

# イオン交換平衡に対する一考察

山 辺 武 郎

イオン交換平衡は質量作用法則を基礎として考察するよりは、ドンナン平衡あるいはもっと広く膜平衡を基礎として考察する方が好都合であるが<sup>1)</sup>、平衡値を平衡図により実験的に考察するためには、樹脂相および溶液相の当量分率のように0と1の間に変化する変数が用いられている。しかし、当量分率は異原子価の平衡では溶液の全濃度等の変化によって平衡図が変る<sup>2, 3)</sup>。著者はこの点に関し次の“交換分率”のような変数を考えて好結果を得た。

A B 両イオンの交換平衡を考える。イオンの量および濃度はミリ瓦当量数 (mE) 単位で表わす。Z<sub>A</sub>, Z<sub>B</sub> をそれぞれ A B 両イオンの全量 (mE), N<sub>AS</sub>, N<sub>BS</sub> をそれぞれ平衡後の溶液相のイオン濃度 (mE/cc), 水の全量を Wg とすれば, “交換分率” A<sub>A</sub>, A<sub>B</sub> は

$$A_A = \frac{Z_A - WN_{AS}}{Z_A}, \quad A_B = \frac{Z_B - WN_{BS}}{Z_B}$$

となる。

理想的なイオン交換平衡, すなわち十分稀薄でかつ樹脂に対し十分容積の大なる溶液を用いた場合は, A<sub>A</sub>, A<sub>B</sub> はイオンの中樹脂相にあるものの分率と考えられる。したがってこれを“交換分率”と名付けた。

従来行った著者の実験結果より A<sub>A</sub>, A<sub>B</sub> を計算して, いずれも満足すべき結果が得られたが, ここでは省略する。

新しい交換実験として, カルシウムと水素の交換平衡を検討した。アンバーライト, IR-120 (20~50 メッシュ) を用い, あらかじめカルシウム形あるいは水素形とした空気乾燥樹脂の一定量を取り, 一定容積の種々の組成の混合溶液 (塩化カルシウムと塩酸) を加えて平衡せしめた後, ガラス綿でこし, 滷液の組成 (N<sub>HS</sub>, N<sub>OAS</sub>) を分析により求めた。

実験結果は第1図に示す通りである。第2図は比較のために実験結果より樹脂相および溶液相の当量分率 (X<sub>R</sub>, X<sub>S</sub>) を

$$X_R = \frac{Z_{Ca} - WN_{CaS}}{(Z_H + Z_{Ca}) - W(N_{HS} + N_{CaS})}$$

$$X_S = \frac{N_{CaS}}{N_{HS} + N_{CaS}}$$

によりあらわした。

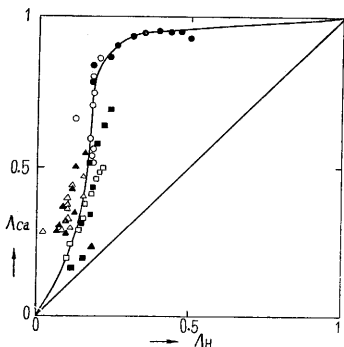
実験 I は水素樹脂 (空気乾燥重量以下 ω であらわす -7.05g, 樹脂の交換イオンの量以下 Q<sub>0</sub> であらわす -25.37mE) に対し全濃度約 0.1 N の混合溶液 250cc, 実験 II はカルシウム樹脂 (ω=6.60, Q<sub>0</sub>=24.29) に対し全濃度約 0.1 N の混合溶液 250cc, 実験 III は水素樹脂 (ω=2.00, 3.00, 10.00, 交換容量以下 Q であらわす -3.103mE/ω) に対し全濃度約 0.1 N の混合溶液 500 cc, 実験 IV はカルシウム樹脂 (ω=2.00, 3.00, 10.00, Q=3.640) に対し全濃度約 0.1 N の混合溶液 500cc, 実験 V は水素樹脂 (ω=5.00, Q<sub>0</sub>=15.15) に対し全濃度約 1 N の混合溶液 50cc, 実験 VI はカルシウム樹脂 (ω=5.00, Q<sub>0</sub>=17.55) に対し濃度約 1 N の混合溶液 50cc を加えた結果を示した。

第1図に明らかなように A<sub>H</sub> と A<sub>Ca</sub> によればほぼ図のような平衡曲線でこれらのすべてのデータを表わしうるが, X<sub>R</sub> と X<sub>S</sub> との場合は図のように溶液の全濃度あるいは樹脂および溶液の量でそれぞれ異なった平衡曲線を与え一致しない。また定義より明らかなように“交換分率”を用いると三つ以上のイオンの平衡でも2成分の平衡の場合とぜんぜん同様に行いうる。ただ実験 I, II で見るように, ごく限られた条件では当量分率の方が好都合と見られることがあるが, これは当量分率の方が実験誤差の影響を受ける割合が小さいので, とくに交換平衡がかたよった場合にそのように見えるためである。以上の結果から著者の提案する“交換分率”の方が一般的にすぐれていることは明らかである。

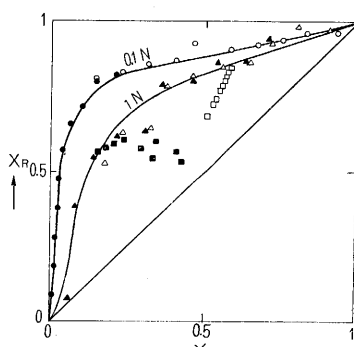
本実験に協力していただいた下条雇員に感謝する。また本研究に関し昭和 31 年度に旭化学工業奨励会より研究費補助を受けたことにつき同会に厚く感謝する次第である。(1957. 1. 17)

### 文 献

- 1) 山辺, 工化, **58**, 191, 915 (1955)
- 2) W. C. Bauman and J. Eichhorn, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2830 (1947)
- 3) 山辺, 工化, **58**, 188 (1955)



第 1 図



第 2 図