

土壤胶体表面羟基释放的初步研究

何群 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤中铁、铝、硅等氧化物及其水合物表面属可变电荷载表面,或称恒电位表面。层状硅铝酸盐边缘裸露的铝醇基($\text{Al}-\text{OH}$)和硅醇基($\text{Si}-\text{OH}$)也具有氧化物的表面性质^[9,11]。这些胶体表面的特点是含有羟基($-\text{OH}$)和水合基($-\text{OH}_2$),其表面吸附或解离质子都受介质的pH所决定。其次,在适宜的条件下表面的羟基($-\text{OH}$)或水合基($-\text{OH}_2$)可以与某些含氧酸和 F^- 离子进行配位体交换。而羟基与重金属离子的作用,却是氧化物胶体对重金属离子的专性吸附的重要机理之一^[9,11]。这些作用对于土壤溶液中某些阴离子和重金属阳离子的浓度起调节作用。因此,在土壤化学环境污染的控制和植物营养的调节以及粘土矿物等研究中,表面性质的研究是一个重要的课题。

近十年来,在表面性质的研究中,表面羟基和水合基的数量及其特性受到特别的注意。方法上除应用红外和示踪技术外,物理化学方法亦取得了一定的进展。

本文仅就土壤胶体表面的羟基释放及其测定技术作一初步讨论,也稍涉及水合基数量的估算问题。

一、供试样本和试验方法

(一) 供试样本: (1) 下蜀系黄土发育的黄棕壤(采自江苏省江宁县),其粘土矿物以水云母为主,含有少量蛭石和高岭石。(2) 由第四纪红色粘土发育的红壤(采自江西省进贤县),粘土矿物以结晶差的高岭石为主,含有伊利石和蛭石。(3) 玄武岩风化壳发育的砖红壤(采自广东省徐闻县),其粘土矿物以高岭石为主,含有三水铝矿等。三种土的游离氧化铁含量($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$)依次为2.40, 4.66和13.00,氧化铁游离度(%)依次为48, 85和90。此外,我们还在某些试验中应用蒙脱石(辽宁黑山)和高岭石(苏州阳山)为对照。

(二) 试验方法: 早在四十年代初,就发现中性NaF溶液与高岭石和多水高岭石作用后,滴加酚酞则溶液呈现红色,表明粘土矿物表面的羟基被 F^- 离子置换而进入溶液^[7]。五十年代中期,利用红外技术证明了这一反应^[11]。继而发现NaF溶液与水铝英石作用时,却有大量羟基进入溶液^[12],同时还有人研究了 F^- 离子置换羟基的测定方法以及NaF处理对粘土矿物的影响^[14,19]。六十年代有人建议把上述反应作为野外鉴定水铝英石的快速法^[8],并被简称为NaF试验^[6]。但后来的实验表明,NaF试验对水铝英石并无专性;相反对具有羟基表面的粘土矿物(包括氧化物),不论是有序还是无序的,均可使NaF溶液的pH上升至8.0以上^[6]。这样,这一NaF试验就逐渐地被作为研究胶体表面性质的方法之一^[3,4],至七十年代这一NaF试验就被建立成为胶体表面羟基的定量方法,即在中性N NaF溶液与试样作用一定时间后,用标准盐酸直接滴定NaF溶液中的 $-\text{OH}$ 离子的数量,以保持溶液pH 6.8作为终点^[3]。

这一方法的基本原理是 F^- 离子同配位羟基进行交换,即配位体交换,使羟基释放而进入溶液。这一交换反应也可以发生在氧化铁与磷酸离子之间,因而有人利用 H_2PO_4^- 离子代替上述方法中的 F^- 离子以测定表面羟基^[13]。但是一些实验结果表明,在一定条件下吸附 H_2PO_4^- 离子过程中,还会发生脱质

子作用^[10],而某些土壤吸磷过程中,平衡溶液的 pH 值却与吸磷量呈显著负相关^[11],显然,出现这种情况时,就无法测定进入磷酸盐溶液中的 OH^- 离子的数量了。其它一些含氧酸,虽然也可以与胶体表面羟基进行交换,但是它们的被吸附量或置换能均不如 F^- 和 H_2PO_4^- 离子。因此我们还是选择 NaF 为提取剂。当然, NaF 也有缺点,即在进行配位体交换的同时,还会发生 F^- 与 $\text{Al}-\text{OH}$ 相互作用而在胶体表面形成冰晶石,并释放大量的 OH^- 离子。对此,看来只能利用反应速率来区分了。

前面介绍的在 NaF 溶液中使用盐酸直接滴定法^[12],在我们的实验中,并没有得到良好的重现性。为此,我们特地做了 NaF 溶液的滴定曲线(图1)。从图1中可以看出,在溶液从 pH 7.0 降至 6.5 时,

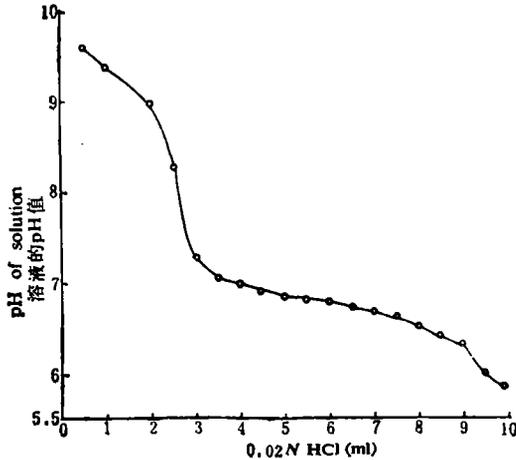


图1 NaF 溶液的滴定曲线(10毫升 N NaF 溶液中加入 NaOH 0.1 毫克当量,而后用 $0.02N$ HCl 滴定)

Fig. 1 Titration curve of NaF solution (0.1meq NaOH added to 10ml N NaF then titrated by $0.02N$ HCl)

HCl 用量高达 4 毫升,说明在这一 pH 范围内, NaF 溶液具有很强的缓冲性,因而要准确地滴定到 pH 6.8 为终点是困难的。因此,我们采用以酚酞为指示剂的 NaOH 回滴法。从图1可见,在 NaF 溶液中, pH 8.0 上下半个单位 pH 的变化,仅相当于 $0.02N$ NaOH 0.2 毫升。因此, NaOH 回滴法的再现性是令人满意的。

现将土壤胶体表面羟基释放试验及其定量的步骤规定如下:称过 60 目样本 1—2 克(准确至千分之五),先用 N NaCl 溶液反复处理至 Na 离子饱和为止,以消除交换性氢、铝和盐基对 NaF 试验的影响。土液比在 1:25—30 时,通常处理 4 次即可。然后按 1:50 土液比加中性 N NaF 溶液,温度保持在 28°C 左右,振荡若干小时,离心分离(如果需要测定样本对 F^- 离子的吸附量时,保留样本),取一定体积的清液,再准确地加入一定量的 $0.02N$ 的 HCl ,滴加酚酞,而后用 NaOH 标准溶液(浓度以 $0.02N$ 左右为宜)滴至溶液微红为止。另取等体积的 NaF 溶液和等量的 HCl 进行空白滴定。待测液的 NaOH 消耗量减去空白滴定即可计算为羟基量。

本试验中一些试样的水解性酸和阳离子交换量用常规法测定。铝和氟的含量则用下述方法。

铝的测定:取一定量的 NaF 提取液于铂坩锅中,用 HClO_4 和 H_2SO_4 消化,冷却后用蒸馏水溶解定容,用铝试剂比色测定。

氟的测定:上述氟化钠试验中,离心管内的样本,先用蒸馏水洗涤一次,而后用酒精洗涤 3—4 次,以除去游离的 F^- 离子¹⁾。而后加 $0.05N$ 硝酸 20 毫升振荡 20 分钟,再加 20 毫升 $0.1N$ 氢氧化钾,继续振荡 20 分钟,离心分离。用氟电极测定溶液中的氟量^[13]。

二、结果和讨论

(一) NaF 试验中羟基释放机理的讨论

从图 2 可以看到,供试的黄棕壤和砖红壤分别在 2 小时和 4 小时之前,羟基进入溶液的速率是不等的。之后,羟基释放量与提取时间呈直线正相关,其方程式如下:

1) 根据实测结果,如试样为 2 克时,残留的(包括附在离心管壁的) N NaF 溶液通常 < 2 毫升。 NaF 的溶解度:每百毫升水溶解 4.2 克;每百毫升乙醇溶解 47 毫克(我们的测定结果)。因此,上述洗涤步骤能洗净游离的 F^- 离子。

$$\text{黄棕壤} \quad y = 0.33x + 8.07 \quad (r = 0.998, n = 5) \quad (1)$$

$$\text{砖红壤} \quad y = 0.49x + 13.27 \quad (r = 1.000, n = 4) \quad (2)$$

为了进一步了解提取时间更长时,这一相关是否还能出现,我们将试样作连续 10 次的提取,每次提取时,NaF 与试样的作用时间均为 24 小时。然后把各次羟基释放量的累计量(y)与提取的累计次数(x)进行统计,结果符合下列直线方程: 砖红壤 $y = 9.6x - 2.7$ ($r = 0.996$)***; 高岭石 $y = 7.2x - 1.2$ ($r = 0.997$)***; 蒙脱石 $y = 3.8x - 3.9$ ($r = 0.998$)***,表明作用时间长达 10 天的情况下,试样所含的羟基仍以等速率释放而进入 NaF 溶液,其释放的速率是砖红壤>高岭石>蒙脱石。因此,可以认为在本试验条件下,进入 NaF 溶液的羟基不只一种机理和途径,因配位体交换而进入溶液的羟基不会是一个等速的释放过程。

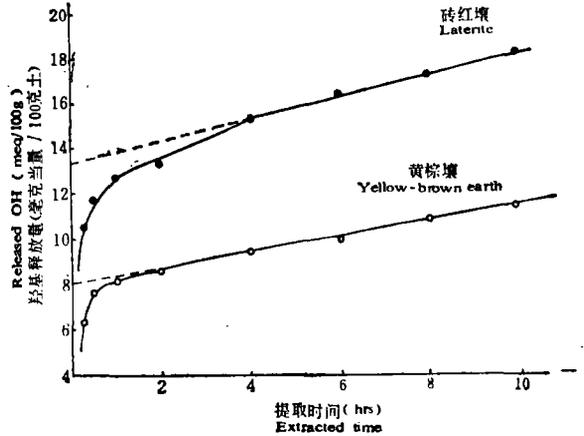


图 2 提取时间与羟基释放量的关系

Fig. 2 Relationship between extracted time and amount of OH^- released

综合已有资料,得知 NaF 与粘土矿物作用时而进入溶液的羟基,除胶体表面配位羟基与 F^- 离子进行配位交换而释放之外^[11],还有络合溶解作用^[13]以及在表面形成新矿物(冰晶石)而释放的羟基^[3,14]。

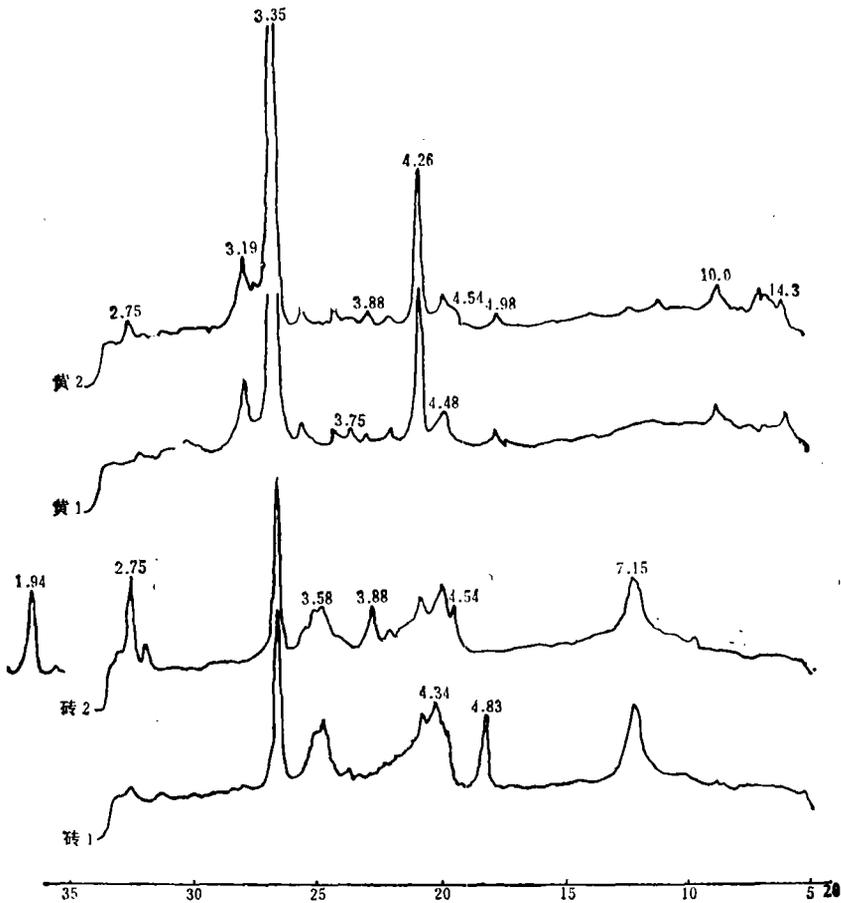
不同提取时间试验中的各次提取液,曾作了铁、铝离子含量的测定,结果是没有检出铁离子,铝离子含量也不高,平均每百克试样<1毫克当量。不同时间的铝释放量,除个别数据外,变动也不大,而砖红壤几乎为一恒量。值得注意的是铝离子占羟基释放量的当量百分数也不高,且随提取时间的增长而降低(表 1)。实际上,铝离子是以氟铝络离子形态进入溶液的,是 NaF 溶液络合溶解的结果,但据表 1 所示,可以认为络合溶解作为羟基释放的机理乃是次要的。此外,溶液中检出的少量铝离子,还可能是新形成冰晶石矿物溶于 NaF 溶液所致。但从氟铝络离子组成上,这两种来源的铝离子是难以区分的。

以上的讨论初步表明,在连续提取试验中,试样中大量羟基的释放,看来主要是 NaF 溶液与粘粒矿物表面作用而形成冰晶石之故。我们为此进行了验证。选用去除氧化铁的砖红壤和黄棕壤为试样,以消除氧化铁的掩蔽作用,便于取得明显的图谱。供试样本与 NaF 溶液作用时间为 100 天,羟基释放量每百克去铁的砖红壤为 300 毫克当量,去铁的黄棕壤为 170 毫克当量。然后用粉末法进行 X-射线衍射分析,并以未经 NaF 处理的为对照,结果如图 3 所示。砖红壤的对照(图 3 中的砖-1),其粘土矿物以高岭石为主(7.15 和 3.58 Å),并含有三水铝矿(4.83 Å)。经 NaF 处理后(砖-2)三水铝矿的衍射峰消失,高岭石的衍射强度略有降低,而出现了四个新的衍射峰(4.54 Å、3.88 Å、2.75 Å 和 1.94 Å),表明在土壤固相表面形成了冰晶石(化学式为 Na_3AlF_6)。黄棕壤以水云母为主(10.0 Å),经 NaF 处理后也有冰晶石的形成,但其衍射峰的强度较弱。再从红外吸收光谱(图 4)来

表 1 NaF 提取液中铝离子量及其与羟基的当量百分比

Table 1 The amount of aluminium ion and equivalent % of Al⁺⁺⁺ to OH⁻ in NaF extracted solution

样 本 Sample	时间 (小时) Time (hr)								M±S	S/M
	0.25	0.5	1	2	4	6	8	10		
Al ⁺⁺⁺ (meq/100g)										
黄棕壤 Yellow brown earth	0.76	0.83	1.04	1.04	0.69	0.55	0.58	0.78	0.78±0.18	0.23
砖红壤 Laterite	0.47	0.58	0.47	0.47	0.47	0.58	0.46	0.47	0.5±0.05	0.10
Al/OH 当量百分比 Al/OH equivalent %										
黄棕壤 Yellow brown earth	11.8	10.8	12.4	12.0	7.4	5.6	5.4	6.9	9.0±3.6	0.40
砖红壤 Laterite	4.5	4.9	3.8	3.5	3.1	3.6	2.7	2.6	3.6±0.8	0.22



砖-1——砖红壤,对照(去铁)
 Laterite, ck (iron oxide removed)
 砖-2——砖红壤, NaF 处理(去铁)
 Laterite, NaF treatment (iron oxide removed)
 黄-1——黄棕壤,对照(去铁)
 Yellow brown earth, ck (iron oxide removed)
 黄-2——黄棕壤, NaF 处理(去铁)
 Yellow brown earth, NaF treatment (iron oxide removed)

图 3 X-射线衍射图谱 (CuK α) (由杨德涌同志鉴定)

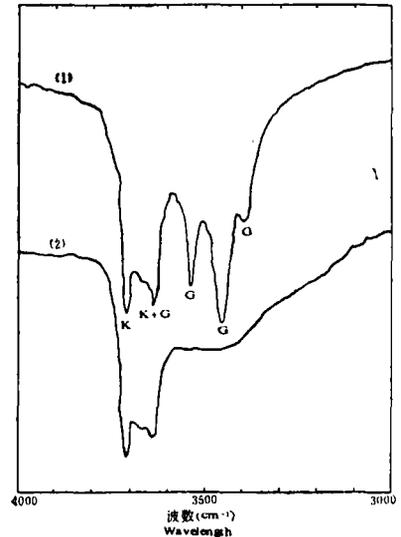
Fig. 3 X-ray diffraction patterns

看,在波数为 3300—3600 厘米⁻¹ 区域内,砖-1 试样是由三水铝矿的羟基伸展振动产生的三个吸收频带,NaF 处理后(砖-2)则这三个吸收频带消失,表明从砖红壤中释放出来的羟基,主要来自三水铝矿。如将作用时间降至 72 小时,则砖红壤试样的 X-射线衍射谱并未能检出冰晶石,其红外光谱中三水铝矿的特征吸收频带与对照比也未有明显的变化。然而,这并不能否定冰晶石的形成,只是反映了形成量不多,检不出而已。

综上所述,试样所释放的羟基,其机理主要是冰晶石的形成,络合溶解乃是次要的。而图 2 中曲线部分在一定程度上反映了配位体交换的存在。在作用时间较短的情况下,配位体交换可能是从试样表面释放羟基的主要机理。

(二) 配位体交换作用的初步分析

如利用上述回归方程式(1),(2)中的 b 值,对 2 小时以前的羟基释放量进行校正,以便从中扣除等速释放而进入 NaF 溶液中的这一部分羟基,结果仍然为一曲线,表观上反映出 NaF 试验中配位体交换的存在。其次,将试样用中性 N NaF 溶液处理(1:25 并在 28℃ 保温 24 小时,以保证作用的完成,而后洗净游离 NaF),再测定处理前后试样的水解性酸,结果表明经处理的土样均未检出水解性酸(表 2),证明了 NaF 处理土壤样本时发生了矿物表面的羟基与 F⁻ 离子的配位体交换,而被置换下来的这一部分羟基,本可在 pH 8.2 时解离出质子而成为水解性酸。同时,经处理后土样的阳离子交换量与未经处理的比较,也有所增加或明显增加(表 2)。这也同样证明配位体交换的存在。我们知道,氧化铁的电荷零点(ZPC)通常在 pH 7.0—8.0 之间。因此,当试样与中性 NaF 溶液开始作用时的体系



(1) 砖红壤(去铁),对照
Laterite, ck (iron oxide removed)
(2) 砖红壤(去铁), NaF 处理
Laterite, NaF treatment (iron oxide removed)
K: 高岭石 G: 三水铝矿
Kaolinite Gibbsite

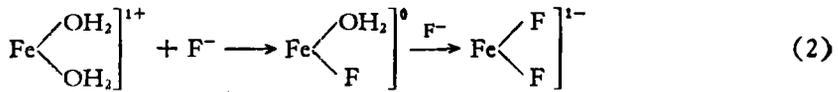
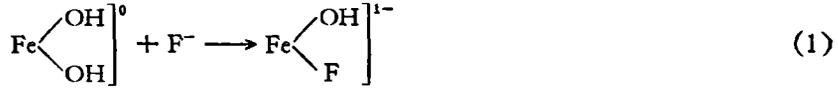
图 4 红外线光谱图(由刘彬同志鉴定)
Fig. 4 Infra-red spectrograms

表 2 NaF 处理前后土壤水解性酸和交换量的变化 (meq/100g)

Table 2 Changes of hydrolytic acidity and CEC before and after treatment with NaF

样 本 Sample	水 解 性 酸 Hydrolytic acidity		阳 离 子 交 换 量 CEC	
	对 照 CK	处 理 Treatments	对 照 CK	处 理 Treatments
黄棕壤 Yellow brown earth	2.3	未 检 出 No detect	23.2	23.9
红 壤 Red earth	7.9	未 检 出	10.5	14.6
砖红壤 Laterite	3.2	未 检 出	6.9	10.1

的 pH, 可能与 ZPC 接近或在其酸侧, 使氧化铁表面不载电荷或载正电荷, 在表面羟基或水合基与 F^- 离子进行充分的交换以后, 均可使表面净正电荷减少或增加净负电荷或不带电荷, 可用下列(1), (2)式示意^[12]。这两式可以解释表 2 的阳离子交换量的变化, 而交换量的变化却证明了氟化钠试验中配位体交换的存在。



(三) 水合基的置换及其测定途径的探讨

NaF 试验中进入溶液的不仅是 OH^- 离子还有水合基 ($-OH_2$), 表 2 结果和(1), (2)两式可以证明。另一方面, 从固相所吸附的 F^- 离子与溶液中 OH^- 离子的当量比值也可以同样表明与 F^- 离子进行配位体交换的还有水合基。假设 NaF 试验中在表面形成冰晶石, 则固相上的 F^- 离子与进入溶液中 OH^- 离子当量比为 2, 可用(3)式示意^[17]。



如 F^- 离子仅仅与表面羟基发生交换, 即 $F/OH = 1$ 。因此, 如不具备 F^- 离子与 $-OH_2$ 置换条件, 则 $1 < F/OH < 2$ 。我们的实验结果 F/OH 的当量比却在 2.3~10 之间。因此, 在本试验只有发生 F^- 离子与水合基 ($-OH_2$) 的配位体交换, $F/OH > 2$ 的现象才能得到解释。表 3 所示, 砖红壤和黄棕壤在去铁后的 F/OH 当量比分别从 6.7 降至 2.3 和 10 降至 3.4, 接近于或趋向接近于(3)式的比值 2.0。这在一定程度上表明 F^- 与 $-OH_2$ 的配位体交换是存在的。当然还分别高出 0.3 和 1.4 也是易于理解, 因为能提供水合基的并不仅仅是氧化铁。从表 3 中 F/OH 当量比率随提取时间的增长而下降, 也可证明 F^- 离子与水合基的交换是存在的。此外, 人工合成并经 X-射线衍射技术鉴定的针铁矿和纤铁矿, 在经 N NaF 溶液处理(参见表 3 注)后, 其 F/OH 当量比依次为 1.8 和 4.4, 也反映出水合基参与配位体交换。

关于水合基的量度问题, 至今尚无成熟的方法。但已有人提出几种可能的途径。当土样与 NaF 溶液作用起始时体系的 pH 值, 如其 ZPC 的酸侧, 即 F^- 离子将首先中和其表面的正电荷, 如上述(2)式所示。这样就有可能测定正电荷的减少量, 计算出配位水合基

表 3 提取时间和去铁对 F/OH 当量比的影响

Table 3 Influences of extracting time and iron oxide removed on equivalent ratio of F/OH

样 本 Samples	去 铁 Fe-removed*		提取时间 (小时) Extracting time (hr)		
	对 照 CK	去 铁 Fe-removed	2	8	24
黄棕壤 Yellow-brown earth	10.0	3.4	10.0	7.2	7.8
砖红壤 Laterite	6.7	2.3	6.7	5.7	4.4

* N NaF 溶液浸提试样(去铁处理 2 小时)后, 分别测定溶液中 OH^- 离子和固相上的 F^- 离子。

的释放量^[27]。但是相作用的体系 pH 如接近 ZPC, 胶体表面净电荷从零转为载净负电荷。这样从负电荷的增加量也可计算为配位水合基的释放量(参阅表 3)。另外, 如用磷酸盐代替氟化钠用来置换配位羟基时, 则从试样吸附磷酸量中扣去羟基和硅酸离子释放量, 即可计算为水合基释放量^[46]。在本试验条件下, 从 F^- 离子吸附量中扣除羟基, 似乎也可以计算为水合基。当然, 如同测定羟基释放量一样, 受到形成冰晶石的干扰。

三、结 语

在 NaF 试验中进入溶液的羟基有三种不同的释放机理。由配位体交换而来的是明显的, 但并不是主要的。在胶体表面形成冰晶石而释放出大量的羟基。羟基因络合溶解而进入溶液的甚微, 并且生成的 AlF_3^- 络离子与冰晶石的溶解难以区分。

配位体交换的速度较快, 我们初步试验结果, 如浸提时间定在 2 小时, 有可能把“冰晶石的形成”的影响抑制在最低限度, 是可以接受的一个浸提时间。

在上述规定浸提时间的条件下, 试样对 F^- 离子的吸附量减去羟基释放量可以计算为配位水合基的数量, 通常情况下 F^- 离子同试样中磷酸和硅酸离子置换的影响, 可忽略不计。

参 考 文 献

- [1] 吴方正、叶兆杰, 1979: 用氟离子选择测定植物和土壤中的氟。土壤通报, 第 3 期, 22—24 页。
- [2] 赵美芝、陈家坊, 1981: 土壤对磷酸离子($H_2PO_4^-$)吸附的初步研究。土壤学报, 第 18 卷 1 期, 71—79 页。
- [3] 江川友治, 1967: 陰イオンによる粘土鉱物の OH 離脱——特にアロフェンにおける特異性。粘土科学の進歩(2)252—267 页。
- [4] 久保田徹, 1973: 土壤粒子の表面特性と構造形成に関する二、三の考察。——脱水とアロフェン質土壤粒子の集合化——。近代農業における土壤肥料の研究。第 4 集 37—45 页。
- [5] Bracewell, J. M., Campbell, A. S. and Mitchell, B. D., 1970: An assessment of some thermal and chemical techniques used in the study of poorly-ordered aluminosilicates in soil clays. Clay Mineral, 8: 325—335.
- [6] Brydon, J. E. and Day, J. H., 1970: Use of the fieldes and perrott NaF test to distinguish the B horizon of podzols in the field. Canad. J. Soil Sci. 50: 36—41.
- [7] Dickman, S. R. and Bray, R. H., 1941: Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. Soil Sci. 52: 263—273.
- [8] Fieldes, M. and Perrott, K. W., 1966: The nature of allophane in soil. N. Z. J. Sci. 9: 623—629.
- [9] Forbes, E. A., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1976: The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. J. Soil Sci. 27: 154—156.
- [10] Greenland, D. J. and Hayes, M. H. B., 1978: Soils and soil chemistry. in “the Chemistry of Soil Constituents” (ed. by Greenland and Hayes). pp: 1—28. John Wiley and sons, LTD.
- [11] Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1976: Specific adsorption of anions. Nature 215: 1459—1461.
- [12] Hingston, F. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite. 1. the role of the proton in determining adsorption envelopes. J. Soil Sci. 23: 177—192.
- [13] Huang, P. M. and Jackson, M. L., 1965: Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29: 661—665.
- [14] Hofmann, U., Weiss, A., Koch, G., Mehler, A. and Scholz, A., 1956: Intracrystalline swelling,

- cation exchange and anion exchange of the montmorillonite group and of kaolinite. *Clays and Clay Minerals Natl. Acad. of Sci-Natl. Res. Council pub.* 456. p. 273—287.
- [15] Rajan, S. S. S., Perrott, K. M. and Saunders, W. M. H., 1974: Identification of phosphate-reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during phosphate adsorption at constant pH values. *J. Soil Sci.* 25: 438—447.
- [16] Rajan, S. S. S. and Perrott, K. W., 1975: Phosphate adsorption by synthetic amorphous aluminosilicates. *J. Soil Sci.* 26: 257—266.
- [17] Rajan, S. S. S., 1979: Adsorption of selenite, phosphate and sulphate on hydrous alumina. *J. Soil Sic.* 30: 709—718.
- [18] Romo, L. A., 1954: Role of lattice hydroxyls of kaolinite in phosphate fixation and their replacement by fluoride. *J. Colloid Sci.* 9: 385—392.
- [19] Romo, L. A. and Rustum Roy., 1957: Studies of the substitution of OH by F in various hydroxylic minerals. *the American Mineralogist.* 42: 165—177.
- [20] Taylor, P. W. and Ellis, B. G., 1978: A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 432—436.
- [21] Van Olphen, H., 1963: *An introduction to clay colloid chemistry* John. Wiley and Son, New York, London.
- [22] Wada, K. and Harward, M. E., 1974: Amorphous clay constituents of soils. *Advances in Agronomy.* 26: 211—254.

PRELIMINARY STUDY ON RELEASE OF HYDROXO GROUP FROM SURFACE OF SOIL COLLOIDS

He Qun and Chen Jiafang

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

The present paper deals mainly with the released mechanism of hydroxo group in the reaction of soils and clay minerals with neutral NaF solution. On the basis of the study, the method used for determining the hydroxo group and aquo group on the surface of soil colloids was modified.

The experimental results showed that the release of hydroxo group from ligand exchange by F^- ions in the reaction between the samples and NaF solution was obvious, and most of hydroxo groups were released due to the formation of cryolite on the surface of soil colloids. The amount of hydroxo group released from complex solution was little and difficult to be distinguished from that released due to the solution of cryolite.

Results of experiment showed that due to rapid reaction of samples treated with NaF solution for 2 hours, it could be minimized the influence of cryolite formation on the amount of hydroxo group released from ligand exchange to minimum. Therefore a suggestion of 2 hours for extraction in the procedure of determining the hydroxo group may be acceptable.

Within the time for extraction mentioned above, from the difference between the amount of F^- ions absorbed by the samples and the amount of hydroxo group released from the samples, the amount of aquo group might be calculated. The influence of ligand exchange between F^- and phosphate or silicate ions of the surface of soil colloids on the amount of aquo group may be negligible.