

# On the theory of exchange adsorption in soils

E. N. Gapon

モスクワ 農業科学および土壌学研究所

Zhurnal Obshchei Khimii 3, 144-152 (1933)

土の陽イオンに対する交換選択性を表す式にはいろいろありますが、その中にガボン (Gapon) 式という有名な式があります。有名といっても土の化学をやっている人の間だけでちょっと有名だけですが、この式は、アメリカの塩類土壌研究所では昔から、土のナトリウム-カルシウム交換特性を表すために用いられています。その他の国の研究者の中にも結構この式のファンがいました。中には、この式に深い意味があるような議論をしている方もいましたが、その根拠は示されていません。そもそも、ガボン式を用いた研究の多くでガボンによる原著論文が引用されていなかったりします。その理由はたぶん、原著論文が1933年という古い時代にロシア語で発表されたものだからだと思います。私はロシア語は読めませんが、幸い英訳したものが入手できます。

大して現代的な意味があるとは思えませんが、大学院の授業のためにこの論文を読み返す機会があったのでまとめてみました。土壌科学の古典文献には違いないと思います。

ほかの文献と同様、黒字の部分は原論文の訳、青地は私の解説です。

## 1. 交換吸着等温式

交換吸着反応を反応速度論的視点から見てみよう。M<sub>1</sub>という分子が表面に吸着されている状態は



と模式的に表すことができる。そして交換吸着反応は



ここでM<sub>2</sub>は別の分子である。分子M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>は液相中のものであっても気相中のものであってもよい。式(1)によって模式的に示される反応は可逆である。それゆえ、反応の進行度は表面Xの分子M<sub>1</sub>による被覆被覆度や、液相または気相中のM<sub>2</sub>の濃度によって規制される。平衡状態では反応式の左から右への反応速度V<sub>1</sub>と右から左方向への反応速度V<sub>2</sub>が等しくなる

$$V_1 = V_2 \quad (2)$$

V<sub>1</sub>とV<sub>2</sub>のそれぞれの値は次のように考えることによって得ることができる。つまり反応速度V<sub>1</sub>は分子M<sub>1</sub>によって被覆された表面積(F<sub>1</sub>)と分子M<sub>2</sub>の濃度に比例すると考えられる。それゆえ次式が成立する

$$V_1 = k_1 F_1 C_2 \quad (3)$$

ここでk<sub>1</sub>は反応の速度定数である。これに対応して反応速度V<sub>2</sub>は

$$V_2 = k_2 F_2 C_1 \quad (4)$$

と表される。ここでk<sub>2</sub>は反対方向の反応の速度定数、F<sub>2</sub>は分子M<sub>2</sub>によって被覆された表面積、C<sub>1</sub>は分子M<sub>1</sub>の濃度である。(2)、(3)および(4)式を比較することにより次式を得ることができる。

$$\frac{F_2 C_1}{F_1 C_2} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (5)$$

これは交換吸着反応等温式である。こうしてKは交換吸着反応定数と名付けることができる。なぜなら

$$F_1 + F_2 = F_0$$

だからである。ここでF<sub>0</sub>は全表面積である。もし反応(1)の初期状態が、表面が全部分子M<sub>1</sub>で被覆された状態であったとすると、

$$\frac{C_1}{C_2} \frac{F_2}{F_0 - F_2} = K \quad (6)$$

表面Xに吸着できる分子M<sub>1</sub>の数には限界があり、それはF<sub>0</sub>に比例する。

$$\Gamma_{\infty} \approx F_0$$

そして吸着する分子 $M_2$ の数は表面積 $F_2$ に比例する．

$$\Gamma \approx F_2$$

こうして(6)式は次のように書き換えることができる．

$$\frac{C_1}{C_2} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} = K \quad (7)$$

式(7)から $\Gamma$ の意味が明らかになる．つまり

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \left( \frac{KC_2}{C_1 + KC_2} \right) \quad (8)$$

式(8)を変形すると次式が得られる．

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \left[ 1 + \left( \frac{1}{K} \frac{C_1}{C_2} \right) \right] \quad (9)$$

この式から，吸着分子数の逆数は濃度比  $C_1/C_2$  の1次式で表されることがわかる．この濃度比を横軸に吸着分子数の逆数を縦軸にプロットすると，交換吸着等温式は直線になる．縦軸の切片切片は  $1/\Gamma_{\infty}$  であるので，このプロットから $\Gamma_{\infty}$ の値が得られる． $1/\Gamma_{\infty}$ の値がわかれば定数 $K$ の値も計算できる．(9)式は次のように書き換えることができる．

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = \frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \frac{C_1}{C_2}$$

2つの吸着実験のデータをこの式に代入すると

$$\frac{1}{\Gamma'} - \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \frac{C_1'}{C_2'} = \frac{1}{\Gamma''} - \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \frac{C_1''}{C_2''}$$

この関係式から

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty} K} = \frac{\frac{1}{\Gamma'} - \frac{1}{\Gamma''}}{\frac{C_1'}{C_2'} - \frac{C_1''}{C_2''}} \quad (10)$$

という式が得られる．

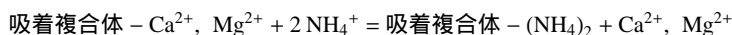
こうして， $C_1$ ， $C_2$ と式(10)を利用すると交換吸着定数 $K$ の値を計算することができる．反応式(1)の定数 $K$ の値は表面積の大きさには依存しないはずであるが，温度には依存する．式(9)はラングミュア式とは異なる．なぜならこの式には吸着する分子の濃度だけでなく，表面から脱着する分子の濃度も含まれているからである．

これは間違いありませんが，(10)式を用いなくても(9)式のプロットから $K$ の値は計算できるはずなのですが，

次に，得られた式を土壌を用いた吸着実験のデータを用いて検証する．

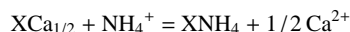
## 2. 交換吸着等温式の土壌における交換反応への応用

K. K. GedroitsによってCaやMgを含む不溶性の土壌成分と水溶性塩類の間で陽イオン交換が起こることが見出されている． $NH_4$ との交換の場合には，反応は次のようにあらわされる．



ここで吸着複合体というのは土壌に含まれる陽イオン交換能をもつ物質である．K. K. Gedroitsによれば土壌における交換反応は平衡状態に達し，定性的には質量作用の法則にしたがう．しかし，それに対する定量的な表現は与えられていない．それはこのような反応に適用できる質量作用の法則の表現法が知られていないからである．しかし土壌における塩基交換（土壌学ではカルシウム，マグネシウム，カリウム，ナトリウムイオンのことを塩基といいます）は定性的にはなく定量的に記述する必要がある．

ここでは単純化して，土壌が単一の塩基カルシウムイオンで飽和されており，それが塩化アンモニウム溶液と反応する場合を考える．



ここでXは土壌の吸着複合体である（今の用語でいえば陽イオン交換体ですね）．この反応に(7)式を適用すると次の式が得られる．

$$\frac{\sqrt{C_{Ca}}}{C_{NH_4}} \frac{\Gamma_{NH_4}}{\Gamma_{\infty} - \Gamma_{NH_4}} = K \quad (7a)$$

出発点となった(1)式をみればわかるように、1:1の交換反応が仮定されています。(7)式は1:1の交換反応に対して導かれたものです。それをカルシウムイオンとアンモニウムイオンの1:2交換反応に適用するのは無理があります。しかも(7a)式ではカルシウムイオン濃度が平方根になっています。これはものすごい飛躍で、この論文のテキストに書かれている論理からは自動的に出てきません。いわゆるGapon式というのは2価陽イオンと1価陽イオンの交換反応に適用される(7a)式に相当する式のことを指します。その特徴は2価イオンの濃度の平方根が用いられることです。これまでのテキストからわかるように、2価イオン濃度の平方根を用いることは、この論文の冒頭で展開されている基礎理論からは何ら根拠づけられていません。

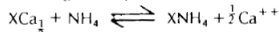
ここで  $\Gamma_{\infty}$  は吸着容量、 $\Gamma_{NH_4}$  はアンモニウムイオンの吸着量である。この式から、溶液中の陽イオンの濃度比が土壌に吸着された陽イオンの濃度比に比例すること、言い換えれば、溶液中のカルシウムイオン濃度のカルシウムイオン吸着量に対する比と、溶液中のアンモニウムイオンのアンモニウムイオン吸着量に対する比が比例関係にあるということである。これが交換吸着反応の法則である。

(7)式と熱力学的な考察考察にしたがえば、交換吸着定数は、交換反応に関与する陽イオン種と温度に依存するが、表面の種類、つまり土壌の性格には依存しない。定数Kは、与えられた陽イオンにたいしては土壌の種類を問わずに一定の値をとるであろう。

このような理論的な考察をK. K. Gedroitzの実験データ(例1, 表1)を用いて検討する。

Toolのチェルノーゼム(有機物に富む土壌の一種)を用いた実験は次のようにして行われた。土壌10 gを異なる濃度の塩化アンモニウム養液で48時間処理した(土壌試料10 gに100 mLのに塩化アンモニウム溶液を添加して攪拌しながら反応させたのですね。反応後に濾過してろ液を得たのだと思います)。ろ液中のカルシウムイオン濃度を測定した。 $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\Gamma$ が計算された。(表1では添字1がカルシウム, 2がアンモニウムを示します。この論文では濃度はmol/Lであらわされています。表1ではg-mol/Lと書かれていますが、これはmol/Lと考えていいでしょう。アンモニウムイオン濃度は添加したアンモニウムイオン濃度から、溶液に見出されたカルシウムイオン濃度の2倍を差し引くことで求めています。論文ではこのことを示す式を与えていますが、ここでは省略します。アンモニウムイオン吸着量は溶液に見出されたカルシウムイオン濃度の2倍としています。)

Table 1 Exchange adsorption isotherm



10 g soil + 100 cm<sup>3</sup> solution, NH<sub>4</sub>Cl at different concentrations<sup>1</sup>

Number	Data from K. K. Gedroitz		$C_1$	$C_2$	$\Gamma$
	Concentration NH <sub>4</sub> Cl	Displaced from soil CA <sup>++</sup>	g-mol/L	g-mol/L	g-mol/100 g soil
	g equivalent/L	g equivalent/100 g soil	4	5	6
1	0.01	0.0029	0.00145	0.0071	0.0029
2	0.05	0.0088	0.00440	0.0412	0.0088
3	0.10	0.0131	0.00655	0.0869	0.0131
4	0.50	0.0251	0.01255	0.4749	0.0251
5	1	0.0288	0.01440	0.9712	0.0288
6	2	0.0303	0.01515	1.9697	0.0303
7	4	0.0326	0.01630	3.9674	0.0326
8	$\infty$	—	0.01850	—	0.0370( $\Gamma_{\infty}$ )

Note: m. v.-mean value.

$$\frac{\sqrt{C_1}}{C_2} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} = \frac{1}{\Gamma} \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} = K \frac{\frac{1}{\Gamma} \frac{1}{\Gamma_{\infty} - \Gamma}}{\sqrt{\frac{C_1}{C_2} \frac{C_1}{C_2}}} = \frac{1}{K\Gamma_{\infty}}$$

7	8	9	10	11
5.3630	0.0851	344.8	0.456	61.6
1.6099	0.3121	113.6	0.502	
0.9313	0.5481	76.3	0.510	55
0.2359	2.1090	39.8	0.498	52.5
0.1236	3.5120	34.7	0.434	45.4
0.0625	4.5220	33	(0.238)	—
0.0322	7.2090	33.7	(0.237)	—
0		$(\frac{1}{\Gamma_{\infty}})_{27}$	$K_{m.v.} = 0.480$	$\frac{1}{K\Gamma_{\infty}} \text{ m. v.} = 53.6$
				$K = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} = 0.500$

交換吸着等温線のための基本的数値は表1 (上下2つに分かれています) のコラム7~9に与えられている。

ここで1行目のデータを見ながらどのような計算をしたのか見ていきます。コラム2に添加した塩化アンモニウムの濃度が0.01 g当量/Lと与えられています。コラム3には反応後のカルシウムイオンの濃度が0.0029 g当量/100gと与えられています。g当量という単位は今使いません。ここでg当量とかかれているのは単に当量と同じ意味です。ここで考えている反応は陽イオン交換反応ですから、 $n$ 価の陽イオン1当量は $1/n$ モルに相当します。アンモニウムイオンは1価ですから、1当量/Lは1 mol/Lに相当します。つまり1行目のデータでは、土壌10 gに0.01 mol/Lの塩化アンモニウム溶液を添加したということです。コラム3には、このとき土壌100 gあたり0.0029当量のカルシウムイオンがアンモニウムイオンとの交換によって出てきたことが示されています。カルシウムイオンは2価ですから、0.0029当量は $0.0029/2 = 0.00145$  molに相当します。コラム4は反応後の溶液のカルシウムイオン濃度、コラム5はアンモニウムイオン濃度です。単位はg-mol/Lとなっていますが、これは単にmol/Lと考えていいでしょう。そしてコラム6は吸着されたアンモニウムイオンの量をmol/100 g単位で示しています。

溶液中のカルシウムイオン濃度は次のように計算されます。この実験は土壌1 kgに1 Lの溶液を添加したことに相当しますので、土壌100 gから0.00145 molのカルシウムイオンが溶液1 Lに出てくるとその濃度は0.0145 mol/Lとなります(コラム4)。土壌には交換で出てきたカルシウムイオン量の2倍のアンモニウムイオンが吸着されることとなりますので残るアンモニウムイオン濃度は $0.01 \text{ mol/L} - 0.00145 \times 2 \text{ mol/L} = 0.0071 \text{ mol/L}$ となります。そしてアンモニウムイオンの吸着量は土壌100 gから出てきたカルシウムイオン量の2倍つまり0.0029 molとなります。もちろん土壌100 gあたりです。コラム7~10に示されている量の計算法は表に示す通りです。

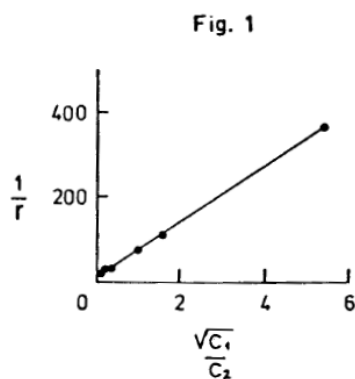
コラム10には式(7a)にしたがって計算された交換吸着定数が示されている。この計算では $\Gamma_{\infty}$ の値として0.037を用いている。塩化アンモニウム濃度が0.01~1 当量/Lの範囲では $K$ の値は一定に保たれていることが明らかである。濃度が2および4 当量/Lの場合には値がやや減少しており、これは理解に苦しむところである。式(7)の計算では塩化アンモニウム分子の濃度ではなくアンモニウムイオン濃度が用いられた。濃度1当量/Lまでは塩化アンモニウム分子の電離度 $\alpha$ はほぼ1であろう。しかしそれ以上の濃度ではすべての塩化アンモニウム分子が電離していないかもしれない。そのため、塩化アンモニウム分子の電離度に関する補正をする必要がある。

$$\frac{\sqrt{C_{Ca}}}{aC_{NH_4}}$$

ここで $\alpha$ は1以下である。このような場合には、一般的に言って交換吸着等温線の式は高濃度の場合には適用できない。

コラム11には、式(10)で示す第2の方法によって計算した交換吸着定数を示す。もし、 $\frac{1}{K\Gamma_{\infty}}$ の値として53.6を用い、 $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ の値として27を用いると交換吸着定数の値は0.50となる。2つの方法で求めた $K$ の値は、実験誤差を考慮すると完全に一致する。

横軸に $\frac{\sqrt{C_{Ca}}}{C_{NH_4}}$ を、縦軸に $\frac{1}{\Gamma}$ をとって作図した交換吸着等温線は図1に示した関係は直線的であることは明らかであり、切片から $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ の値が得られる。



論文はまだ続きます。このあと別のチェルノーゼムでの同じような吸着実験データを用いて $K$ の値を計算し、(9)式を用いた方法で平均0.463、(10)式を用いた方法で平均0.545という値を得ています。この値は表1に示した値と近く、Gaponは、この論文の冒頭に示した理論的な考察から導かれた(7)式によって求められる陽イオン交換吸着定数は、反応にかかわる陽イオンの種類には依存するが、土壌の種類にはよらないと考えたようです。しかしそれほど単純でないことはその後の多くの実験データが示しています。

この解説で示したかったのは、Gapon式が導かれた理論的背景ですので、論文の後半は省略します。いくつかの論文や著書で、Gapon式にはかなり深い理論的背景があるような記述を見たことがあります。しかし、(1)~(7)式からわかるように、Gapon式はごく素朴な、今から見るとごく荒っぽい考えで導かれていることがわかります。もっと厳しく言うと、根拠がないともいえます。アメリカの塩類土壌研究所でこの式が用いられているのは、アメリカの土壌のカルシウム-ナトリウム交換反応に適用したとき、交換吸着定数 $K$ の値が比較的狭い範囲におさまるという点で便利だという理由によると思われる。