

# イオン交換平衡式について

山 辺 武 郎

イオン交換平衡はほぼ質量作用法則に従うものとされているが、factor がたくさんあつて、その説明は困難のようである。とくに濃厚溶液は厄介であるが、この場合実験的にはほぼ次のようになることが明らかとなつた。すなわち単一活性基をもつイオン交換樹脂の中性交換では、 $L$  [水 (g)/樹脂母体 (g)] が一定なる条件で A イオン  $a$ mE ( $mE$  = ミリ瓦当量数) を含む樹脂が B イオン  $b$ mE を含む溶液と反応して  $x$ mE の交換が行われて平衡に達したときは、樹脂中の A イオンは  $(a-x)$ mE、B イオンは  $x$ mE、溶液中の A イオンは  $x$ mE、B イオンは  $(b-x)$ mE 存在するが、このとき

$$\log F = \log K + n \log G \quad (1)$$

の関係がなり立つ。ここに  $F = (a-x)/x$ ,  $G = x/(b-x)$  また  $K$ ,  $n$  は恒数で  $K$  は平衡恒数に関係があり、 $n$  は A B 両イオンの原子価に関係がある恒数である。

ところで(1)式の解釈に著者は<sup>1)</sup>

$$F = P_A = \frac{\text{樹脂中の A イオンの量 (mE)}}{\text{溶液中の A イオンの量 (mE)}}$$

$$G = P_B = \frac{\text{樹脂中の B イオンの量 (mE)}}{\text{溶液中の B イオンの量 (mE)}}$$

としたが、一般には<sup>2)</sup>

$$F = \frac{E_{AR}(\text{mE})}{E_{BR}(\text{mE})} = \frac{\text{樹脂中の A イオン } \textcircled{A} \text{ mE}}{\text{樹脂中の B イオン } \textcircled{B} \text{ mE}}$$

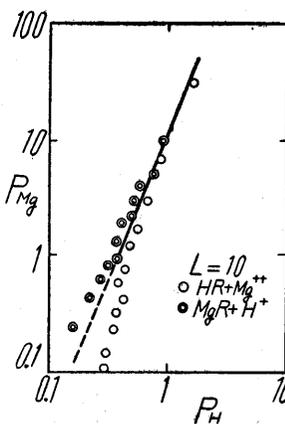
$$G = \frac{E_A(\text{mE})}{E_B(\text{mE})} = \frac{\text{溶液中の A イオンの mE}}{\text{溶液中の B イオンの mE}}$$

とせられている。両者は単一イオン (A イオン) を含む樹脂と単一イオン (B イオン) を含む溶液との交換では同様な関係を示し、また条件をかえても  $n \approx 1$  (例えば 1 価 ~ 1 価のような等原子価の場合) の時は差異が表われない。

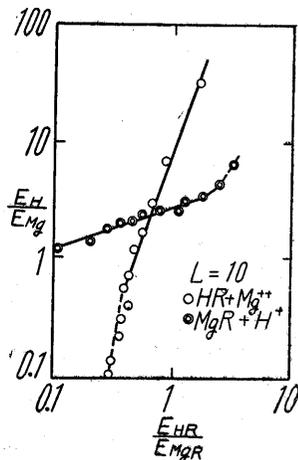
そこで著者は  $n$  が 1 からはずれる交換反応として  $Mg^{++} \sim H^+$  及び  $Cl^- \sim SO_4^{--}$  を選り例えば  $MgR + H^+$ ,  $HR + Mg^{++}$  のように樹脂相のイオンをかえて平衡実験を行い、 $Cl^- \sim SO_4^{--}$  では更に  $R(Cl + SO_4) + SO_4$  のように 2 つのイオンを含む樹脂を用いた平衡実験を行い比較した。

陽イオン交換 ( $Mg^{++} \sim H^+$ ) では樹脂として Amberlite IR-120 を選り、既報告<sup>1)</sup>と同様に、樹脂母体 5g (交換容量 4.95mE/g) を用い、 $L=10$  の条件で行つた。この結果第 1 図及第 2 図において明らかのように平衡が  $P_{Mg} \sim P_H$  に支配されることがわかる。

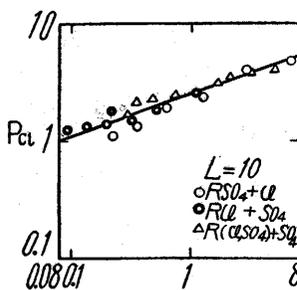
陰イオン交換 [ $R(Cl + SO_4) + SO_4$ ] では樹脂として



第 1 図



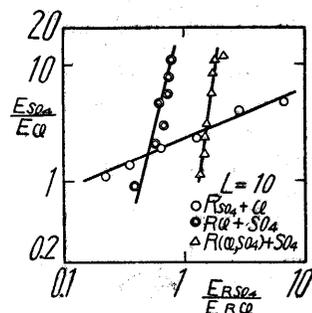
第 2 図



第 3 図

Amberlite IRA-400 を選り、 $Cl^-$  9.98mE,  $SO_4^{--}$  9.12mE を含む樹脂を用い、同様に  $L=10$  の条件で行つた。この場合も第 3 図及び第 4 図のように平衡は  $P_{Cl} \sim P_{SO_4}$  に支配される。ただし  $RCl + SO_4$ ,  $RSO_4 + Cl$  のデータは既に報告したものである。<sup>2)</sup>

以上の実験結果から明らかのように  $P_A \sim P_B$  と  $E_{AR}/E_{BR} \sim E_A/E_B$  とは差異が現われるときはすべて  $P_A \sim P_B$  の方がすぐれていることがわかる。それ故著者は敢えて  $P_A$ ,  $P_B$  すなわちイオンの



第 4 図

分配比がイオン交換平衡において支配的であることを強調する次第である。(1954. 2. 15)

## 文 献

- 1) 山辺, 佐藤, 工化, 54, No. 8, 483 (1951); 山辺, 生産研究, 3, No. 12, 472 (1951)
- 2) 山辺, 工化, 56, No. 9, 645 (1953)
- 3) 例えば Samuelson, Ion Exchangers in Analytical Chemistry, 31-33 (1953)