

土壌化学プリント 7

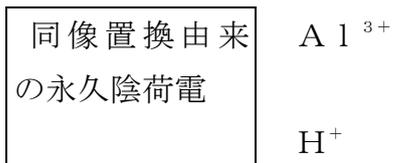
土壌の反応

土壌が示す酸性・アルカリ性・中性等の反応

日本の土壌では土壌酸性が重要な問題になっており、戦前から大工原銀太郎、大杉繁などにより世界の最先端を行く研究が行なわれた。

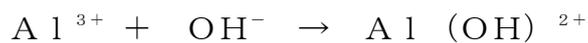
1. 土壌酸性の本体

(1) 強酸性土壌

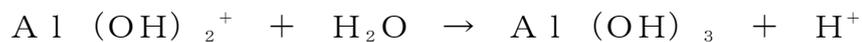
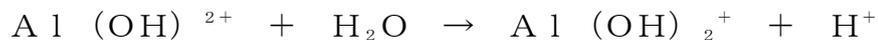


(2) 弱酸性土壌

弱酸性土壌ではアルミニウムは Al^{3+} として存在できず、アルミニウム塩基性イオンに変化する。



これらの塩基性イオンは交換性陽イオンとして土壌コロイドの表面に吸着され、溶液と平衡状態にある。溶液中の塩基性イオンは次式のように加水分解して、 H^+ を解離する。



永久陰荷電の他にも、粘土鉱物の破壊原子価、腐植の酸性官能基等のpH依存性陰荷電に吸着している交換性水素もpHの上昇とともに解離して溶液の H^+ の給源となる。

(3) 中性およびアルカリ性土壌

中性およびアルカリ性条件下では、永久陰荷電に保持された交換性水素および塩基性アルミニウムイオンは塩基(Ca, Mg, K, Na)に置換され、さらに塩基性アルミニウムイオンは難溶性のギブサイトに変化する。



2. 活酸性と潜酸性

土壌コロイドの静電引力の及ばない溶液中に存在している H^+ 、 Al^{3+} を活酸性、土壌コロイドの表面または単位層間に引き寄せられている H^+ 、 Al^{3+} すなわち交換性水素および交換性アルミニウムを潜酸性と呼ぶ。通常の土壌では活酸性に関与する H^+ 、 Al^{3+} の量は潜酸性に関与する H^+ 、 Al^{3+} の量のおおよそ千分の1から10万分の1である。活酸性は土壌のpHを測定することによって知ることができるが、潜酸性は下記のような滴定法によって定量する。

3. 置換酸度（交換酸度）と加水酸度

(1) 置換酸度

土壌に1NKCl溶液を加えてよく振盪し、浸出された H^+ と Al^{3+} を0.1N NaOHで滴定する。土壌100gに1N KCl 250mlを加え、その濾液125mlを0.1N NaOHで滴定し、そのml数を置換酸度 y_1 と呼ぶ。また、このKCl抽出を反復して全て抽出された酸の量を全酸度という。主として、永久陰荷電に吸着している交換性の H^+ と Al^{3+} がKClによって交換浸出される。

(2) 加水酸度

1NKClの代わりに1N酢酸カルシウム液を用いて、置換酸度と同一の方法で測定する。酢酸カルシウムは弱酸塩であるため、永久陰荷電上のみならず、pH依存性陰荷電上の交換性の H^+ も Ca^{2+} と交換して抽出される。

4. 土壌酸性化の原因

(1) 水の浸透による塩基の溶脱作用

雨水中への炭酸ガスの溶解

(2) 酸性物質の添加

大気汚染 亜硫酸ガス、硫化水素 → 硫酸

干拓地土壌 硫化鉄の酸化 → 硫酸の生成

(3) 肥料の施用

生理的酸性肥料（硫酸アンモニウム、塩化カリなど）

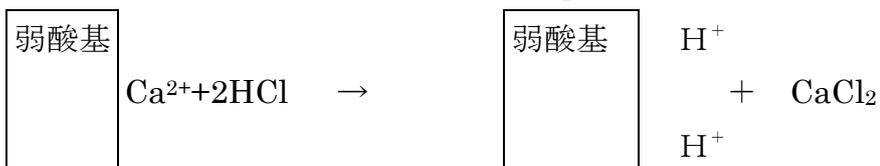
肥料を土壌に施用した後、植物は陽イオンであるアンモニウムやカリはよく吸収するが、陰イオンである硫酸や塩素イオンはあまり吸収しない。このため、土壌中に過剰の硫酸や塩素イオンが残り、これが土壌塩基を溶脱させて土壌を酸性化させる。また、アンモニウムイオンは土壌中で硝酸に酸化されるが、この硝酸化成の過程で水素イオンを放出し、酸性化を加速する。（生成した硝酸も塩基の溶脱を促進する。）

(4) 植物体の分解による有機酸の生成

5. 土壌の緩衝能

土壌コロイド

特に、腐植の酸性官能基、粘土鉱物の pH 依存性陰荷電（弱酸基）が重要



強酸： 解離しやすく溶液中に H^+ を放出しやすい。

弱酸： 解離しにくく溶液中に H^+ を放出しにくい。

例1 0.1M 塩酸 (p K_a 約-3) の場合

$$[\text{H}^+][\text{Cl}^-] / [\text{HCl}] = 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.1\text{M}$$

$$[\text{HCl}] = 10^{-5} \text{ M}$$

溶液中に[H⁺]は[HCl]の 10⁴倍存在する。

例2 0.1M 酢酸 (p K_a 4.7) の場合

$$[\text{H}^+][\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}] = 10^{-4.7}$$

$$[\text{HOAc}] = 0.1\text{M}$$

$$[\text{H}^+][\text{OAc}^-] = 0.1 \cdot 10^{-4.7}$$

$$[\text{H}^+] = (10^{-5.7})^{0.5} = 10^{-2.85}$$

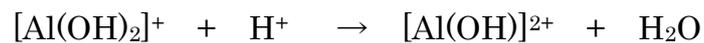
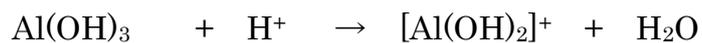
溶液中に[HOAc] は [H⁺]の 10^{1.85} (=71) 倍存在する。

6. 土壌の反応と植物の生育

- (1) 植物養分の有効性
- (2) 毒性元素の溶解度

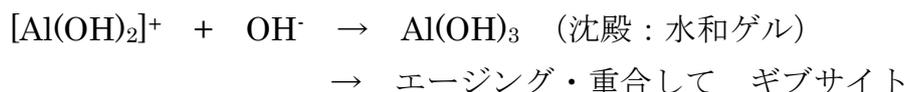
7. アルミニウムイオンの酸・塩基としての性質

水酸化アルミニウムに酸を徐々に加えると、



アルミニウムイオンにアルカリを徐々に加えると、

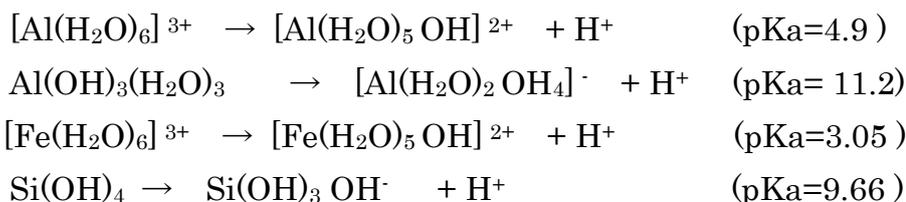




アルミニウムイオンおよびその水酸化物は両性物質（水素イオン、水酸イオンをどちらも受け取ったり、放出したりできる）である。

水酸化第2鉄も同様な反応。

それぞれの解離反応の pKa は？



$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ などの解離定数については、報告値がみつからなかった。

シリカゲル表面の酸性は単体の珪酸の酸性よりはるかに強い。

$$\text{pKa} = 6.8 \pm 0.2$$

Si^{4+} はきわめて強い電子親和性を持つため、隣接する酸素原子の塩基性は弱められ、シラノール基は弱い酸性を示すことになる。

Al^{3+} の電子親和性（電気陰性度）は Si^{4+} よりも低いため、

隣接する酸素原子の塩基性はシラノール基の場合よりも強くなり、従ってアルミノール基の酸性はシラノール基の酸性よりも弱くなる。

すなわちシラノール基の方がアルミノール基よりも低い pH で解離してマイナスの電荷を帯びる。

珪酸、リン酸、硫酸、過塩素酸の酸性の強さを比べると、酸素に隣接する原子の電気陰性度が酸性に及ぼす影響を理解することができる。

電気陰性度： $\text{Al} < \text{Si} < \text{P} < \text{S} < \text{Cl}$

酸の強さ： 水酸化アルミニウム < 珪酸 < リン酸 < 硫酸 < 過塩素酸

8. CEC (陽イオン交換容量)

土壌コロイドに発現する陰荷電

変異荷電 (pH 依存性陰荷電) VC				永久陰荷電 PC
有機物の酸性官能基	非晶質粘土 鉱物	準晶質粘 土鉱物	結晶質粘土 物 1:1 型 2:1 型	結晶質粘土 物 2:1 型

イオン交換部位に保持される陽イオン

Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	Al^{3+}	$[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$	$[\text{Al}(\text{OH})_2]^{+}$	H^{+}
------------------	------------------	----------------	-----------------	------------------	-------------------------------	--------------------------------	----------------

CEC = 変異荷電量(Variable Charge) + 永久陰荷電量(Permanent Charge)
(土壌一定量当りの)

ECEC (Effective CEC)

$$= \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+} + \text{Al}^{3+} + [\text{Al}(\text{OH})]^{2+} + [\text{Al}(\text{OH})_2]^{+} + \text{H}^{+}$$

$$\text{塩基飽和度} = \{ (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+}) / \text{CEC} \} \times 100 \%$$

CEC は pH や浸出液の濃度に依存する。高い pH 条件下で測定すれば、CEC も高くなる。

CEC, AEC の単位 : $\text{cmol}_c(-) \text{kg}^{-1}$ (センチモルチャージ パー キログラム)
 $\text{meq} / 100 \text{g}$ (ミリグラム当量 パー 100 グラム)

後者は SI Unit でないため、最近是用いられなくなっている。

9. CEC の測定法

1) ショーレンベルガー法

カラムに詰められた土壌に 1 mol L^{-1} の pH7 酢酸アンモニウムを通過させ、交換性陽イオンを追い出し、イオン交換部位をアンモニウムイオンで置換する。

80%エタノールで過剰の酢酸アンモニウムを洗浄する。

1 mol L^{-1} の KCl をカラムに流し、土壌に保持されたアンモニウムイオンを追い出す。溶出したアンモニウムイオンを定量し、CEC を計算する。

操作が規格化され、世界中で最も多く用いられている方法である。

問題点

酢酸塩イオンが土壌有機物の酸性解離基に保持される水素イオンと結合するため、アンモニウムイオンの土壌への吸着が過剰に進行する。

エタノール洗浄操作の程度により、CEC 測定値が変動する。

土壌有機物が一部溶解する。

2) 塩化アンモニウム繰り返し平衡法

(Wada and Ataka 1958, Wada and Okamura 1977)

飽和塩化アンモニウムにより、土壌のイオン交換部位をアンモニウムイオンで置換する。次に、濃度と pH を調節した各種の塩化アンモニウム溶液で、土壌を繰り返し遠心分離し、洗浄する。土壌に保持されたアンモニウムイオンを硝酸ナトリウム溶液で置換浸出し、溶液中のアンモニウムイオン濃度から土壌に保持されていたアンモニウムイオンの量を計算する。最後に、pH や抽出液濃度とアンモニウムイオン保持量 (CEC) との関係を求める。

問題点： 土壌診断などのルーチンワークには適さない。

3) 酢酸バリウム浸出法 (Harada and Inoko, 1980)

堆肥や泥炭などの有機質試料の CEC 測定用に考案された方法である。

試料を 0.05 mol L^{-1} の塩酸で洗い、水素イオンで飽和させる。試料を水洗したのち、pH を 7 に調節した 0.5 mol L^{-1} の酢酸バリウムで浸出し、抽出液をろ過する。ろ液中の酢酸を滴定により測定する。

土壌化学 課題 5

- 1) 0.01 mol L^{-1} 塩酸のおよその pH を計算しなさい。
ただし HCl の $pK_a = -3$ とする。
- 2) 0.01 mol L^{-1} 酢酸のおよその pH を計算しなさい。
ただし酢酸 の $pK_a = 4.7$ とする。
- 2) 0.01 mol L^{-1} 酢酸と 0.01 mol L^{-1} 酢酸ナトリウムを以下の比率で混合した時の pH を計算しなさい。

	0.01 mol L^{-1} 酢酸	0.01 mol L^{-1} 酢酸ナトリウム
1	10	0
2	1	9
3	2.5	7.5
4	5	5
5	7.5	2.5
6	9	1
7	0	10

ヒント：以下の式を組み合わせるで解く。

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{-4.7}$$

$$C = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[Na^+] + [H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$$

$$\text{ただし } [Na^+] \doteq [CH_3COO^-]$$