土壌化学プリント5

- 9. 陽イオンと陰イオンの交換と固定
- 9-1. イオン交換反応

イオン交換とは固相と液相間あるいはお互いに接している固相間で 陽イオンないし陰イオンが交換する反応である。

# コロイド (英 colloid)

気体・液体・固体中に分散している直径 10-5~10-7 センチメートル程度の粒子、およびそれが分散している状態。コロイド粒子が巨大分子からなる分子コロイド、固体または液体の微粒子からなる粒子コロイド、多数の分子の会合物からなるミセルコロイドなどに分類される。膠質(こうしつ)。

# 土壌コロイド

主要な土壌コロイドは粘土鉱物および腐植である。

土壌コロイドの {陰荷電・陽荷電} に吸着されている {陽イオン・陰イオン} が溶液中の {陽イオン・陰イオン} と交換する過程を、土壌の {陽イオン交換・陰イオン交換} と呼ぶ。

#### 交換性陽イオン

土壌中の主な交換性陽イオン

 $H^+$  およびアルミニウムイオンA1 (OH)  $2^+$  (土壌酸性の本体)

#### 重要な用語

陽イオン交換容量 (CEC, Cation exchange capacity) cmol(+)kg<sup>-1</sup> 塩基飽和度 (Degree of Base Saturation)

#### 陰荷電の起源

永久陰荷電とpH依存性陰荷電

### i)永久陰荷電

粘土鉱物の結晶構造の内部においてイオンの大きさが類似している 陽イオンが入れかわる現象である同像置換に由来する。

この陰荷電は強酸的性格を持ち、pHの影響を全く受けない。

# ii) p H依存性陰荷電

土壌コロイドの陰荷電でその発生がpHによって支配されるもの。 粘土鉱物の破壊原子価および腐植の酸性官能基に由来する。 破壊原子価

$$S i - OH \rightarrow S i - O^- + H^+$$

1:1型粘土鉱物、アロフェン、イモゴライトでは ほとんどが破壊原子価 モンモリロナイトでは約20%が破壊原子価

腐植の酸性官能基

RCOOH 
$$\rightarrow$$
 RCOO $^-$  + H $^+$  フェノール性水酸基  $\rightarrow$  フェノレート陰イオン+H $^+$ 

#### 陽荷電の起源

粘土鉱物の結晶構造破壊面の水酸化アルミニウム 鉄の含水酸化物

有機物中の塩基性官能基によるH<sup>+</sup> の取り込みによって生じる。

$$= A 1 - OH + H^{+} \rightarrow = A 1 - OH_{2}^{+}$$

$$= F e - OH + H^{+} \rightarrow = F e - OH_{2}^{+}$$

$$RNH_{2} + H^{+} \rightarrow RNH_{3}^{+}$$

陰イオン交換容量 (AEC, Anion exchange capacity)

陽イオンの交換侵入力を決定する陽イオン自体の条件

# 1) イオン濃度

イオン濃度が高いほど交換侵入力が大きくなる。

$$RK + Na^+ \rightarrow RNa + K^+$$

ただし、i はコロイド表面上、o は土壌溶液中のイオン濃度を示す。

# 2) イオンの原子価

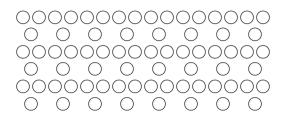
原子価が高いほど交換侵入力が大きい。ただし、水素イオンは例外。

## 3) イオンの和水度

和水度が低いほど、陽イオンとコロイド表面の陰荷電の接近が容易になるため、交換侵入力が高くなる。

#### 9-2. 固定反応

カリウムとアンモニウムの固定 モンモリロナイトおよびバーミキュライト



結晶単位層の外面に 直径 2.9Åのくぼみ

K<sup>+</sup>の直径 2.66Å NH4<sup>+</sup>の直径 2.86Å

モンモリロナイト  $K^+$ や $NH4^+$ の固定には、乾燥や加熱などによる

### 層間水の除去が必要

バーミキュライトは単位層の外側の珪素4面体にA13+による同像置換が 起こっており、負荷電の量も多いため、これらイオンとの静電引力が強い。

### 燐酸の固定

1)交換吸着と同像置換

粘土鉱物やアルミニウム・鉄の含水酸化物の陽荷電

粘土鉱物の結晶構造のOH<sup>-</sup>基や珪素4面体と同像置換して アルミニウムと結合

### 2) 燐酸の化学的沈澱

pH8程度の弱アルカリ条件

$$3 C a^{2+} + 6 X^{-} + 2 M^{+} + 2 (H_{2} P O_{4}^{-})$$

$$C a_{3} (P O_{4}^{-})_{2} + 2 M^{+} + 4 H^{+} + 6 X^{-}$$

pH6~7の中性ないし微酸性条件

$$Ca_3 (PO_4^-)_2 + 2 (H_2CO_3^-)$$

$$Ca_3 (H_2PO_4^-)_2 + 2Ca_3 (HCO_3^-)_2$$

pH6以下の酸性条件下

$$A1^{3+}$$
 +  $H_2PO_4^-$  +  $2H_2O$ 

$$\rightarrow 2H^+ + A1 (OH)_2H_2PO_4$$
 $($ バリスカイト 溶解度積  $10^{-28}$  $)$ 
 $Fe^{3+}$  +  $H_2PO_4^-$  +  $2H_2O$ 

$$\rightarrow 2H^+ + Fe (OH)_2H_2PO_4$$
 $(ストレング石 溶解度積  $10^{-32}$  $)$$