

# 土壤酸度的本質

B. A. 契爾諾夫著

科學出版社

# 土壤酸度的本質

B. A. 契爾諾夫著  
于 天 仁 譯

科 學 出 版 社

1957年8月

В. А. Чернов  
О ПРИРОДЕ ПОЧВЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ  
Изд. АН СССР, 1947

內 容 提 要

本書總結了各國有關土壤酸度方面的已有研究成果，應用獨創的方法，從鋁鹽的水解，土壤對正離子的吸附作用，自然土壤的酸度，土壤的滴定曲線等方面，對土壤酸度的本質進行了全面的研究，因此而得到結論說，土壤的酸度主要是由於吸附性鋁離子所引起；作者並根據所得的實驗結果，提出了酸性土壤中施用石灰的理論基礎，本書曾獲得斯大林二等獎金。

土 壤 酸 度 的 本 質

原著者 B. A. 契 爾 諾 夫

翻譯者 于 天 仁

出版者 科 學 出 版 社

北京朝陽門大街 117 號

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

印刷者 上 海 大 眾 文 化 印 刷 廠

總經售 新 華 書 店

1957 年 8 月 第 一 版

書號：0852 印張：5 7/8

1957 年 8 月 第一次印刷

開本：850×1168 1/32

(滬) 0001-2,871

字數：139,000

定價：(10) 1.10 元

## 編 者 序

在蘇聯，自從 10—15 年前出現了關於土壤物理化學問題的大規模的總結以後（參考 К. К. Гедройц 的經典著作，И. Н. Антипов-Каратаев、А. И. Рабинерсон 等人的關於土壤膠體的綜合性著作），在我國的很多土壤物理化學研究室中開始了積累新的事實，新的實驗材料的時期。在偉大的衛國戰爭以前，很多為現代的物理化學理論和新的方法所武裝的新生力量，已參與這方面的工作。由於很多專門的學者被吸引到這方面來，這就使得在這些研究的進程中，可能分頭地來研究土壤物理化學，並深入地探討各個問題。在土壤物理化學家中，形成了各種全面地研究例如有機質、土壤的有機無機化合物，土壤膠體（其化學組成，礦物組成；膠體性質），廣義的土壤吸收能力，土壤溶液，土壤酸度等等的獨立學派，同時也研究出了新的更現代化的研究方法。現在到了批判地分析並重新總結文獻資料和近 10—15 年來所獲得的廣泛實驗材料的時期。土壤研究所正在通過對重大的土壤物理化學問題的實驗研究和編著專門題目的專著叢書的方式，來有計劃地完成這個艱巨而重要的任務。“土壤的田間和實驗室研究指南”已經提請讀者注意關於土壤膠體，關於土壤的吸收性能等專著的出版。

這部 В. А. Чернов 的關於土壤酸度本質的著作，是屬於上述的土壤物理化學問題的專著叢書。這個專著是作者及其同事的多年實驗研究結果的批判總結，並同時對廣泛的文獻資料也進行了分析。

在我們看來，В. А. Чернов 能够按照新的觀點提出關於土壤酸度的原因問題，建立了創造性的方法並較過去更完善地來解

決這個問題。並且他肯定地證明，在灰化土和紅壤類土壤的代換性正離子組成中，鋁離子應該而事實上確也起着巨大的作用。最後，作者根據所得到的新的理論上的結論，得以證明現有的根據所謂土壤的水解性酸的測定來計算實際石灰施用量的方法的缺點。

編者認為，В. А. Чернов的專著在現代土壤學的理論基礎的進展史中，是一個重要的里程碑。

Л. И. Прасолов 院士

И. Н. Антипов-Каратаев 教授

## 作 者 序

酸性土壤在自然界分佈很廣。根據 Л. И. Прасолов 院士的估計,蘇聯有 50% 以上的地區為酸性灰化土所佔據。第二類酸性土壤——紅壤,雖然在蘇聯佔據比較不大的地區,但是由於在紅壤上能栽培極重要的技術及果樹作物(茶樹、柑橘、葡萄、桐等等),所以它是極有價值的。紅壤和灰化土在世界上的很多其他國家,也有着廣泛的分佈;根據 Л. И. Прасолов 的意見,在某些國家中,這類土壤甚至是主要的土壤。

因此,在蘇聯和其他國家中,一些與農業有關的各科專家——農學家,農業化學家,土壤學家——都有興趣來研究像酸度這樣的土壤性質是可以理解的。但是,儘管有着關於這個問題的大量工作,到目前為止,關於土壤酸度本質的問題,仍在很多方面是在爭論中的。而一些在實踐上重要的問題,如土壤的施用石灰及施用磷灰土,可溶性無機磷肥的施用等等,都與土壤酸度的問題有關。

考慮到這個問題的理論上和實際上的極端重要性,我們在數年的時期中,在蘇聯科學院土壤研究所的物理化學及膠體化學研究室中,進行了關於土壤酸度本質的研究工作,而把我們的任務僅限於主要是土壤代換性酸的原因的研究;關於紅壤和灰化土的生成問題,已在 А. А. Роде 的著作中有相當程度的闡明,因此我們沒有涉及。在研究過程中,發生了各種實驗上的問題,需要首先擬定溶液的專門(物理化學的)分析方法( $H^+$  和  $Al^{+++}$  離子的分析等),進行關於土壤對氫離子和鋁離子的吸收作用的比較試驗,天然土壤樣品的研究,以及一些有助於揭示土壤酸度的主要原因的其他試驗。可以認為,文獻資料和實驗材料的總和,使能够充

分肯定地確定了灰化土和紅壤類土壤的所謂代換性酸的原因，並因而得出各方面的理論上和實際上的結論。

作者希望，我們的研究結果能夠有助於土壤學的理論問題的發展，因此也有助於農業實踐。

作者認為應該對蘇聯科學院土壤研究所的土壤物理化學及膠體化學研究室主任 И. Н. Антипов-Каратаев 教授和 А. А. Роде 教授及 Б. П. Никольский 教授，表示誠懇的謝意，他們提出過寶貴的意見。

# 目 錄

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 編者序.....                                                                                            | 1  |
| 作者序.....                                                                                            | 1  |
| 第一章 關於土壤酸度本質的現有觀念.....                                                                              | 1  |
| 1. 用土壤中吸附性狀態氫離子的存在解釋代換性酸的學說.....                                                                    | 4  |
| (1) 土壤酸度的發生 .....                                                                                   | 4  |
| (2) 土壤的電滲析 .....                                                                                    | 5  |
| (3) Wiegner 懸液效應 .....                                                                              | 6  |
| (4) 土壤對蔗糖的轉化及醚的水解 .....                                                                             | 9  |
| (5) K. K. Гельгольц 的生理試驗 .....                                                                     | 9  |
| (6) 土壤對氫離子的吸附能力與對其他正離子的吸附能力的比較 .....                                                                | 10 |
| 2. 用土壤中吸附性狀態鋁離子的存在解釋代換性酸的學說.....                                                                    | 12 |
| 3. 用土壤中代換性氫離子和鋁離子的同時存在解釋土壤代換性酸的學說.....                                                              | 14 |
| 第二章 溶液中酸和各種狀態鋁的測定方法.....                                                                            | 20 |
| 1. 酸和鋁在溶液中同時存在時的定量測定法.....                                                                          | 20 |
| 2. 酸在有鋁鹽存在時的測定.....                                                                                 | 23 |
| 3. 鋁在酸存在時的測定.....                                                                                   | 27 |
| 4. 溶液中鋁絡離子的鹽基度的容量測定法.....                                                                           | 31 |
| (1) 溶液中鋁的總含量的測定 .....                                                                               | 32 |
| (2) 與鋁相結合的氫氧根 ( $\text{OH}^-$ ) 的測定 .....                                                           | 34 |
| 第三章 鋁鹽的水解及水溶液中鋁的離子狀態.....                                                                           | 35 |
| 1. $\text{AlCl}_3$ , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液的水解與其濃度的關係 ..... | 35 |
| 2. 中性鹽對鋁鹽水解的改變的影響.....                                                                              | 46 |

3. 鋁的狀態的改變與溶液中氫離子濃度的關係.....49
4.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  與 KOH 溶液相作用時鹽基性鹽沉澱的成分及其形成所需的時間與  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  原始濃度的關係 .....53
5. 羥基硫酸鋁鹽基性鹽的溶解度積的計算.....62
6. 含水氧化鋁與酸的作用.....66

#### 第四章 土壤對氫離子、鋁離子及某些其他多價正離子的

吸附作用.....70

1. 文獻述評.....70
2. 從固定鈣鹽濃度和不同 HCl 或  $\text{AlCl}_3$  濃度的溶液中對鈣的吸收.....76
3. 土壤及其成分從含有 HCl,  $\text{AlCl}_3$  及  $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{HCl})$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液中在溶液離子強度固定時對鈣離子的吸附作用.....88
4. 灰壤和強度灰化土各發生土層對不同鹽基度的鋁離子的吸附作用.....92
5. 土壤對鋁的鹽基性絡離子的吸收及其被中性鹽的正離子的反代換.....95
6. 酸和鋁鹽溶液對黑土中鈣離子的代換.....97

#### 第五章 天然灰化土、紅壤及電滲析或用酸淋洗而人為

製得的不飽和土壤的酸度..... 106

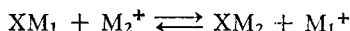
1. 研究所用土壤的性質..... 106
2. 灰化土和紅壤各發生土層標本中酸度狀態的測定..... 110
3. 改變代換劑的濃度和稀釋度時各種土壤中的鋁離子被溶液的代換作用..... 118
  - (1) 吸附性正離子的解吸作用與代換劑溶液稀釋程度的關係的試驗 ... 122
  - (2) 各種土壤標本中的鋁離子的代出作用與氯化鉀溶液濃度的關係 ... 124
4. 關於紅壤和灰化土中存在有氫氧化鋁和鹽基性鋁鹽問題..... 128
  - (1) 土壤與酸的作用 ..... 128
  - (2) 土壤與氟化物溶液的作用 ..... 129
5. 土壤酸度的來源..... 132

---

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| 第六章 土壤和粘土懸液的鹼滴定曲線及土壤的石灰需<br>要量測定原理.....              | 138 |
| 1. 各種酸的酸鹼平衡.....                                     | 138 |
| (1) 可溶性酸和鹽的酸鹼平衡 .....                                | 138 |
| (2) 可溶性酸及其難溶性鹽的酸鹼平衡 .....                            | 140 |
| (3) 難溶性酸與可溶性鹼的酸鹼平衡 .....                             | 142 |
| 2. 土壤和粘土懸液的酸鹼平衡 (文獻材料上關於土壤和粘土懸<br>液的電位和電導滴定曲線) ..... | 144 |
| 3. 土壤懸液用鹼滴定的實驗材料和關於土壤酸度本質的問題.....                    | 149 |
| 第七章 實驗結果的討論和結論.....                                  | 159 |
| 1. 實驗結果的討論.....                                      | 159 |
| 2. 結論.....                                           | 163 |
| 譯後記.....                                             | 166 |
| 參考文獻.....                                            | 167 |

## 第一章 關於土壤酸度本質的現有觀念

土壤膠體的極重要性質之一，是其反應能力，尤其是與週圍溶液交換正離子的性質。如果使含有吸收性正離子  $M_1$  的土壤與含有正離子  $M_2$  的中性鹽溶液相作用，則正離子  $M_2$  從溶液中被土壤吸附，而當量的正離子  $M_1$  從土壤固相轉移到溶液中。如果參與代換反應的兩種正離子都是一價的，則代換反應可以用下式表示：



式中 X 為帶負電的土壤膠粒； $M_1$  及  $M_2$  為被吸附的正離子； $M_1^+$  及  $M_2^+$  為溶液中的正離子。

在 К. К. Гедройц<sup>[24]</sup>，Д. Н. Прянишников<sup>[74]</sup>，И. Н. Антипов-Каратаев 及 А. И. Рабинерсон<sup>[3]</sup>，G. Wiegner 及其他作者<sup>[3, 18, 24, 74, 77]</sup> 的著作中，對於正離子代換作用及代換反應規律等學說，曾進行過詳細的研究。

對於代換反應的主要觀點及規律，可以簡單的歸納如下：

1. 土壤的任一種吸收性正離子，都可以用相應的溶液處理的辦法，而被任何另一種正離子所代換；
2. 土壤固相與溶液間的正離子代換反應，可以迅速地達到平衡（1—2 分鐘）；
3. 溶液中正離子對土壤中吸收性正離子的代換作用，以當量進行；
4. 隨着溶液濃度或土壤用量的增加，溶液中正離子的吸收作用或土壤固相的吸收性正離子的代出作用也隨之增加；

5. 在其他條件相同時,土壤對正離子的吸收能力隨着下列原因而增加: 1. 正離子原子量的增加 (K. K. Гедройц); 2. 正離子真實體積的增大 (G. Wiegner) 或正離子半徑的增大 (A. E. Ферсман)<sup>[97]</sup>; 3. 正離子原子價的增加 (K. K. Гедройц)。

這些原理對於土壤吸收性正離子組成中的鹼金屬和鹼土金屬離子 ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) 是正確的。氫離子佔有特殊的地位, 因為雖然它也是一價的正離子, 但是根據代換力來說, 則不但超過一價的鹼金屬離子, 而且也超過二價的鹼土金屬離子。必須指出, 氫離子與金屬離子的代換反應, 同時也伴隨着酸與土壤固相之間的化學反應, 因此在溶液中出現了  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  和其他一些正離子, 這些正離子當用中性鹽處理土壤時, 並不轉入溶液中。Schachtschabel<sup>[205]</sup> 在研究各種礦物及腐植酸對  $\text{Ca}^{++}$  和  $\text{NH}_4^+$  離子的吸附作用時發現, 當用含有相同濃度的鈣鹽和銨鹽的溶液淋洗腐植酸時, 它所吸收的鈣離子量, 為銨離子的十倍。對於雲母, 則得到了恰恰相反的結果, 即吸收的銨離子量, 為鈣離子的十倍。

對於其他對象 (蒙脫土、高陵土、人造沸石), 這些離子的吸收值相近, 但正長石是例外, 它接近於雲母, 從溶液中主要吸收銨離子。S. Hendriks 及 L. Alexander 重覆了 Schachtschabel 的蒙脫土和雲母類礦物對  $\text{Ca}^{++}$  和  $\text{NH}_4^+$  離子的吸收作用的試驗, 他們對蒙脫土也得到了同樣的結果。但是雲母類礦物不像 Schachtschabel 所觀察到的那樣, 具有那麼顯著的對銨離子超過鈣離子的選擇吸附能力。根據他們的材料, 當他們研究  $\text{H}^+$  和  $\text{Ce}^{+++}$  離子 (一組試驗) 或  $\text{H}^+$  和  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{HN}_3^+$  (氮苯烷) 離子 (第二組試驗) 的吸收作用時, 這些礦物的特點較明顯地出現。雲母類礦物主要吸收氫離子, 而蒙脫土則主要吸收氮苯烷或銨離子。

C. C. Ярусов<sup>[105, 106]</sup> 發現, 土壤的礦質部分及粘土礦物吸附的  $\text{Mg}^{++}$  離子較  $\text{Ca}^{++}$  離子為多, 而有機質則主要吸收  $\text{Ca}^{++}$  離子。

在 C. C. Ярысов 的試驗中,各種標本對  $\text{Ca}^{++}$  和  $\text{NH}_4^+$  離子的選擇能力不像 Schachtschabel 的試驗中那麼明顯,但也證實了 Schachtschabel 的主要觀念,即每種標本對於正離子的吸附作用,具有其特有的性質。

L. Stainkoff<sup>[207]</sup> 發現,土壤所吸收的  $\text{Ca}^{++}$  和  $\text{Mg}^{++}$  量的比例,決定於溶液的 pH 值,即隨着 pH 的增加,所吸收的  $\text{Mg}^{++}$  在所吸收的  $\text{Ca}^{++}$  及  $\text{Mg}^{++}$  總量中的百分數也增加。

P. Schachtschabel, S. Hendriks, L. Alexander 及 C. C. Ярысов 的工作,具有極為重大的意義。它們顯示,土壤的吸附能力不僅像目前所通常認為的那樣,決定於正離子的大小及其原子價,而且也決定於吸收劑及正離子的特有性質。

當中性鹽溶液與大多數土壤相作用時,平衡溶液中的氫離子濃度與原始溶液比較起來,並沒有改變。紅壤,灰化土或任何用酸處理(以除去吸收性正離子)後的土壤,則使中性鹽溶液的反應相當地向酸性方面改變。在這種情況下,從溶液中所吸收的正離子量,超過從土壤固相轉到溶液中的金屬離子量。

這種反應的過程,是過去很多討論的對象,而且繼續爭論到現在。爲了企圖解釋土壤代換性酸的本質,曾建議了兩種學說。其中第一種學說用土壤膠粒表面上氫離子的存在來解釋酸度(“代換性氫學說”),第二個學說則認為是鋁離子(“代換性鋁學說”)。

按照第一個學說,當土壤與中性鹽溶液相作用時,溶液中的正離子爲土壤所吸收,而有當量的氫離子代換到溶液中。由於溶液中的金屬離子與土壤固相的氫離子的代換反應,在平衡溶液中形成了游離酸。而對鹽類溶液中鋁的出現,則用所形成的游離酸與土壤礦質部分的次生化學反應來解釋。

根據第二個學說,酸性土壤中以吸附性狀態存在的鋁離子與溶液中的正離子,進行直接代換反應。由於代換反應的結果,溶液中形成鋁鹽,鋁鹽水解後,使平衡溶液的反應與原來溶液比較起

來,變向酸性方面。

還有第三種學說,則認為在吸附狀態中同時有氫和鋁離子存在。

現在就來研究一下這些學說。

## 1. 用土壤中吸附性狀態氫離子的存在 解釋代換性酸的學說

贊成這個學說的學者,列舉下述材料為其學說辯護。

- (1) 土壤酸度的發生特點。
- (2) 土壤電滲析時所發生的現象。
- (3) Wiegner 效應的存在。
- (4) 土壤所引起的蔗糖轉化及醚水解現象。
- (5) К. К. Гедройц 的生理試驗結果。
- (6) 氫離子與土壤吸收複合體中其他吸收性正離子比較起來,具有較高的吸附性 (адсорбируемость)。

### (1) 土壤酸度的發生

К. К. Гедройц 在其著作 [25, 26, 28, 31] 中已極清楚地敘述了退化過程和酸性土壤的形成。為了形成酸性土壤,必須是以雨水狀態進入土壤中的水分量,大於土表蒸發及植物蒸騰等所消耗的水分量;換句話說:土壤應該遭受透過其中的雨水的淋洗作用。在這種情況下,應該從土壤中首先淋洗去易溶性的鹽類,然後是難溶性的鹽類。在鹽類 (其中也包括碳酸鈣) 去除以後,即形成了土壤的吸收性正離子被土壤溶液中 (在這種土壤溶液中,除氫離子以外,幾乎不含其他正離子) 的氫離子所代換的必要條件。由於金屬離子被氫離子代換作用的結果,就形成了鹽基不飽和的土壤。事實上,酸性土壤 (灰化土及紅壤) 是形成於降雨量多的地區。

但是,如 К. К. Гедройц 在其以後的一個著作 [24] 中所指出

的,他們進行的工作總和,也並不能得出直接的證據說,土壤酸度正是由氫離子,而不是由鋁離子所引起。而在現在,如 K. K. Гедройц 所敘述的那樣,這類的證據是有的,這些證據是用三種獨立的方法所得到:

1. 用電滲析的方法,從土壤中除去吸收性鹽基;
2. 土壤懸液中 Wiegner 效應的存在及氫離子的接觸性能;
3. K. K. Гедройц 的生理試驗。

下面就轉而考察這些為代換性氫學說辯護的理由。

## (2) 土壤的電滲析

我們從膠體化學著作,特別是 R. Bradfield 的著作<sup>[125]</sup> 中知道,在電滲析的過程中,從土壤中不僅除去了真正可溶性的電解質,而且也除去了土壤的吸收性正離子,此時它們被氫離子所代替。在這種過程中,正離子向負極部分移動,而負離子則向正極部分移動。在電滲析時負極部分變成鹼性反應,而正極部分變成酸性反應。在電滲析時,吸收性正離子移向負極部分,可以加以定量測定;在測定時,通常沒有鋁存在。B. D. Wilson<sup>[221]</sup> 在研究吸收性正離子向負極移動的速度時,發現  $\text{Ca}^{++}$  離子具有最大的速度,  $\text{Mg}^{++}$  離子的速度較小,  $\text{Al}^{+++}$  離子的速度極小。

Wilson 在其第二個著作<sup>[222]</sup> 中,用醋酸鉀、醋酸鎂、醋酸鈣或醋酸鋁所處理過的同一種土壤進行了電滲析。此時觀察到  $\text{K}^{+}$  和  $\text{Ca}^{++}$  離子迅速的跑出,  $\text{Mg}^{++}$  則較慢跑出而  $\text{Al}^{+++}$  則只有極少量跑出。在第二個試驗中,已為  $\text{Ca}^{++}$  離子所飽和的土壤,用醋酸鉀,醋酸鎂或醋酸鋁溶液處理,並計算為上述溶液所代換出的鈣量。將所得到的三種土壤樣品,進行電滲析。試驗顯示,移向負極的鉀量,與土壤用醋酸鉀處理時所代換出的鈣量相當。鋁離子幾乎不移向負極,而鎂離子所移向負極的量,約為用醋酸鎂處理時所代換出的鈣量的 50%。這些材料使作者懷疑當用醋酸鋁溶液處

理土壤時，是否有鋁的吸附作用的發生，因為很可能，此時鈣離子不是被鋁離子，而是被氫離子所代換。

上述材料的總和也使一些其他學者認為，電滲析過的土壤是為氫離子所飽和的土壤。

必須指出，在研究電滲析時，過程本身是在很短的時間內進行的；在某些例外情形中，只有 C. O. Rost 的著作<sup>[203]</sup> 值得注意。

Rost 用一種土壤懸液進行電滲析十四天，每天測定正極的可滴定酸，負極的可滴定鹼及負極部分的 pH 值。有趣的是，既使經過十四晝夜，負極還具有鹼性反應（pH 值為 9.2）。

我們從 S. Mattson 的關於用電滲析法所得的吸收性正離子向負極跑出的動力學的著作<sup>[177, 180]</sup> 中知道，吸收性正離子  $\text{Ca}^{++}$ ， $\text{K}^{+}$  及  $\text{Na}^{+}$  的放出速度（скорость удаления）隨時間而漸減，但  $\text{Mg}^{++}$ ， $\text{Al}^{+++}$  及  $\text{Fe}^{+++}$  則隨時間而漸增。負極中的鹼性反應是鋁離子轉向或移向負極的阻礙，因此鋁離子在其跑向負極時，在負極與土壤懸液之間的隔膜上以氫氧化鋁的狀態沉澱。

因此，負極中沒有鋁的存在，並不證明酸性土壤不含有吸附性狀態的鋁離子。如上所述，在正極部分總是變成酸性反應，這對於鋁離子的移動並不能成為阻礙。實際上，Mattson 在其第二個著作中，在改變電流的方向時，觀察到鋁向負極部分跑出的急劇增加。必須指出，在其他的著作中也有材料說明， $\text{Al}^{+++}$ ， $\text{Fe}^{+++}$  及其他一些正離子，在負極與內室之間的膜上發生沉澱，因此不能滲透到負極部分。所以很明顯，在土壤電滲析時，鋁從土壤懸液移向負極部分，但是在達到隔膜細孔的鹼性環境時，就以氫氧化物的狀態沉澱。因此，在通常的短時間電滲析時，負極中沒有鋁的存在，還不能作為證據說，電滲析過的土壤不含有吸附性狀態的鋁離子。

### (3) Wiegner 懸液效應

大家知道，在 1913 年，在土壤學研究中引用了氫離子濃度的

電位測定方法。在這以後不久,就發現了所謂懸液效應,即土壤懸液的 pH 值與其超濾液比較起來並不相同。G. Wiegner 與其學生<sup>[18,219,220]</sup>用極不相同的物體的懸液進行了大量試驗;所有這些試驗都證實了這種效應的存在。在某些物質(氫質人造沸石,氫質粘土,軟脂酸,раффо-сера,  $\text{CaHPO}_4$ , 灰壤  $A_2$  層,棕壤,帶正電的氫氧化鐵溶膠)的懸液中,其氫離子的濃度大於分散介質中氫離子的濃度(正效應或酸性效應)。對於這類物質,隨着懸液濃度的增加,其中的氫離子濃度也升高。而相反,在另一些物質(Ca 質人造沸石,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 酪素,帶負電的含水氧化鐵和氧化鋁溶膠,石灰性土壤)的懸液中,氫離子的濃度低於其超濾液中的氫離子濃度(負效應或鹼性效應)。對於這類物質,隨着懸液濃度的增加,氫離子的濃度減少,而  $\text{OH}^-$  離子的濃度增加。

根據 G. Wiegner 及 H. Pallmann 的意見<sup>[220]</sup>,懸液效應是由於雙電層的外層中氫離子(對引起酸性效應的物質)或  $\text{OH}^-$  離子(對引起鹼性效應的物質)的存在所引起,而對於可逆的氫電極,  $\text{H}^+$  離子和  $\text{OH}^-$  離子是決定電位的離子。

Б. П. Никольский 在其著作<sup>[66]</sup>中,根據 Donnan 薄膜平衡的理論,給懸液效應賦予了熱力學的根據。根據這種觀念,所有分散相帶負電的懸液,應該引起酸性效應,而分散相帶正電的懸液,應該引起鹼性效應。

Никольский 認為 Wiegner 和 Pallmann 用氫氧化鐵和氫氧化鋁溶膠所得到的與薄膜平衡理論相矛盾的結果是錯誤的,不符合熱力學的基本要求。而實際上,П. С. Васильев, Т. В. Гатовская 及 А. И. Рабинович 在其著作<sup>[17,20]</sup>中,用帶正電的含水氧化鐵溶膠及用帶負電的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  及  $\text{V}_2\text{O}_5$  膠體溶膠,得到了符合薄膜平衡理論的結果,即用氫氧化鐵溶膠時觀察到了鹼性懸液效應,而用後三種溶膠時發現了酸性懸液效應。在 Т. К. Bolam 的著作<sup>[121]</sup>中,有將 Donnan 薄膜平衡理論應用於離子在