

濃厚溶液のイオン交換に対する Donnan 平衡の適用

山 辺 武 郎

濃厚溶液のイオン交換平衡に Donnan 平衡⁽¹⁾を適用して簡単な法則を誘導し、 $HR+Na^+$ の交換平衡にあてはめて次のように好結果を得た。

一般に $AR+B^+ \rightleftharpoons BR+A^+$ の交換において第 1 表のような条件が得られる。

第 1 表

条 件	イオン	樹脂に固定したイオン量 (mE)	樹脂相に浸透したイオン量 (mE)	溶液相のイオン量 (mE)
始めの条件	A ⁺	Q _A	—	E _A
	B ⁺	Q _B	—	E _B
平衡条件	A ⁺	Q _A -x	u	y
	B ⁺	Q _B +x	v	z

第 1 表においてイオン交換の原則より

$$E_A + x = y + u \dots\dots\dots (1)$$

$$E_B - x = z + v \dots\dots\dots (2)$$

の関係があり、また溶液相の A⁺, B⁺ の濃度を N_A, N_B とすれば $y/z = N_A/N_B$ …… (3) である。

イオン交換平衡への Donnan 平衡の適用⁽²⁾ については多数の報文があり

$$a_{AR} \cdot a_{ClR} = a_A \cdot a_{Cl} \dots\dots\dots (4)$$

$$a_{BR} \cdot a_{ClR} = a_B \cdot a_{Cl} \dots\dots\dots (5)$$

となる。ただし a_{AR}, a_A はそれぞれ樹脂相及び溶液相

の A イオンの活量である。たゞし陰イオンは Cl⁻ と考える。

いま A⁺, B⁺ の樹脂相及び溶液相の活量係数の比を等しいと仮定すれば、(4)及び(5)より

$$\frac{Q_A - x + u}{Q_B + x + v} = \frac{y}{z} \dots\dots\dots (6)$$

となり、(1), (2), (3)の関係より

$$\frac{Q_A + E_A}{Q_B + E_B} = \frac{N_A}{N_B} \dots\dots\dots (7)$$

となる。

もし純粋の A⁺ を含む樹脂と純粋の B⁺ を含む溶液と平衡せしめると $Q_A/E_B = N_A/N_B$ …… (8)

のように簡単になる。すなわち樹脂及び溶液のイオンの当量比が判っておれば、平衡後の溶液のイオンの当量比がそれに等しくなる。

実験は H 樹脂 (Amberlite IR-120) 5g を用い、実験 I は 50cc の NaCl 溶液を用い、実験 II は 50cc の混合溶液 (HCl+NaCl) を用いた。濃度としては平衡塩素イオン濃度 (N_{Cl}) 0.5N~3N とした。実験結果を第 2 表に示す。ただし第十行の比は E_{Na}/(Q_H+E_H) と N_{Na}/N_H との比でもし上の法則が正しければ 1 となる。

実験結果によれば、とくに濃厚溶液において (7) 式或いは (8) 式が厳密に成立つ。稀薄溶液になるとややはずれるようである。このことはイオン交換平衡において、

Donnan 平衡が成立し、樹脂相は普通の濃厚溶液と同様に取扱いうることを示す。

本法則は等原子価で相似のイオンの交換にのみ適用される。N_aR+H⁺ の交換は濃厚溶液では pH が小となつて樹脂の活性基に影響を及ぼして誤差が大となる。

一般のイオン交換平衡については (Q_A+E_A)/N_A と (Q_B+E_B)/N_B との間で一定の関係が成立するが、詳細については次の機会にのべる。(1954・3・23)

文 献

- (1) F. G. Donnan: Z. Elektrochem. 17, 572 (1911)
- (2) 例えば W. C. Bauman & J. Eichhorn: J. Am. Chem. Soc. 69, 2830 (1947)

第 2 表

実験番号	Q _H	E _H	E _{Na}	N _{Cl}	N _H	N _{Na}	E _{Na} /(Q _H +E _H)	N _{Na} /N _H	比
I 1	25.00	0	150.00	3.068	0.434	2.634	6.00	6.07	0.99
I 2	"	"	125.00	2.646	0.434	2.212	5.00	5.10	0.98
I 3	"	"	100.00	2.120	0.434	1.686	4.00	3.90	1.02
I 4	"	"	85.00	1.749	0.402	1.347	3.40	3.35	1.02
I 5	"	"	70.00	1.432	0.397	1.035	2.80	2.61	1.07
I 6	"	"	50.00	1.017	0.368	0.649	2.00	1.76	1.14
I 7	"	"	40.00	0.815	0.362	0.453	1.60	1.25	1.28
I 8	"	"	30.00	0.620	0.323	0.297	1.20	0.920	1.30
II 1	"	10.00	150.00	3.418	0.613	2.805	4.29	4.56	0.94
II 2	"	"	100.00	2.378	0.613	1.765	2.86	2.88	0.99
II 3	"	"	75.00	1.850	0.595	1.255	2.14	2.11	1.01
II 4	"	"	50.00	1.298	0.551	0.747	1.43	1.35	1.06
II 5	"	"	40.00	1.097	0.533	0.564	1.14	1.06	1.08
II 6	"	"	30.66	0.875	0.496	0.379	0.878	0.763	1.15
II 7	"	"	25.55	0.769	0.470	0.299	0.731	0.636	1.15
II 8	"	"	20.44	0.655	0.440	0.215	0.583	0.488	1.20
II 9	"	"	15.33	0.549	0.404	0.145	0.438	0.359	1.22