

## 土壌のイオン交換反応(3)

|       |  |
|-------|--|
| 誌名    | 日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan |
| ISSN  | 00290610   |
| 著者    | 和田, 信一郎  |
| 巻/号   | 59巻5号  |
| 掲載ページ | p. 521-524   |
| 発行年月  | 1988年10月   |

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



---

 解 説
 

---

## 土 壌 の イ オン 交 換 反 応

## (3) イオン交換の物理化学

 和 田 信 一 郎\*
 

---

キーワード イオン交換, イオン交換平衡, 平衡定数, 活量係数

## 1. 水溶液中のイオン平衡

酢酸水溶液を水酸化ナトリウムで部分的に中和するとき, それぞれの溶液の濃度と体積がわかっているれば結果として生ずる溶液の pH をはじめ酢酸および酢酸イオンの濃度を計算することができる. このとき中心的な役割をするのは次のような酢酸の解離平衡



とこの反応の平衡定数  $K_a$  である.  $K_a$  は溶液中の溶質の活量によって

$$K_a = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (2)$$

と表わされる. 希薄水溶液中では溶質の活量は濃度に正比例するので (2) 式の分子と分母の各項はそれぞれの濃度で置き換えることができる. そこで,  $K_a$  の値が与えられれば (2) 式と溶質の保存則および電気的中性条件を表わす式を連立させて解くことにより, 平衡状態での各イオンの濃度を求めることができる.

溶液の濃度が高くなるとイオンの濃度と活量との正比例関係は失われるので, 活量を計算するには濃度に活量係数を乗じなければならない.  $i$  イオンの活量係数  $\gamma_i$  は溶液のイオン強度  $I$  ( $I = 1/2 \sum c_j z_j^2$ ,  $c$  はイオン濃度で  $z$  はその価数, 和は溶液中のすべてのイオンについてとる) が与えられれば次式によって比較的精度よく与えられる<sup>1)</sup>.

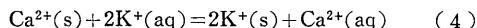
$$-\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + 0.3 I \quad (3)$$

ここで  $A$  は定数であり, 濃度を容量モル濃度で表わしたとき 25°C において 0.5108 の値をとる. 計算したいのは

各イオンの濃度であるのにその計算の過程で活量係数を求めるのにイオン濃度を必要とするというのは奇妙であるが, コンピュータを使って次々と近似計算をすれば実用的に問題のない精度で平衡状態のイオン組成を求めることができる.

## 2. 土壌のイオン交換平衡

前節で述べたような計算は土壌のイオン交換平衡の場合にも可能だろうか. たとえばカルシウムイオンで飽和された風乾土に塩化カリウム水溶液を添加すると



というイオン交換反応が起こる. ここで  $\text{s}$  は土壌に吸着されていることを示し,  $\text{aq}$  は水溶液に溶存していることを示す. もし土壌の量, 陽イオン交換容量 (CEC) および添加される塩化カリウム水溶液の濃度と体積が与えられれば, 添加後の平衡状態における土壌および平衡溶液のイオン組成を予測できるだろうか.

(2) 式にならって反応 (4) の平衡定数を書くと次のようになる.

$$K_{\text{ex}} = \frac{(\text{K}^+)_{\text{s}}^2 (\text{Ca}^{2+})_{\text{aq}}}{(\text{Ca}^{2+})_{\text{s}} (\text{K}^+)_{\text{aq}}^2} \quad (5)$$

上に述べた予測のための計算を行うにはまず交換平衡定数  $K_{\text{ex}}$  の値が与えられていなければならない. 次に吸着されたイオンの活量を知ることが必要である. 平衡溶液中でのイオンの濃度と活量を関係づけるためには (3) 式を利用できる. しかし吸着されているイオンについては (3) 式に相当する便利な式は知られていない. そこで, 溶液中のイオンの活量とその濃度で近似できるように吸着されたイオンの活量はその単位質量の土壌当たりの吸着量 (たとえば meq/100 g や mmol/100 g) で近似する試みがなされてきた<sup>2)</sup>. ところがこの考え方に従って (5) 式の右辺の値を計算するとその値は土壌の吸着イオン組成の変化とともに, ときには何桁にもわ

---

 Shin-Ichiro WADA: Ion Exchange in Soils. (3) Physical Chemistry of Ion Exchange

 \*九州大学農学部農芸化学科 (812 福岡市東区箱崎 6-10-1) 昭和 63 年 5 月 28 日受理  
 日本土壤肥科学雑誌 第 59 巻 第 5 号 p. 521~524 (1988)

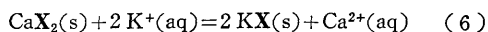
たって変化する。これでは平衡定数の値を求めることはおろか平衡イオン組成の計算などはできそうにない。

しかし実は、そのような計算を可能にする化学熱力学的な方法がすでに 1950 年代に開発されている<sup>3~5)</sup>。ただし、その方法を利用するためにはイオン交換反応をもつと巨視的な立場からとらえ直さなくてはならない。

### 3. 巨視的にみたイオン交換反応

われわれはカルシウムやカリウムの可溶性塩類は水溶液中では電離して正負の電荷をもつ水和イオンとして存在することを知っている。そして土壤に吸着されたイオンも、とくにイオン交換体が層状ケイ酸塩鉱物である場合には、その多くが水和イオンとして交換体表面近傍に拡散層を形成して存在することも知っている。イオン交換反応の(4)式のような表現は、このような知識に基づいてなされている。

一方、イオンと交換体骨格との相互作用がどんなものであれ、巨視的には交換体骨格と吸着された交換性イオンをひとまとめにしたものは電氣的に中性でなければならない。いま、陽イオン交換体の1当量の負電荷を担う部分を  $X^{-1}$  と書くことにして(4)式と同じ交換反応を表わすと



となる。そしてこの反応の平衡定数は

$$K_{ex} = \frac{(KX)^2(Ca^{2+})}{(CaX_2)(K^+)^2} \quad (7)$$

となる。ここで  $CaX_2$  や  $KX$  は交換性陽イオンと交換体骨格をひとまとめにした仮想的な分子のようなものであり、( ) はその活量である。このような取扱いにおいては、交換体相は  $CaX_2$  と  $KX$  の2成分からなる固溶体とみなされていることになる。そしてこのことよって交換性イオンの単独の活量を問題にする必要がなくなってくる。

このことはたいした意味をもたず(4)式も(6)式も同じようなものにみえるかもしれない。確かに同じ反応を表わしてはいるのだがその後の展開は大きく違ってくる。われわれは交換体相の成分の活量が交換体相の組成変化とともにどのように変化するかを実験的に知らなければならない。その実験は、目的の成分の量を増減することによりイオン交換反応系の状態がどのように変化するかを調べるものである。したがって交換性イオンに注目し、交換性イオンの活量変化を測定するためにはそのイオンの量だけを単独に変化させねばならない。これは不可能である。系のある交換性イオンの量を増加させるためにはそれと反対符号の電荷をもつ交換体骨格と

もに加えるか、もう一方の交換性イオンと交換させるしかない。系の電氣的中性を保ちながら特定の交換性イオンの量だけを変化させ、他の成分の量に一切の変化を与えないということは不可能である。

一方、交換性イオンと交換体骨格をひとまとめにした  $CaX_2$  や  $KX$  に注目すると、イオン交換反応系においてこれらの量を単独に変化させることは可能である。たとえば  $KX$  の量を増加させるにはカリウム飽和された交換体を適当な量添加すればよい。このように、イオンと交換体骨格をひとまとめにしたある存在を考え、その中身には立ち入らないという立場をとることにより交換体相の成分の活量を実験によって決定することができるようになる。

### 4. 交換体相成分の活量係数と反応の平衡定数

一般に溶液の成分の活量はその成分の濃度を表わすパラメータと活量係数の積として表わす。濃度を表わすパラメータは何でもよいのだが、ここでは固溶体としての交換体相中の  $CaX_2$  と  $KX$  の濃度を表わすためにそれぞれのモル分率を採用することにする。これらはそれぞれ吸着されているカルシウムイオンとカリウムイオンのモル分率に数値的に等しい。活量係数とモル分率をそれぞれ記号  $f$  と  $N$  で表わすことにすれば

$$(CaX_2) = f_{Ca}N_{Ca}, \quad (KX) = f_KN_K \quad (8)$$

となる。ここで  $f_{Ca}$  は  $CaX_2$  の活量係数の添字を略記したものであり、決して交換性カルシウムイオンの活量係数ではない。(7)式と(8)式から、平衡定数は

$$K_{ex} = \frac{f_K^2}{f_{Ca}} \cdot \frac{N_K^2(Ca^{2+})}{N_{Ca}(K^+)^2} \quad (9)$$

と表わされる。(9)式右辺の活量係数商を分離した残りの部分は選択係数  $K_V$  とよばれる。つまり

$$K_V = \frac{N_K^2(Ca^{2+})}{N_{Ca}(K^+)^2} \quad (10)$$

であり、(9)式、(10)式から

$$K_{ex} = \frac{f_K^2}{f_{Ca}} \cdot K_V \quad (11)$$

が得られる。

土壤をカルシウムイオンとカリウムイオンをさまざまな割合で含む溶液と平衡させ、溶液および交換体のイオン組成を測定すると選択係数  $K_V$  の値を計算することができる。すでに述べたように  $K_V$  は一定でなく、交換体組成とともに大きく変化する。(11)式の左辺の  $K_{ex}$  は定温、定圧では一定値をとるので、この式は活量係数の比  $f_K^2/f_{Ca}$  は  $K_V$  の変化を打ち消すように変化することを意味している。(11)式の両辺の対数をとって微分す

ると、このことを簡潔に示す微分方程式が得られる。さらに、活量係数の比  $f_K^2/f_{Ca}$  だけでなく、それぞれの値そのものにも質量保存則からくる制約が課せられる。この制約は GIBBS-DUHEM 式を交換体相に適用することによって得られるもうひとつの微分方程式として表わすことができる<sup>3-5)</sup>。

この二つの微分方程式を解き、交換体成分  $CaX_2$ ,  $KX$  のそれぞれの標準状態をそれぞれ交換体である土壌がカルシウムおよびカリウムイオンで飽和され、かつそれぞれのイオンの塩の無限希釈水溶液と接した状態と定めると、活量係数の表現として次式が得られる\*。

$$\ln f_{Ca} = E_K \ln K_V - \int_0^{E_K} \ln K_V dE_K \quad (12)$$

$$2 \ln f_K = -(1-E_K) \ln K_V + \int_{E_K}^1 \ln K_V dE_K \quad (13)$$

そして、(12), (13) 式を (11) 式に代入することにより交換平衡定数  $K_{ex}$  が

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln K_V dE_K \quad (14)$$

と表わされる。ここで  $E_K$  は交換体上のカリウムイオンの当量分率であり、計算の過程で便利な変数としてでてきたものである。

### 5. 活量係数と平衡定数の計算例

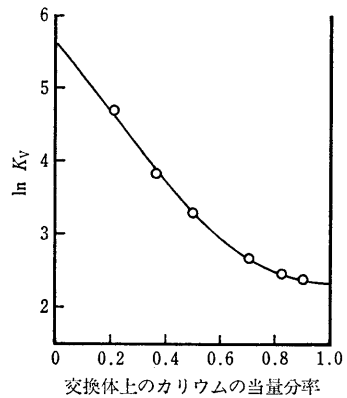
(12)~(14)式からわかるように、活量係数や平衡定数を計算するには選択係数の値が交換体上のカリウムイオンの当量分率の関数として与えられていればよい。そのためには土壌をさまざまな割合でカルシウムイオンとカリウムイオンを含むいくつかの水溶液と平衡させ、溶液と交換体のイオン組成を測定すればよい。このような実験はデータ処理の都合上、平衡溶液の陽イオンの総当量濃度 ( $TN$ ) やイオン強度 ( $I$ ) を一定に保ちながら二つのイオンの量比を変えることによって行うのが普通である。

第1表に、CEC が約 5 meq/100 g のカオリナイトを用いイオン強度を 0.05 に保って行ったカルシウム-カリウム交換平衡に関する結果<sup>6)</sup>を示した。この表のデータと (3) 式から  $K_V$  を計算することができる。第1図は

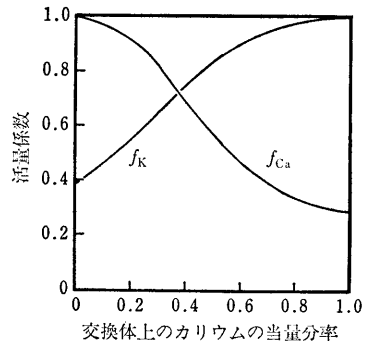
こうして得られた  $K_V$  の自然対数値  $\ln K_V$  を交換体上のカリウムの当量分率  $E_K$  に対してプロットしたものである。このプロットを利用して図式的に積分を行うか、 $\ln K_V$  を  $E_K$  の多項式で近似したのも解析的に積分を行

第1表 22°C, イオン強度 0.05 におけるカオリナイトのカルシウム-カリウム交換平衡の平衡イオン組成データ (文献 6) から計算)

| 平衡溶液のイオン濃度 (M) |                  | 交換体のイオン吸着量 (meq/100 g) |                  |
|----------------|------------------|------------------------|------------------|
| K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup>         | Ca <sup>2+</sup> |
| 0              | 0.0167           | 0                      | 4.94             |
| 0.0050         | 0.0150           | 1.15                   | 4.33             |
| 0.0125         | 0.0125           | 2.01                   | 3.47             |
| 0.0200         | 0.0100           | 2.66                   | 2.65             |
| 0.0350         | 0.0050           | 3.87                   | 1.63             |
| 0.0425         | 0.0025           | 4.30                   | 0.92             |
| 0.0450         | 0.0017           | 4.44                   | 0.50             |
| 0.0500         | 0                | 4.90                   | 0                |

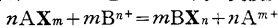


第1図 第1表のデータから計算したカルシウム-カリウム交換反応の選択係数の自然対数値と交換体上のカリウムイオンの当量分率の関係



第2図 交換体成分  $CaX_2$  と  $KX$  の活量係数と交換体上のカリウムイオンの当量分率の関係

\* 一般に陽イオン  $A^{m+}$  と  $B^{n+}$  の間の交換反応



については

$$n \ln f_A = E_B \ln K_V - \int_0^{E_B} \ln K_V dE_B$$

$$m \ln f_B = -(1-E_B) \ln K_V + \int_{E_B}^1 \ln K_V dE_B$$

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln K_V dE_B$$

となる。

うことにより、交換体が任意のイオン組成をもつときの交換体成分  $\text{CaX}_2$ ,  $\text{KX}$  の活量係数を求めることができる。第 2 図にはこのようにして計算された  $f_{\text{Ca}}$  と  $f_{\text{K}}$  と交換体上のカリウムイオンの当量分率の関係を示した。また、平衡定数  $K_{\text{ex}}$  の値は 30.6 であった。

## 6. 活量係数、平衡定数を計算することの意義

ある土壌についてある温度での第 1 表に示したような実験データが得られれば、その温度における交換平衡定数、および交換体のイオン組成の関数としての交換体成分の活量係数が求められる。そうすれば 2 節で述べたような、カルシウム飽和土壌に塩化カリウム溶液を添加した後の土壌と溶液の平衡イオン組成の予測などを計算によって行うことができる。

第 1 表のようなデータが実験によって得られたら、これから溶液中のイオンの量比と交換体上のイオンの量比の関係を表わすグラフ（イオン交換等温線）を作図することができる。このイオン交換等温線さえ用いれば、平衡定数や活量係数の計算のような回り道をしなくても上に述べたような予測が可能だと思う方もおられるかもしれない。しかし一般には価数の異なるイオン間の交換反応の交換等温線の形は平衡溶液の  $I$  や  $TN$  によって大きく異なる。平衡溶液のカリウム、カルシウムイオンの濃度が 1 mM と 1 mM である場合と 10 mM と 10 mM である場合、イオンの濃度比は同じである。それにもかかわらず交換体に吸着された二つのイオンの量比は二つの場合で異なるのである。このようなことを考慮すると、すべての場合に対処するには無数の交換等温線を作図するための無数のデータが必要ということになる。

一方、交換体成分の活量係数はほとんど交換体組成によって決まり、平衡溶液の  $I$  や  $TN$  には大きく依存しない。このため第 1 表に示したようなわずか 10 点ほどの分析データがあれば、これに基づいて得られる平衡定数と活量係数を用いて、その土壌のその温度におけるカル

シウム-カリウム交換平衡に関するほとんどすべての計算を行うことができる。これが平衡定数や活量係数を計算することの第 1 の意義である。

しかし、わずか 2 種のイオンの関与する交換反応系の平衡組成の予測ができることは、実用的にはあまり高い価値をもたない。土壌は主要なものだけでも数種の交換性イオンを吸着しており、微量のものを加えるとともにその数は大きくなる。幸いなことに、平衡定数や活量係数という概念を利用する平衡イオン組成の予測法は、系統的に多成分系へも適用可能なように拡張することができる。もっとも土壌に関してはこの方面の研究はまだ始まったばかりである<sup>7)</sup>。

## 文 献

- 1) SFOSITO, G.: The thermodynamics of soil solutions, p. 60, Oxford University Press, Oxford (1981)
- 2) WIKLANDER, L.: Cation and anion exchange phenomena; in Chemistry of the soil, ed. F. E. BEAR, p. 163, Reinhold Publishing Corporation, New York (1964)
- 3) GAINES, G. L. and THOMAS, H. C.: Adsorption studies in clay minerals. II. A formulation of thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.*, **21**, 714~718 (1953)
- 4) ARGERSINGIR, W. J., DAVIDSON, A. W. and BONNER, O. D.: Thermodynamics and ion exchange phenomena. *Trans. Kansas Acad. Sci.*, **53**, 404~410 (1950)
- 5) HOGFELDT, E.: On the ion exchange equilibria. II. Activities of the components in ion exchangers. *Arkiv Kemi*, **5**, 147~171 (1953)
- 6) JENSEN, H. E.: Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and kaolinite clay. I. A test on the argersinger thermodynamic approach. *Agrochimica*, **17**, 181~190 (1973)
- 7) CHU, S.-Y. and SFOSITO, G.: The thermodynamics of ternary cation exchange systems and the subregular model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 1084~1089 (1981)