	1980
	83.3	6.41	3.47	3.4	1940
	100.0	—	3.35	3.7	1890

* 土水比砖红壤为 1:5, 黄棕壤为 1:12。

(三) pH 和土壤分散度对结合能的影响

表 1、2、3、4、5、6 和图 1、2 的材料都表明, 土壤对阳离子的结合能受 pH 的强烈影响。为了查明这种影响是否仅是由于土壤的电荷数量发生改变所致或者还有另外的原因, 我们又用可变电荷量很少的膨润土和可变电荷的比例较大的高岭土以及不带可变电荷的强酸型阳离子交换树脂进行了试验。测定时由于甘汞电极与树脂颗粒的直接接触可以产生很大的液接电位^[7], 从而引起测定误差, 所以树脂体系中仅测定了平衡液中的离子活度。图 3 的材料表明, 不仅高岭土对钠离子的结合能随 pH 而增加, 而且膨润土对钠离子的结合能也随 pH 而变。

表 7 的材料说明, 对于强酸型阳离子交换树脂来说, 无论钠离子的陪补离子为氢或铝, 对钠离子的结合能也是随 pH 的升高而增加的。

在 pH 不同时, 土壤的分散程度也有所不同。为了验证土壤的分散度是否对阳离子的结合能发生影响, 我们进行了专门的振荡分散试验。经观察, 三种振荡处理后的悬液的沉降速度有很大差异。但是测定结果表明, 虽然砖红壤的分散度增加时对钠离子的结合

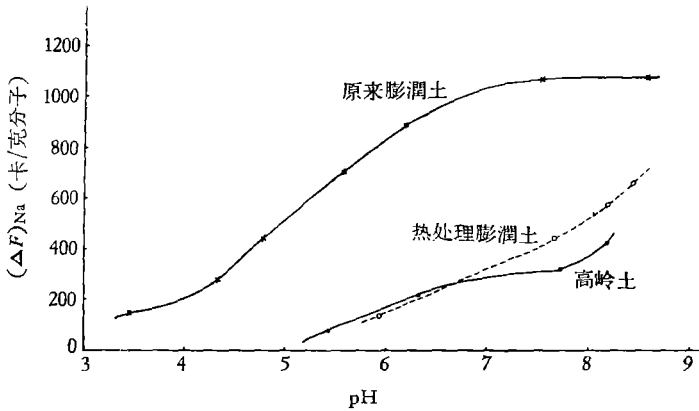


图3 pH对粘土矿物的结合能的影响(土水比均为1:10;热处理膨润土指经220℃加热50分钟处理后的膨润土,其阳离子代换量为34.6毫当量,加入钠离子量为0.7对称值;原来膨润土和高岭土体系中加入钠离子量均为1个对称值)

表7 强酸性阳离子交换树脂*中pH对钠离子的结合能的影响

树脂	树脂与水比例	钠离子浓度(N)	pH (平衡液)	pNa (平衡液)	aNa/cNa (%)	(ΔF)Na (卡/克分子)
H质树脂	1:25	0.160	2.27	1.00	63.1	270
			2.86	1.39	25.7	790
			4.47	4.01**	0.1**	4300**
	1:50	0.097	1.93	1.16**	72.4**	190**
			9.91	2.09	8.5	1450
			1:71	0.097	2.44	1.33
4.97	1.36	44.7			480	
6.43	1.46	35.5			610	
9.81	1.54	29.5			720	
Al质树脂	1:25	0.160	3.84	0.90	79.4	130
			4.03	0.93	74.1	170
			4.78	1.04	57.5	320
			4.98	1.10	50.1	400
			6.75	1.42	24.0	830
			7.36	1.53	18.6	980
			7.76	1.64	14.5	1130
			9.41	1.87	8.5	1430

* Zerolite 225, 磺酸型, 200孔。

** 因 H⁺ 校正较大, 数字不甚可靠, 但仍可看定性趋势。

能似稍有增大, 而黄棕壤和膨润土的分散度对钠离子的结合能并没有显著影响。这再一次表明, 各个颗粒表面上扩散层的相互穿透对结合能的影响似乎是不大的。

三、讨 论

(一) 结合能与土壤电荷性质的关系

可以将表1中砖红壤和红壤在不同pH时对钠离子的结合能与已知的这两种土壤在

不同 pH 时的净负电荷数值^[4] 进行比较, 以考察二者之间的关系。所得的结果示于图 4。在作图时因为砖红壤所含的大部分为胶体, 所以即以张效年原材料中砖红壤胶体的净负电荷量作为本文图 4 中砖红壤的净负电荷量; 对于第四纪红色粘土发育的红壤, 换算时系根据其阳离子代换量为 7.8 毫当量, 胶体为 19.5 毫当量, 即土壤含胶体 40% 折算, 这与这类土壤的机械组成的材料^[9] 相符。即使图中两种土壤的净负电荷数量的绝对值不甚准确, 但是因为在这里是比较其在不同 pH 时的变化趋势, 所以对结论也不致发生影响。由图可见, 两种土壤的净负电荷量和对钠离子的结合能均随 pH 的升高而增大, 这与表 1、2、3、5、6, 图 2、3 的材料联系起来, 说明土壤固相的负电荷数量, 确是决定土壤对阳离子的结合能的一个重要因素。但是图 4 也表明, 结合能随 pH 的变化而变化的曲线并不与净负电荷的变化曲线相平行, 这说明土壤对阳离子的结合能并不与净负电荷数量成简单函数的正比。

在土壤电荷与离子的相互作用中, 似乎悬液中局部的电场强度较悬液的平均固相电荷密度具有更大的意义。因为如表 1、2 所示, 即使控制单位体积悬液中的固相净负电荷总量 (即土量与阳离子代换量的乘积) 相同, 但是各种土壤对阳离子的结合能仍有剧烈的差别。为了便于比较, 现将表 1、2 的材料综合示于图 5。由图可见, 在 pH 7 时, 黄棕壤对钠或钾离子的结合能均为相应的砖红壤的一倍以上。红壤与黄棕壤相近。由表 5、6 的材料综合绘成图 6, 也清楚地表明在任一饱和度时, 黄棕壤对钠或钾离子的结合能均较相应的砖红壤大一倍以上。这种结合能的差异, 可能与三种体系中电荷分布的不均一程度的差异有关。从单个胶体颗粒上所带的平均电荷来看, 假定三种胶体的颗粒大小的分配情况相同, 从而使能够在三者之间进行相互比较, 则按胶体的阳离子代换量来计算, 砖红壤、红壤和黄棕壤的比例应约为 6:20:40; 从胶体表面的负电荷密度^[4] 来看, 则砖红壤、红壤和黄棕壤的比例应约为 12:22:23¹⁾。当与图 5 的材料比较时可以看到, 土壤胶体表面的负电荷密度与阳离子的结合能的关系较单个颗粒上所带的电荷量更为密切。无论如何, 这些材料说明, 当估计固相的电荷性质对阳离子的结合能的影响时, 似乎局部的 (体积或表面) 电荷密度较悬液中的平均电荷密度具有更大的意义。Alexander 和 Johnson^[10] 指出, Debye-Hückel 理论不能应用于大颗粒的胶体。事实上即使 Debye-Hückel 的理论对这类体系定性上有效, 根据离子强度效应的原理, 当体系中负电荷总量相同时, 单个颗粒带较多负电荷的体系中阳离子的结合能也应该较单个颗粒带较少电荷的体系中者为大。

除了库伦力以外, 是否还有其他的专性力控制着土壤对阳离子的结合能? 这也是值得探讨的一个问题。在本工作中, 由于黄棕壤的粘土矿物以伊利石和蒙脱土为主, 而砖红壤则以高岭土和三水铝石为主, 所以很容易想到, 黄棕壤对钾离子可能具有专性吸附作用。但是图 5 和图 6 的材料表明, 这种作用是不大的。如果除了库伦作用以外还有专性吸附, 则粗略说来, 两种离子的结合能之间应该大致有如下关系:

$$\frac{(\Delta F)_K}{(\Delta F)_{Na}} = a + \frac{(\Delta F)_{K, 库伦}}{(\Delta F)_{Na, 库伦}} \quad (2)$$

式中 a 应该大致为一常数, 其值随土壤而异。对于钾和钠离子的吸附来说, 砖红壤的

1) 假定黄棕壤胶体的负电荷为每 100 克 40 毫当量, 表面积为每克 170 平方米。

α 值应该接近于零,而黄棕壤的 α 值应该相当大。但是比较图 5 和图 6 时可见,无论仅保持离子量不变而改变 pH 或同时改变 pH 与离子数量,黄棕壤对钾离子和钠离子的结合能的曲线都相互平行;砖红壤在高 pH 时的两条曲线也近于平行。另一方面,如果离子和胶体表面电荷之间的结合能与紧接距离成反比,则按照钾和钠离子水化后的平均有效半径计算,根据 Boyd 等^[11]、Wiklander^[12] 和 Jenny^[13] 的材料,两种离子的结合能之比应分别

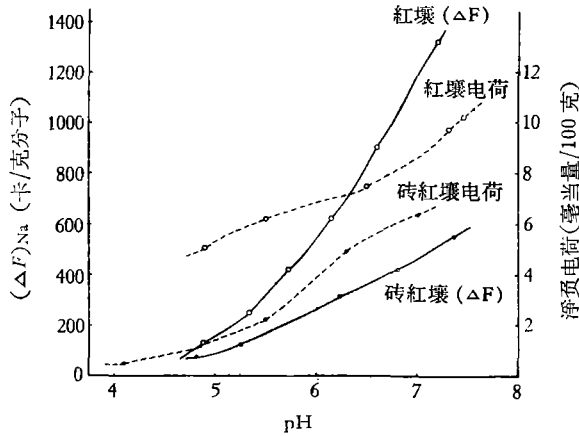


图 4 红壤和砖红壤对钠离子的结合能与土壤净负电荷量的比较

约为 1.27, 1.43 或 1.49。根据图 6 中的材料进行计算的结果,除了少数极端情况以外,黄棕壤在不同 pH 时对钾和钠离子的结合能的比例变动于 1.26—1.51, 砖红壤变动于 1.21—1.81, 二者的平均值分别为 1.36 和 1.37, 表明黄棕壤并没有对钾离子进行专性吸附。以上这些材料都说明,库伦作用确是所研究的三种土壤与钠和钾离子相互作用时的决定性因素。

(二) pH 对结合能的影响问题

由于本工作中所有的标本对两种离子的结合能都随 pH 而变,所以不能够仅仅根据胶体电荷的变化来予以解释。在这方面,即使排除了钠和钾离子的形态变化的影响和由于土壤分散度不同而产生的影响这两个可能因素, pH 影响结合能的原因也是很复杂的。pH 直接反映平衡液中的氢离子数量,间接反映与溶液处于平衡的吸附性氢和铝离子的数量,而 pH 本身又反过来对胶体的一系列性质产生影响。我们设想, pH 低时所伴随的氢、铝离子对交换点的竞争,可能是使钾、钠离子的结合能减小的一个重要原因。本工作中的不少材料似乎支持这种想法: (1) 固相交换点(电荷)与钾、钠离子的比例愈大,则 pH 对结合能的影响也愈为显著(表 4、7, 图 1); (2) 黄棕壤和红壤对钾、钠离子的结合能所受 pH 的影响,反而较可变电荷的比例最大的砖红壤还更为剧烈(图 5); (3) 铝质树脂对钠离子的结合能,较同一 pH 时的氢质树脂为小(表 7); (4) 膨润土对钠离子的结合能,在 pH 4.5—7 的范围内变化最大(图 3),而这正是铝离子的形态变化较大的 pH 范围^[14]; (5) 砖红壤在 pH 低时对钠和钾离子的结合能的差异较在 pH 高时更

由于本工作中所有的标本对两种

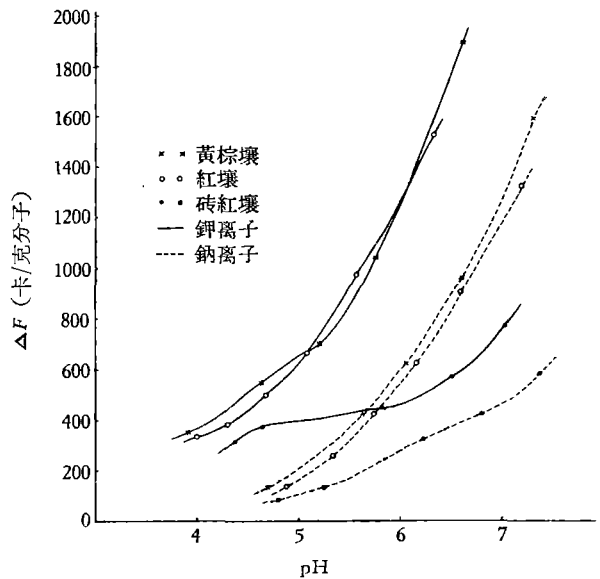


图 5 三种土壤在不同 pH 时对两种阳离子的结合能的比较

化较大的 pH 范围^[14]; (5) 砖红壤在 pH 低时对钠和钾离子的结合能的差异较在 pH 高时更

为明显(图 5、6), 如果考虑到砖红壤对铝离子的吸附能特别强¹⁾, 此时钠离子所受到的对交换点的竞争较钾离子所受到者更强烈, 则这些结果似乎也不是偶然现象。Marshall^[3] 曾经根据 Jarusov^[25] 的工作, 讨论了各种离子与胶体结合时的相互影响问题。考虑到氢离子和铝离子在吸附方面的特性, 因此有理由设想, 本工作中 pH 低时氢铝离子对交换点的竞争可能是使钠、钾离子的结合能较小的一个重要原因。当然除了这个因素以外, pH 还会影响到双电层中离子的分布情况和各个不同交换点的解离情况, 而因为关于用膜电极所测出的离子活度是否如 Marshall^[16] 所设想的那样代表扩散层中具有正常浓度的离子活度的几何平均问题还有不同的意见^[17,18], 并且已知就是纯粘土矿物也具有与离子的结合强度不同的各种交换点^[19,20], 所以关于 pH 对离子的结合能的影响本质问题, 还需要进行更多的工作。

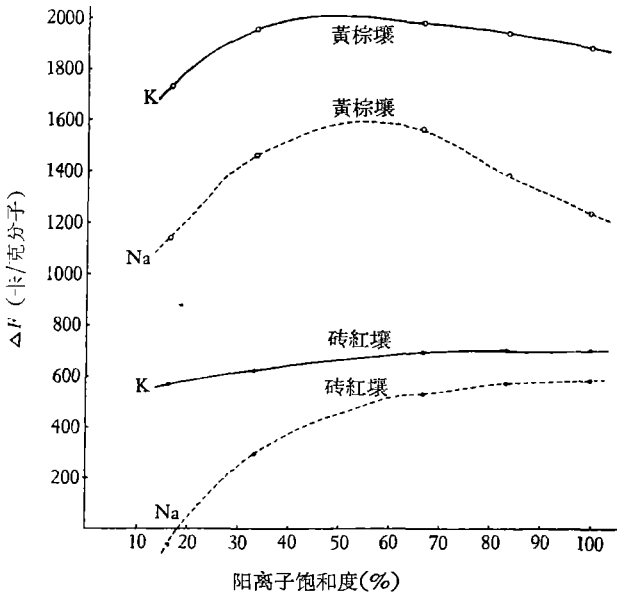


图 6 两种土壤在不同饱和度时对两种阳离子的结合能的比较

(三) 阳离子的结合能的肥力意义

土壤对阳离子的结合能, 直接决定离子对植物的有效性和淋失强度^[21]。以钾离子来说, 它在砖红壤中的有效性和淋失程度应较华中红壤和长江下游的黄棕壤高得多。但是由于南方各种土壤的钾饱和度一般都在 5% 以下^[9,22], 此时钾离子的结合能应在每克分子一千卡以下, 这时淋失问题应该较有效性问题更具有实际意义。另一方面, 由于 pH 升高时土壤对钾离子的结合能增大, 所以在南方多雨的地区, 石灰等碱性物质的适度施用应该是防止钾素淋失的一个有效措施。

四、摘 要

应用砖红壤、红壤、黄棕壤和两种粘土矿物, 根据用玻璃电极所测得的离子活度计算

1) 凌云霄同志和丁昌璞同志的未发表材料。

了土壤对钠和钾离子的结合能,结果发现:

1. 当悬液中的离子数量相等时,固相的电荷愈多,结合能愈大。
2. 当保持固相的电荷量相等时,离子量愈少,则结合能愈大。
3. 无论是可变电荷的比例很大的砖红壤,还是可变电荷的比例很小的膨润土或不含可变电荷的强酸型阳离子交换树脂, pH 对结合能都有强烈的影响。

作者根据实验材料认为,土壤体系中局部的电场强度较整个体系的平均体积电荷密度在决定离子的结合能方面具有更大意义;在 pH 低时,氢铝离子对交换点的竞争是钾、钠离子的结合能减小的一个重要原因。

参 考 文 献

- [1] Marshall, C. E.: The electrochemistry of the clay minerals in relation to pedology. Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci., 1:71—82, 1950.
- [2] Marshall, C. E.: The activities of cations held by soil colloids and the chemical environment of plant roots. in Mineral Nutrition of Plants (ed. by E. Truog), pp. 57—77, Univ. Wisconsin, 1953.
- [3] Marshall, C. E.: Multifunctional ionization as illustrated by the clay minerals. Clays and Clay Minerals, Nat. Acad. Sci.—Nat. Res. Council, pub. 327:364—385, 1954.
- [4] 张效年、蒋能慧:土壤电化学性质的研究 III. 红壤胶体的电荷特征. 土壤学报, 12 卷 2 期, 120—131 页, 1964 年。
- [5] 于天仁:南京下蜀层土壤的化学组成. 中国土壤学会会志, 1: 83—90, 1950.
- [6] 张效年:中国水稻土的粘土矿物. 土壤学报, 9 卷 1 期, 81—102 页, 1961 年。
- [7] 宣家祥、于天仁:土壤电化学性质的研究. IV. 悬液效应的产生原因. 土壤学报, 12: 307—319, 1964.
- [8] Schofield, R. K.: The interpenetration of the diffuse double layers surrounding soil particles. Trans. 3rd Intern. Congr. Soil Sci., 1:30—33, 1935.
- [9] 于天仁、丁昌璞:红壤性水稻土中代换性盐基的状况及其在发生学上的意义. 土壤专报, 33: 31—43, 1958.
- [10] Alexander, A. E. and Johnson, P.: Colloid Science. pp. 100—127, Oxford Univ. Press, 1950.
- [11] Boyd, G. E., Schubert, J. and Adamson, A. W.: The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites: I. Ion exchange equilibria. J. Amer. Chem. Soc., 69:2818—2829, 1947.
- [12] F. E. 贝尔:土壤化学. 81—112 页, 科学出版社, 1962.
- [13] Jenny, H.: Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminum silicates. J. Phys. Chem., 36:2217—2258, 1932.
- [14] Jackson, M. L.: Aluminum bonding in soils: A unifying principle in soil science. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 27:1—10, 1963.
- [15] Jarusov, S. S.: On the mobility of exchangeable cations in the soil. Soil Sci., 43:285—303, 1937.
- [16] Deshpande, K. B. and Marshall, C. E.: Comparisons of electrometric measurements in clay systems. J. Phys. Chem., 65:33—36, 1961.
- [17] Marshall, C. E. and Bergman, W. E.: The electrochemical properties of mineral membranes. II. Measurement of potassium-ion activities in colloidal clays. J. Phys. Chem., 46:52—61, 1942.
- [18] Bolt, G. H. and Low, P.: Panel discussion. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., 2:374—352, 1960.
- [19] Blanchet, R.: Énergie d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes. I. Énergies d'adsorption de divers ions par des argiles pures. Ann. Agron., 10: 5—52, 1959.
- [20] Simonson, C. H. and Axley, J. H.: High frequency titrimetry of soils and clays: Methodology, theory, and nature of the Ba-Mg exchange reaction. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 27:26—31, 1963.
- [21] 于天仁:土壤化学现象中的能量关系. 土壤学报, 11 卷 1 期, 99—108 页, 1963 年。
- [22] 中国科学院农业丰产研究丛书编辑委员会, 编写单位: 中国科学院土壤研究所: 水稻丰产的土壤环境. 第 130—162 页, 科学出版社, 1961 年。

STUDIES ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS

V. BONDING ENERGIES OF CATIONS IN RELATION TO THE ELECTRIC CHARGE OF THE SOIL

HSÜAN CHIA-HSIANG, CHANG WAN-KEN AND YÜ TIEN-JEN
(*Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

Summary

For the purpose of calculating the bonding energies of sodium and potassium ions in relation to the electric charge of soils, cation activities of the suspension in equilibrium with various types of soils or clays carrying different electric charge were measured with glass electrode. It was found that for the same soil type the bonding energy was a function of the relative proportion of the clay concentration to the total concentration of cations in the system. The bonding energy of a lateritic soil was changed when the soil particles were coated with a layer of ferric oxides so as to alter their electric charge. Changes of bonding energy were also found when the cation-exchange capacity of a bentonite clay was decreased by thermal treatment. With respect to the soil type, it was shown that the bonding energies of the yellowish brown earth were almost double that of the lateritic soil. The pH of the medium affected the bonding energy markedly, even for the bentonite clay or cation-exchange resin with little or no variable electric charge. Evidences seem to favour the assumption that at lower pH the competition of aluminum and hydrogen ions for exchange sites is one of the important factors in causing the decrease of the bonding energy of alkali metal ions. It was suggested that Coulomb's force is a decisive factor in inducing the interaction between the cations and the electric charge of soil particles, and in this respect the local electric field strength on clay particles seem to be more important than the mean volume charge density of the whole system.