

# 土壤胶体电位滴定与热分析的初步研究

蒋剑敏 熊毅

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤不仅是一个分散体系,而且其高度分散部分还带电荷。因此,它能与土壤溶液中的离子相互结合,形成双电层。大部分土壤的无机胶体是带负电的,所以主要吸附阳离子。当它在盐基不饱和时就呈酸性,形成所谓胶体酸,胶体酸的缓冲性能既取决于交换性酸的本性,也取决于土壤胶体的本性。因此,了解胶体酸的缓冲性能不仅有助于对土壤酸度本性的认识,也可了解土壤胶体的本性。

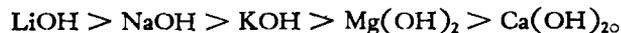
本文仅就我国几种土壤及其无机胶体部分进行电位滴定与热分析,并与粘土矿物比较以探讨各土壤胶体的缓冲性能与粘粒矿物组成的关系。

## 一、文献回顾

1919年 Odén 首先用腐殖酸悬液作滴定曲线<sup>[22]</sup>。

1922年 Spurway<sup>[37]</sup> 为了解土壤与肥料之间的关系,曾应用 pH 滴定曲线测土壤活性酸与活性碱的数量。

Bradfield (1923)<sup>[6]</sup> 首先同时应用电位滴定与电导滴定法来研究酸性土壤胶体的酸度以及酸性土壤胶体中和 NaOH 与 Ca(OH)<sub>2</sub> 的能力。他所获得的土壤滴定曲线很象弱酸溶液的曲线,因此认为粘土酸与碱液作用是简单的中和反应。Hissink (1925)<sup>[39]</sup> 认为不饱土壤既是一个弱酸,很难用电位滴定法在滴定曲线上得到明显的转折点,因此作者建议用 Ba(OH)<sub>2</sub> 电导滴定测定土壤酸度。后来 Baver (1929)<sup>[7]</sup> 以 Bradfield 的方法用各种碱液滴定由 Putnam 砂壤中分离出的电析粘粒,结果是滴定到转折点时各种碱的用量是一样的,但平衡悬液的 pH 值则各不相同,次序是:



印度 Mukherjee, J. N.<sup>[25-27]</sup>、Mitra<sup>[23,24]</sup>、Mukherjee, S.<sup>[28,29]</sup>、Datta<sup>[13]</sup> 与 Chatterjee<sup>[10,11]</sup> 等人从 1930 年开始研究土壤及其胶体的酸性,曾较全面地研究了高岭土、班脱土和印度土壤中分离出来的胶体的电化学性质,揭示了所谓氢质土壤胶体的矿物组成与电化学性质之间的关系。这些研究以后由 Roy、Das<sup>[34,35]</sup> 和 Chakravarti<sup>[9]</sup> 等继续进行。

Шаврыгин (1934)<sup>[40]</sup> 曾应用土壤对酸与碱的缓冲性能研究苏联灰色森林土形成过程的特征。

Anderson 与 Byers (1936)<sup>[39]</sup> 曾研究由美国主要土类中分离出的土壤胶体的滴定曲线,他们的结果是黑钙土胶体 NaOH 滴定曲线的转折点为每百克 55 毫当量,红壤需碱量很少,灰化土介乎二者之间。他们(1938)还较详细地研究土中提取的电析腐殖酸的 pH 滴定曲线,但并没有发现独特的转折点,在加碱量相当宽的范围内,曲线几乎是直线<sup>[21]</sup>。

Puri 与 Asghar (1938)<sup>[31]</sup> 曾用稀酸 (0.05N HCl) 处理土壤使成酸性土, 其滴定曲线上转折点的 pH 值等于原来土壤的 pH 值加 4, 并用方程式

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{C_{\text{碱}}}{C_{\text{酸}}}$$

来确定胶体的解离常数。

Marshall (1941—1950)<sup>[18-21]</sup> 在这方面的研究中开辟了新的道路, 用粘土膜制成电极测碱金属与碱土金属离子的活度。这样, 电位滴定曲线的每一测点, 不仅可测定氢离子活度, 而且也可测知其它阳离子的活度。

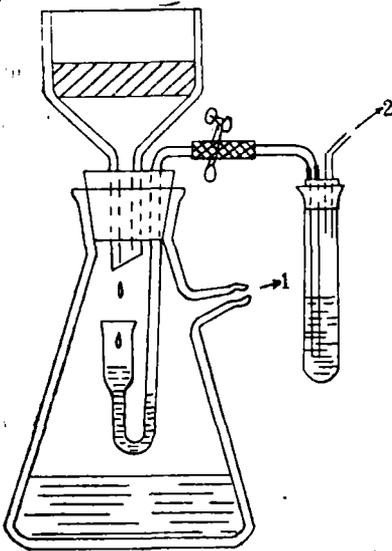
Laverdière 与 Weaver (1977)<sup>[17]</sup> 近来应用酸碱电位滴定测定电荷零点 (zpc), 研究灰土 (Spodosol) 的表面电荷性质。Arai 与 Kumada (1977)<sup>[5]</sup> 用电导置换滴定辅以电位滴定研究胡敏酸功能团的区分。Gessa、Palmieri 与 Francs (1978)<sup>[14]</sup> 最近还仔细研究班脱土甲基化后对其滴定曲线特性的影响。

可见, 应用滴定曲线研究土壤胶体的领域日益扩大, 可作多方面的探索。本文仅就土壤胶体的缓冲性能与粘粒矿物组成的关系方面进行一些初步的研究。

## 二、供试样品及方法

### (一) 供试样品

试验采用的样品共 9 个。土壤 5 个: 江西甘家山红壤、陕西武功黄绵土与黑龙江九三农场黑土各一, 都系耕作层; 山东临清粘质浅色草甸土的胶泥层两个, 俗称狗头胶泥与鸡粪土各一。粘土矿物 4 个: 江苏苏州高岭土、辽宁锦西班脱土、海绿石与水云母各一。除海绿石与水云母系地质部所赠外, 其余样品的采集地点与深度都记载于以前的报告<sup>[3]</sup>。



注: 1, 2——通气吸泵

Note: 1, 2—to suction pump

图 1 吸滤瓶中的抽样装置

Fig. 1 Sampling apparatus  
in the filtering flask

### (二) 样品制备

氢铝质土壤系在平板漏斗中相继用 0.05N HCl 与蒸馏水淋洗而得。为了避免检查滤液时, 由于取下平板漏斗而使空气进入滤纸与漏斗之间的间隙而使土粒下漏, 在吸滤瓶中加入一抽样装置, 如图 1 所示, 可在淋洗过程中, 随时取样检查。

土壤和粘土矿物中的胶体 (< 1 微米) 系用 NaCO<sub>3</sub> 分散后沉降法提取<sup>[3]</sup>。氢铝质胶体和铝质胶体系分别用 0.05N HCl 与 NaCl<sub>3</sub> 反复处理, 巴氏滤烛过滤, 并用蒸馏水洗去氯离子而得。

### (三) 试验方法

测定土壤与胶体的滴定曲线的方法有二: (1) 系列法, 土壤样品悬液浓度为 5%, 胶

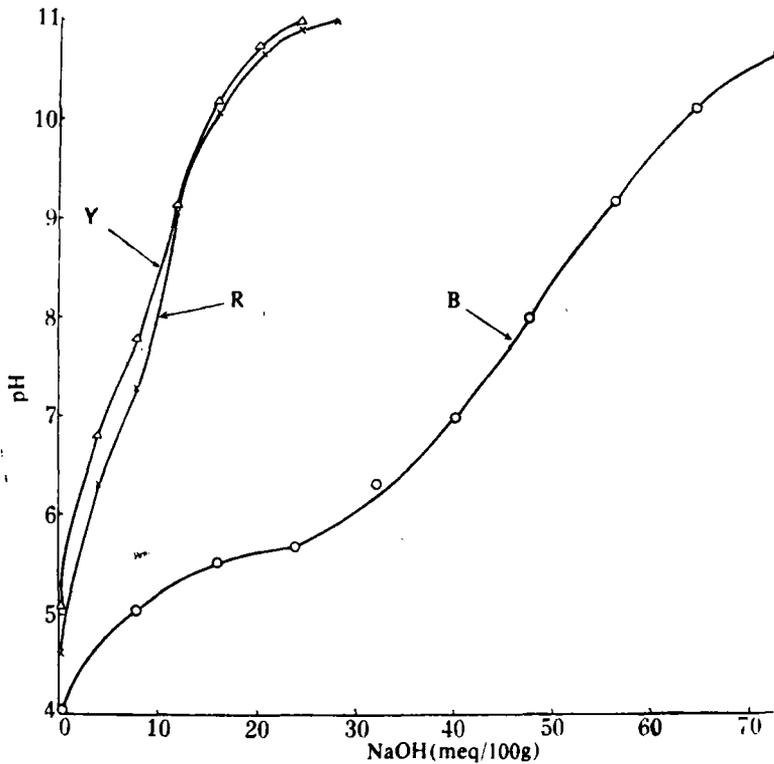
体样品为 1%, 部分为 0.5%。每天振荡 20 分钟, 作用一周后测定 pH 值; (2) 连续法, 在含有中性 1N KCl 的胶体悬液中用碱液滴定。滴定曲线的重复误差, 两种方法都在 0.1 pH 左右。

检定土壤胶体和粘土矿物组成的热分析方法有二: (1) 差热曲线, 用自动记录差热分析仪测定; (2) 脱水曲线, 样品 1 克放在磁坩埚内加热, 每升温 50°C 左右称重, 减去相应温度的坩埚重后, 结果以重量减少的百分数表示。

### 三、试验结果及讨论

#### (一) 土壤的滴定曲线特征

氢铝质黑土、黄绵土与红壤的滴定曲线(系列法)绘于图 2。



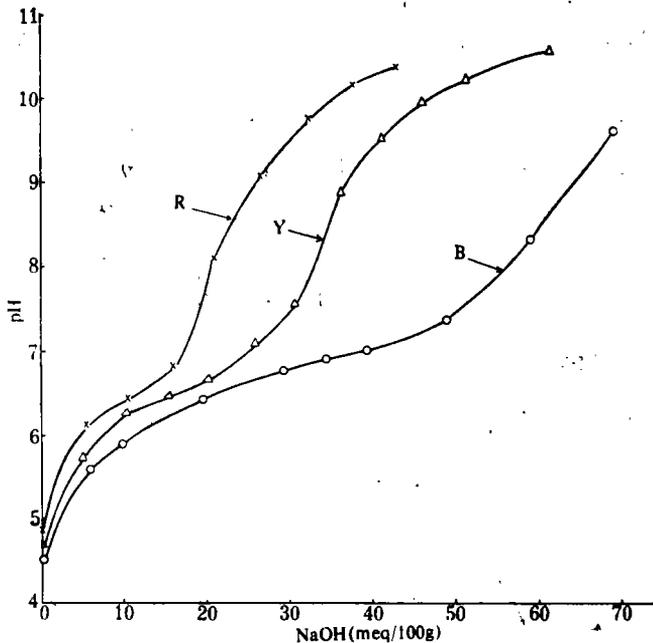
注: Y—黄绵土 Yellow cultivated loessial soil  
R—红壤 Red earth B—黑土 Black soil

图 2 氢铝质土壤的电位滴定曲线 (戴根荣同志测定)

Fig. 2 Potentiometric titration curves for H-Al soils (analysed by Dai Gen-rong)

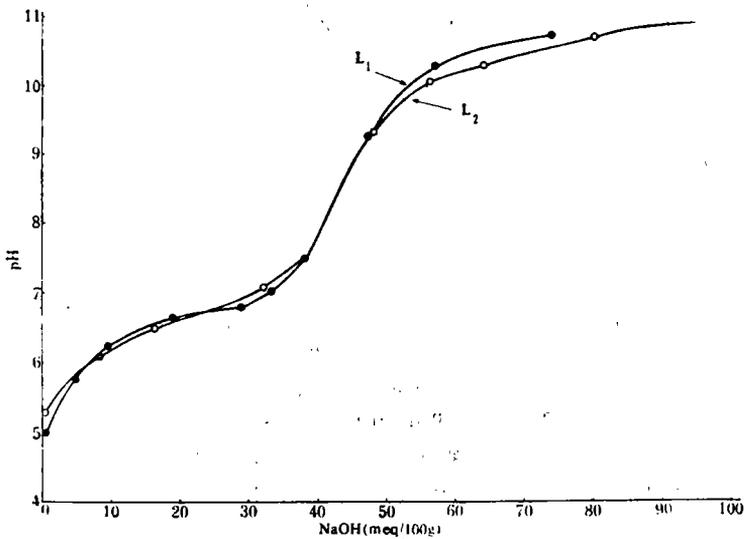
由图 2 可见, 这三种土壤的滴定曲线都类似一元弱酸, 转折点的 pH 值都在 8.5 上下。其中黑土的缓冲能力最大, 转折点的盐基含量为每百克 51 毫当量。黄绵土与红壤都很小, 约 10 毫当量左右。

由于各土壤中粘粒含量不同并含有机质, 因此上述曲线是不同量土壤无机胶体与有机胶体综合作用的结果。而有机质可与 Fe、Al、Ca 与 Mg 形成金属络合物, 减少缓冲



注: R—红壤 Red earth  
 Y—黄绵土 Yellow cultivated loessial soil  
 B—黑土 Black soil

图 3 氢铝质土壤胶体 ( $< 1 \mu\text{m}$ ) 的电位滴定曲线  
 Fig. 3 Potentiometric titration curves for H-Al soil colloids ( $< 1 \mu\text{m}$ )



注: L<sub>1</sub>—狗头胶泥 Clayey light colored meadow soil 1  
 L<sub>2</sub>—鸡粪土 Clayey light colored meadow soil 2

图 4 氢铝质胶泥 ( $< 1 \mu\text{m}$ ) 的电位滴定曲线  
 Fig. 4 Potentiometric titration curves for H-Al soil colloids ( $< 1 \mu\text{m}$ )  
 of clayey light colored meadow soils

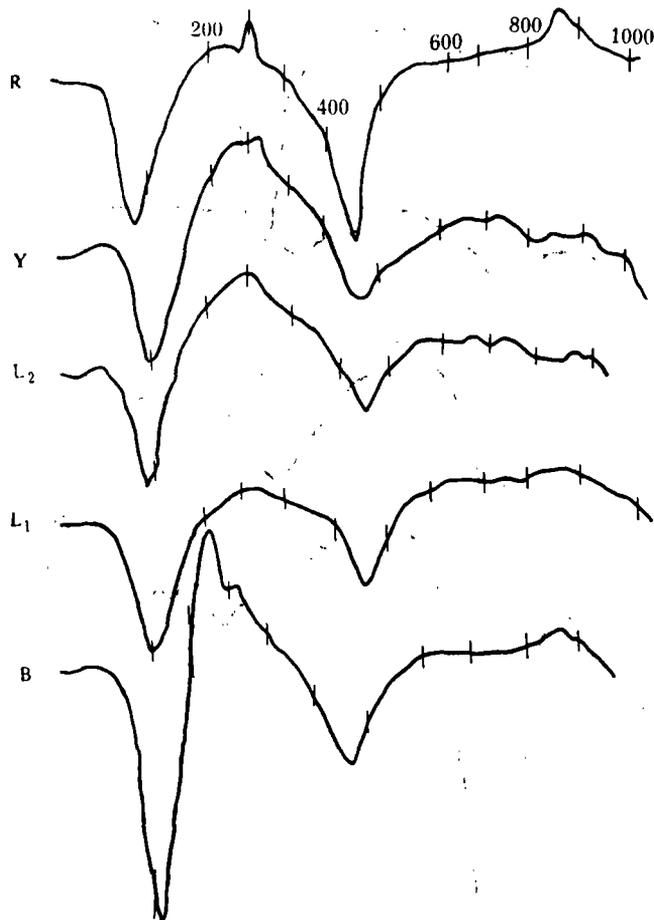
能力,增加平衡  $pH^{[33]}$ 。为了阐明土壤无机胶体在滴定曲线中的作用,从上述三种土壤中提取无机胶体进行研究。

## (二) 土壤胶体的滴定曲线特征

氢铝质土壤无机胶体的滴定曲线见图 3。

图 3 所示三种土壤无机胶体的滴定曲线的转折点有明显的差异,其次序为黑土胶体最大(每百克 60 毫当量)、黄绵土次之(33 毫当量)、红壤最小(19 毫当量)。

华北平原的粘质浅色草甸土中常有胶泥层,它的存在对于土壤水分、盐分的运行,结构的形成都有一定影响。山东临清附近的两种胶泥(俗称鸡粪土与狗头胶泥)的电位滴定曲线表明(图 4),二者的缓冲能力相似,都在 43 毫当量左右。



注: R——红壤 Red earth  
 Y——黄绵土 Yellow cultivated loessial soil  
 L<sub>2</sub>——鸡粪土 Clayey light colored meadow soil 2  
 L<sub>1</sub>——狗头胶泥 Clayey light colored meadow soil 1  
 B——黑土 Black soil

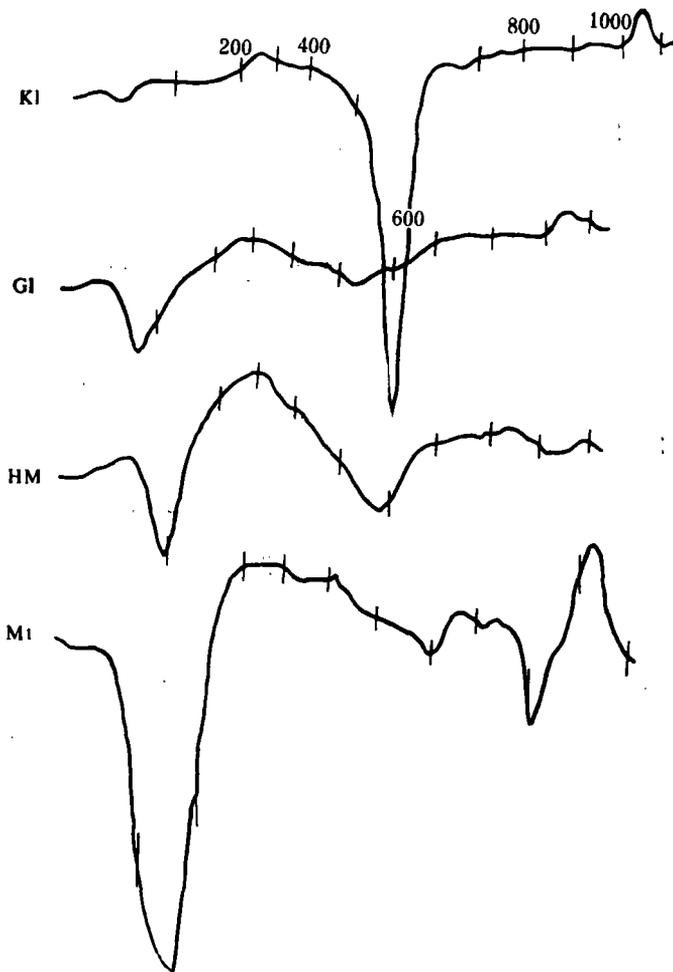
图 5 氢铝质土壤胶体 ( $< 1 \mu m$ ) 的差热曲线

Fig. 5 Differential thermal curves for H-Al soil colloids ( $< 1 \mu m$ )

上述几种土壤胶体转折点的盐基含量的异同, 应受粘粒矿物组成的限制。为了讨论这个问题, 特将这些土壤胶体进行热分析, 并与几种粘土矿物进行比较。

### (三) 土壤胶体与粘土矿物的热分析

土壤胶体的差热曲线绘制于图 5。红壤胶体在 555° 有明显的吸热谷, 960° 有显著的放热峰, 显示其主要含高岭类矿物, 但其第一个吸热反应很大, 可能系多水高岭或杂有其他吸湿性大的伊利与蛭石等矿物, 在 280° 有放热反应表明尚有若干氢氧化铁或氢氧化铝凝胶存在。黄绵土胶体在 100°、565°、910° 有三个吸热谷, 类似伊利而吸湿水偏大, 可能杂有吸湿性更大的矿物。粘质浅色草甸土的两个胶泥层胶体在 100° 与 550° 左右也有



注: KI——高岭 Kaolinite  
 GI——海绿石 Glauconite  
 HM——水云母 Hydromica  
 Mt——蒙脱 Montmorillonite

图 6 氢铝质粘土矿物 (< 1μm) 的差热曲线  
 Fig. 6 Differential thermal curves of H-Al clay minerals (< 1μm)

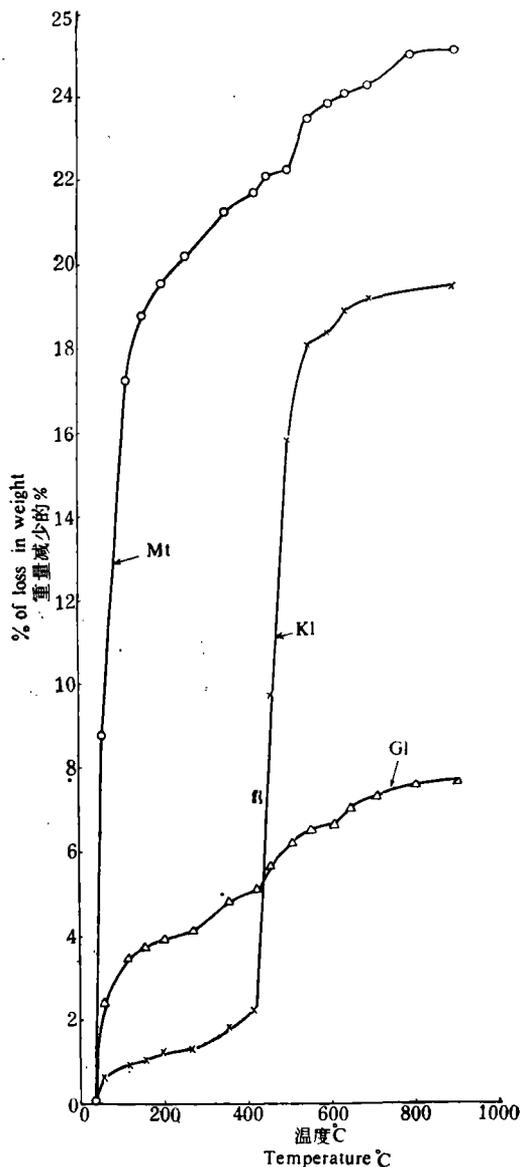
两个吸热谷, 900° 吸热谷不明显, 但第一个吸热谷颇大, 可能含不少 2:1 膨胀型矿物。黑土胶体在 110°、575° 有二个吸热谷, 第一个吸热谷很大, 说明有显著的吸湿作用, 似蒙脱的特征, 第二个吸热谷低而宽, 说明有些伊利类矿物存在, 第三个在 875° 的吸热反应在图上并不明显, 但重复测定表明, 在该温度确有微小的吸热反应。955° 有一个放热反应, 可能形成尖晶石, 这些都与蒙脱的特征类似。

因此, 上述土壤胶体的粘土矿物类型, 红壤以高岭为主, 黄绵土以伊利为主, 粘质浅色草甸土以伊利为主并含相当量膨胀性矿物, 黑土以蒙脱为主。过去测定的某些土壤胶体的膨胀性质<sup>[3]</sup>以及 X-射线分析<sup>[4]</sup>也可佐证。

进行比较的粘土矿物小于 1 微米部分的差热曲线与脱水曲线示于图 6 与图 7。

阳山高岭的差热曲线在 580° 有极明显的表示结晶格破坏的吸热谷, 在 1050° 有表明形成新矿物(无定形  $Al_2O_3$  结晶成  $\gamma-Al_2O_3$  或  $Al_2O_3$  与  $SiO_2$  形成富铝红柱石或硅线石)的放热反应<sup>[58]</sup>; 脱水曲线在 420° 开始即有显著的脱水反应。这些特征都表明该样品属较纯的高岭<sup>[46]</sup>。海绿石的差热曲线上在 86°、540° 有两吸热谷, 放出吸湿水与结构水, 但 900° 左右的吸热谷不明显, 940° 的放热反应可能系形成尖晶石, 该曲线与水云母的差热曲线(HM)相似, 都属水云母类; 脱水曲线也表明它属水云母类。锦西班牙脱土的差热曲线在 165° 有一巨大的吸热谷, 700° 有排出晶格水的吸热谷, 910° 有表示晶格破坏的吸热谷, 这些都是蒙脱型矿物的特征; 脱水曲线上大量吸湿水与较少的晶格水也表明属蒙脱。高岭与蒙脱的膨胀性能<sup>[3]</sup>与 X-射线图谱<sup>[4]</sup>也表明二者是较纯的矿物。

因此, 这几个样品可作为高岭、水云母与蒙脱类粘土矿物的代表。



注: Mt——蒙脱 Montmorillonite  
Kl——高岭 Kaolinite  
Gl——海绿石 Glaucanite

图 7 氢铝质粘土矿物 ( $< 1\mu m$ ) 的脱水曲线 (戴根荣同志测定)

Fig. 7 Dehydration curves of H-Al clay minerals (analysed by Dai Gen-rong)

#### (四) 粘土矿物的滴定曲线特征

图 8 是上述几种粘土矿物的滴定曲线。

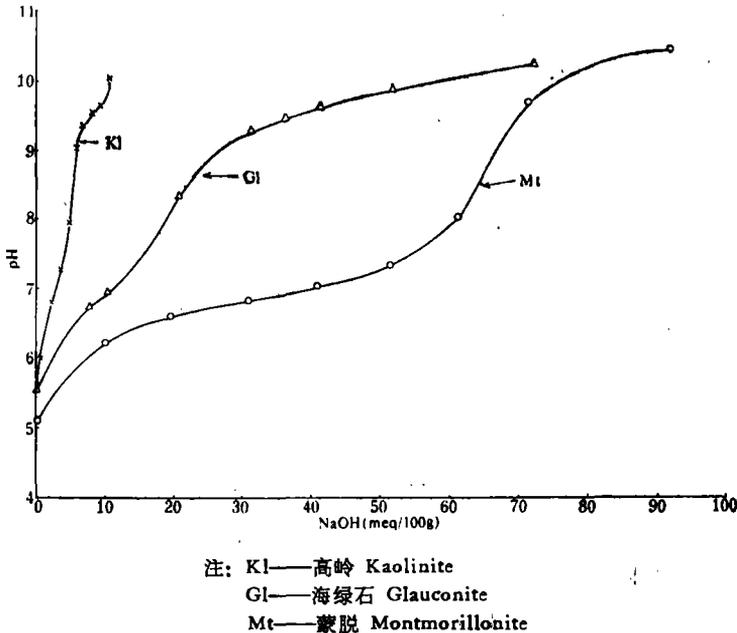


图 8 氢铝质粘土矿物 ( $<1\mu\text{m}</math>) 的电位滴定曲线$

Fig. 8 Potentiometric titration curves of H-Al clay minerals ( $<1\mu\text{m}</math>)$

氢铝质蒙脱在加少量碱时 (10 毫当量以下), 滴定曲线上升颇陡, 在 10—50 毫当量时, 曲线以比较缓慢的速度逐渐上升, 显出明显的缓冲作用, 到接近转折点时; 曲线变陡, 过 pH 9.5 以后, 曲线又倾向水平。该曲线斜率变化的趋势与 Marshall 等<sup>[19]</sup> 由 Wyoming 班脱土中提出的蒙脱的滴定曲线以及 Mukherjee 等<sup>[27]</sup> 的克什米亚班脱土的滴定曲线一致。

把氢铝质黑土胶体的滴定曲线与氢铝质蒙脱相比较, 它们的共同点有下列二项: (1) 曲线形状相似, (2) 转折点的 pH 值相符。

氢铝质海绿石的滴定曲线与蒙脱相比较, 缓冲能力就低得多了。曲线在 pH 8 以下的特征与 Roy 与 Das<sup>[35]</sup> 的水云母的结果十分相似, 至于和 Marshall<sup>[19]</sup> 测定的伊利的滴定曲线比较, 由于伊利的转折点的盐基含量较多, 延长转折点前的水平部分。

氢铝质黄绵土胶体的滴定曲线的转折点比海绿石的盐基含量大, 这似乎说明或者黄绵土中具有缓冲能力较大的水云母类粘土矿物, 或者含有比水云母类缓冲能力更大的胶体, 如水云母向蒙脱过渡的中间矿物, 或杂有蒙脱类胶体或间层<sup>[2]</sup>。

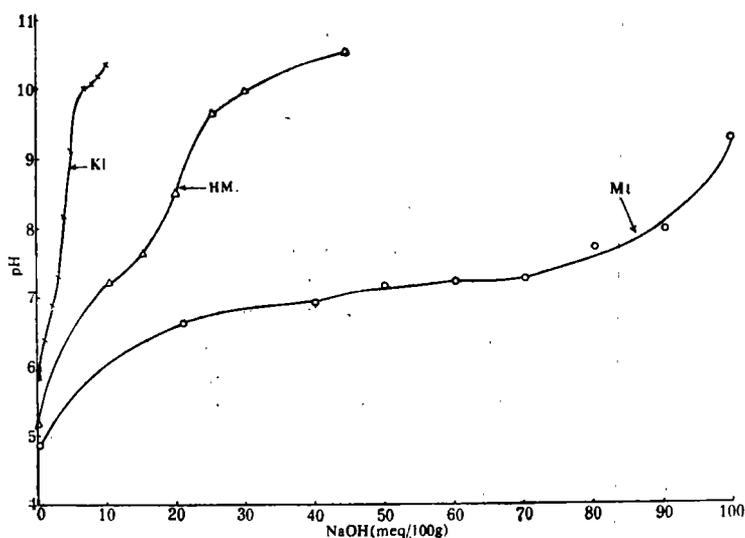
氢铝质高岭的滴定曲线一开始即以很大的斜率急剧上升, 缓冲能力显然很小, 在 pH 8.5 有一个不明显的转折点, 在 pH 10 左右有第二个转折点的迹象。Roy 与 Das<sup>[35]</sup> 认为氢质高岭的滴定曲线在 pH 4—11 之间呈二元酸的性质, 其第一转折在 pH 7.0—8.0, 盐基含量为每百克 12—22 毫当量, 第二转折在 pH 8.0—9.5, 盐基含量为 20—45 毫当量, 第二转折点与第一转折点之比为 2。但是 Marshall<sup>[19]</sup> 用小于 2 微米的 10% 高岭悬液

作 NaOH 的电位滴定曲线表明,在 pH 11 以下只有一个转折点,发生在 pH 8.3 左右。

氢铝质红壤胶体的缓冲能力虽比其他两类胶体小,但与氢铝质高岭比较,还是较大。由滴定曲线的形状看,在 pH 10 左右氢铝质红壤胶体并没有产生第二个转折的迹象。红壤胶体缓冲能力较高岭大,与红壤中除高岭类粘粒矿物外,还有一些缓冲能力较大的矿物如水云母,累托、蛭石、蒙脱等<sup>[2]</sup>有关。

Mukherjee (1944)<sup>[26]</sup> 认为氢质粘粒表面有三种不同能位的氢离子存在: 第一种是游离氢离子,也即渗透活泼的氢离子,它存在于胶粒外面的可动层,可增加溶液的游离酸度,也易被氢氧离子所中和;第二种是结合氢离子,只有在溶液 pH 升高时,才能被交换出来;第三种氢离子他未命名,他认为这是位于较高能位的氢离子,只有被交换力强的阳离子才能交换出来。Marshall (1949)<sup>[20]</sup> 通过对粘土的碱金属与碱土金属离子活度的测定,把粘土矿物的滴定曲线特征与其结晶构造联系起来。蒙脱型胶体加少量 NaOH 时,Na 主要与胶体表面解离的 H 起代换作用,使胶体表面的扩散层扩展得更大,Na 离子活度较高,滴定曲线一开始就急剧上升;继续加碱时,不仅上述过程继续进行,而且分配更多的 Na 离子进入蒙脱结晶层间,进入层间的离子活度是比较小的,故滴定曲线逐渐平缓;再加碱时,Na 离子全部进入层间,几乎不解离,曲线平缓;直到加碱到中和点附近时,外层的交换又起主要作用,曲线再度上升。高岭与水云母类粘土矿物滴定曲线相似是由于它们都只有外表面解离,而区别在于高岭保持阳离子主要靠结晶边上的未饱和价数,而水云母可通过硅氧片中硅被铝置换而保持阳离子。因此,滴定曲线可反映两个因素,扩散层中离子分布的不同与粘粒表面的结合能的不同<sup>[22]</sup>。

鉴于电析或稀酸淋洗制得的粘土矿物或土壤胶体常是氢铝质的<sup>[1,15,30]</sup>。因此,这种滴



注: K1——高岭 Kaolinite  
HM——水云母 Hydromica  
Mt——蒙脱 Montmorillonite

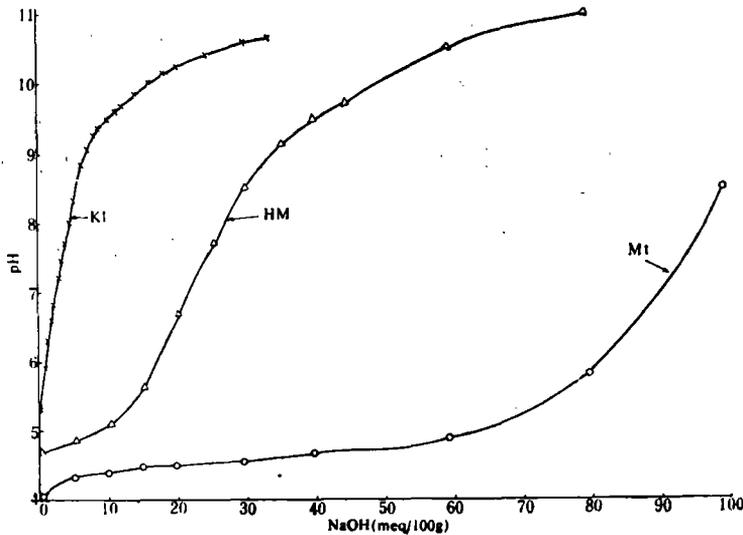
图 9 铝质粘土矿物 (< 1 μm) 的电位滴定曲线

Fig. 9 Potentiometric titration curves of Al clay minerals (< 1 μm)

定曲线的特征不仅与粘土矿物种类和矿物上不同位置不同能位结合的氢离子有关,而且可能与同时存在的铝离子有关。从  $1N$   $AlCl_3$  淋洗制得的粘土矿物的滴定曲线可见(图 9),不仅氢铝质粘土矿物,而且铝质粘土矿物都可用碱滴定法获得转折点,并且二者的滴定曲线有某些相似。这可能由于氢质粘土矿物上的交换性  $H_3O^+$  的质子,传递到晶格中四面体或八面体中铝配位的氧离子上,降低了围绕铝离子的负电荷,使铝离子逸入溶液所致<sup>[36]</sup>。虽然有两种方法可制备纯 H 质粘土,即浓 HCl 淋洗法与 H 质树脂交换法<sup>[15]</sup>,但制成的 H 质粘土是不稳定的,要自发地转变成铝质<sup>[22]</sup>。因此,我们认为不如直接制备铝质胶体来进行电位滴定(图 9)。

比较图 8 与图 9 可见,铝质蒙脱的转折点的盐基含量比氢铝质的大得多,更接近于它的阳离子交换量。说明用铝质胶体来作滴定曲线差异更明显。

在大致了解粘土矿物的类型时,在铝质胶体中加入中性 KCl,使其浓度维持在  $1N$ ,然后用 NaOH 可作连续的滴定,这样在短时期内用少量样品即可了解铝质胶体上酸的量。图 10 为三种粘土矿物胶体的连续滴定曲线的特征。



注: K1——高岭 Kaolinite  
HM——水云母 Hydromica  
Mt——蒙脱 Montmorillonite

图 10 铝质粘土矿物 ( $< 1\mu m$ ) 加 KCl 后的电位滴定曲线  
Fig. 10 Potentiometric titration curves of Al clay minerals ( $< 1\mu m$ ) after addition of KCl

虽然加入中性盐后可使电位滴定的终点略有下降<sup>[32]</sup>,但是作为一个快速的了解土壤胶体酸缓冲特征的简便方法,我们认为是可取的。并且在实际应用中,已证明 KCl 可提取的铝,对估计酸性土壤的石灰需用量也是有用的<sup>[6]</sup>。

#### 四、结 论

土壤的电位滴定曲线受粘粒矿物类型、数量与腐殖质的影响。土壤胶体的缓冲能力各

土类不同,黑土胶体大于黄绵土胶体,黄绵土胶体大于红壤胶体,粘质浅色草甸土中胶泥层的胶体的缓冲能力介于黄绵土与黑土之间。粘土矿物的缓冲能力因矿物种类而异,蒙脱最大,水云母次之,高岭最小。

### 参 考 文 献

- [1] 凌云霄、于天仁, 1957: 土壤酸度与代换性氢、铝的关系。土壤学报,第5卷3期,234—245页。
- [2] 熊毅, 1952: 由更新统沉积的胶体矿物分析试论第四纪气候。地质学报,第32卷1、2期,21—41页。
- [3] 蒋剑敏、熊毅, 1956: 土壤胶体膨胀的初步研究。土壤学报,第4卷2期,129—142页。
- [4] 蒋剑敏、赵家骅, 1964: 土壤胶体对蛋白质的吸附。土壤学报,第12卷4期,411—420页。
- [5] Arai, S. & Kumada, K., 1977: An interpretation of the conductometric titration curve of humic acid. *Geoderma* 19:21—36.
- [6] Bache, B. W. & Sharp, G. S., 1976: Characterization of mobile aluminum in acid soils. *Geoderma* 15:91—101.
- [7] Bayer, L. D. 1929: Relation of the amount and nature of exchangeable cations to the structure of a colloidal clay. *Miss. Exp. Sta. Res. Bulletin* No. 129.
- [8] Bradfield, R., 1923: The nature of the acidity of the colloidal clay of acid soils. *J. Amer. Chem. Soc.* 45(2): 2669—2678.
- [9] Chakravarti, S. K., 1954: Electrochemical studies of pure clay minerals and their mixtures, *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 2:127—130.
- [10] Chatterjee, B., 1939: The electrochemical properties of colloidal silicic acid. Part 1. Interaction with bases. *J. Indian Chem. Soc.*, 16:589—606.
- [11] Chatterjee, B., 1951: Properties of a clayey soil of West Bengal—chemical, electrochemical, viscosity, x-ray, and petrographic studies. *J. Indian Chem. Soc.*, 28:717—720.
- [12] Coulter, B. S., 1969: The chemistry of hydrogen and aluminum ions in soils, clay minerals and resins. *Soil & Fert.* 32:215—228.
- [13] Datta, N. P., 1939: Electrochemical properties of stearic acid hydrosol. Part 2. *J. Indian Chem. Soc.*, 16:573—582.
- [14] Gessa, C., Palmieri, F. & Franco, M. A., 1978: Potentiometric titration of methylated homoionic bentonite. *Geoderma* 21:161—173.
- [15] Harward, M. E. & Coleman, N. T., 1954: Some properties of H- and Al-clays and exchange resins. *Soil Sci.*, 78:181—188.
- [16] Kelley, W. P., Jenny, H. & Brown, S. M., 1936: Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure. *Soil Sci.*, 41:259—274.
- [17] Laverdière, M. R. & Weaver, R. M., 1977: Charge characteristics of Spodic Horizons. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41:505—510.
- [18] Marshall, C. E. & Bergman, W. E., 1941: The electrochemical properties of mineral membranes. 1. The estimation of potassium activities. *J. Amer. Chem. Soc.*, 63:1911—1916.
- [19] Marshall, C. E. & Krinbill, C. A., 1942: The clay as colloidal electrolytes. *J. Phys. Chem.*, 46: 1077—1090.
- [20] Marshall, C. E., 1949: The colloid chemistry of the silicate minerals. 107—118. Academic press, New York.
- [21] Marshall, C. E., 1950: The electrochemistry of the clay minerals in relation to pedology. *Trans, 4th Inter. Cong. Soil Sci.*, 1:71—82.
- [22] Marshall, C. E., 1964: The physical chemistry and mineralogy of soils. V.1. Soil materials. 227. John Wiley & Sons, New York.
- [23] Mitra, R. P., 1936: On the nature of the reactions responsible for soil acidity. Part. 5. Titration curves of clay acids. *Indian J. Agri. Sci.*, 6:555—558.
- [24] Mitra, R. P. & Sawhney, B. L., 1953: Some aspects of the reaction between neutral salts and montmorillonitic clays. *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 1:71—81.
- [25] Mukherjee, J. N. & Sen, H. K., 1931: On the nature of the reactions responsible for soil acidity. 1. On the titration curve of acid clay. *Indian J. Agric. Sci.*, 1:189—191.
- [26] Mukherjee, J. N. & Mitra, R. P., 1942: On the nature of reactions responsible for soil acidity. 9. The acid character of hydrogen clay. *Indian J. Agric. Sci.*, 12:433—473.
- [27] Mukherjee, J. N., Mitra, R. P. & Bagchi, S. N., 1951: The electrochemical character of H-clays

- in relation to their mineralogical compositions. *Indian Soc. Soil Sci., Bulletin* 6:1—18.
- [28] Mukherjee, S., 1937: The electrochemical properties of palmitic acid hydrosols. *J. Indian Chem. Soc.*, 14:17—36.
- [29] Mukherjee, S. & Datta, N. P., 1939: Electrochemical properties of stearic acid hydrosol. Part. 1. *J. Indian Chem. Soc.*, 16:563—572.
- [30] Philip, F. L., 1955: The role of Al in the titration of bentonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19:135—139.
- [31] Puri, A. & Asghar, A., 1938: Titration curves and dissociation constants of soil acidoids. *Soil Sci.*, 45:359—367.
- [32] Rich, C. I., 1970: Conductometric and potentiometric titration of exchangeable aluminum. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34:31—38.
- [33] Richardson, J. L. & Riecken, F. F., 1977: Differences in exchangeable aluminum and soil acidity in Loess Soils of Iowa. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41:588—593.
- [34] Roy, B. B. & Das, S. C., 1950: Electrochemical properties of hydrogen clays from typical Indian soils. *Trans, 4th Inter. Cong. Soil Sci.*, 3:81—83.
- [35] Roy, B. B. & Das, S. C., 1953: Electrochemical properties of H-clay from several Indian soils in relation to their mineralogical makers. *Soil Sci.*, 76:97—105.
- [36] Russell, E. W., 1973: *Soil conditions and plant growth*. 10th Ed. 105—108. Longmans London.
- [37] Spurway, C. H., 1922: Studies on active bases and excess acids in mineral soils. *Mich. Tec. Bulletin* No. 57.
- [38] Келер, Э. К. и Леонов, А. И., 1953: О певедение каолина при нагревании. *Успех-хногии*. 22; 334—354.
- [39] Чернов, В. А., 1947: О природа почвенной кислотности. *Изд. АН СССР*.
- [40] Шаврычин, П. И., 1934: К вопросу о деградации и реградации серых лесных почв. *Труды почвенного института и. м. В. В. Докучаева*. X. вы. 3. стр. 47—80.

## PRELIMINARY STUDY ON THE POTENTIOMETRIC TITRATION CURVES OF SOIL COLLOIDS

Jiang Jian-min and Hseung Yi

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

### Summary

The present article deals with the potentiometric titration curves, differential thermal curves of acid leached soil colloids from black soil, yellow cultivated loessial soil and red earth, and from clay minerals including bentonite, illite and kaolinite.

The magnitude of buffer capacity is affected by the structural types of clay minerals in the order of montmorillonite > illite > kaolinite.

The buffer capacity of different soil colloids varies with the types of soil in the order of black soil > clayey light colored meadow soil > yellow cultivated loessial soil > red earth, the sequence seems to be related to the composition of clay minerals.