(日本化学会誌, 1977, (4), p. 475~480)

金属イオン置換型イオン交換樹脂による水, アンモニアおよびオレフィンの吸着

(1976年8月19日受理)

上松 敬禧*・鈴木 喬**・小林 広行*

イオン交換樹脂触媒に関する研究の一環として、遷移金属イオンを主とした金属イオン置換型スルホン酸樹脂における、水、アンモニア、およびオレフィンの気相吸着を60~130°Cの範囲で測定した。その結果、まず前処理の効果として、吸着活性は加熱排気による脱水とともに出現すること、吸着量はブタジエン<水<アンモニアと塩基性の強いもののほど大きく、また樹脂上の金属イオンの電気陰性度と強い相関関係がみられたことから、この種の吸着は金属イオンの酸性に起因することを明らかにした。また、3d-遷移金属イオンで系統的に置換した樹脂触媒における各種の吸着量、アンモニア吸着熱、水の浸潤熱の測定結果は $Mn^{2+} < Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} > Zn^{2+}$ の序列となり、結晶場安定化エネルギーの寄与が推察された。また、単位金属イオンあたりのアンモニアとブテンの吸着量が樹脂上金属イオン濃度の増加とともに急増することに関連して吸着サイトの性質について考察した。

1 緒 言

イオン交換樹脂の触媒作用に関する研究は、従来から主として液相系におけるプロトン酸型樹脂を中心に行なわれてきているが¹⁾、樹脂上金属イオンの触媒作用に関する系統的研究は、無機金属イオン交換体であるゼオライト触媒²⁾などに比べて比較的少ない。著者らは、金属イオン置換型イオン交換樹脂が、一種のイオン-高分子錯体であるとの観点から、これら樹脂触媒上の金属イオンの触媒作用を均一系との対比をも含めて研究を進めてきた³⁾。

本報では、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を樹脂基体とするスルホン酸樹脂上の金属イオンへの気相からの各種の吸着を測定し、吸着活性と金属イオン種、および金属イオン濃度との関連を中心に検討を加え、触媒作用を理解する上での基礎的情報を得ることを目的とした。

2 実 験

2.1 触媒調製

スルホン酸型樹脂として市販の Amberlyst-15 を用い、プロトンを除くため常法にしたがい、まず Na 型 (以下 AMNa と略記する) としたのち、既報³⁾ の方法と同様に、硝酸塩水溶液を用い

て目的の金属イオン置換型 (以下 AMNaM と略記する) とした。金属イオン M への置換量は置換前後の溶液中の金属イオン量をキレート滴定で求めて算出し、また対陰イオン ($-SO_3^-$) 量の尺度としてのイオン交換容量は AMNa の酸-塩基滴定により決定した。これらの実測値は表1に示す。イオン交換後の触媒は、90°Cで3日間乾燥し、デシケーター中に保存した。各触媒試料の重量基準はすべてこの状態の乾燥樹脂とし、イオン交換率は、イオン交換にともなう重量変化を補正した上、交換前の AMNa 触媒を交換容量の基準とした。

2.2 吸着測定

原則として、石英コイルバランス (感度 6.54 mg/mm, 最大負荷 2g) を用いたが、吸着量の少ないブタジエン吸着の測定には、定容系における圧力変化を観測する方法を用いた。試料の前処理は、後で述べる予備実験の結果を考慮して 150°C, 10^{-4} mmHg 以下で排気とし、恒量化した値からの重量増、または圧力変化を求めて吸着量を算出した。

2.3 浸潤熱測定

前処理として、110°C, 5時間加熱排気した試料をアンプルに封入し、双子型伝導熱量計 (応用電気製, CM 204 型)⁴⁾ を用いて浸潤熱を測定した。試料は完全置換型の Amberlyst (AMM) 系樹脂と、同じくダイヤイオン (HPK-M) 系樹脂を用い、測定温度は 25°C, 溶媒は水である。

3 結果と考察

3.1 前処理排気温度の脱水への影響

本実験に用いた触媒試料は調製時の乾燥条件や保存条件が厳密に同一ではあり得ないため、出発試料の状態を統一するために、加熱排気にさき立ち、室温で恒量化するまで排気した。

4) 鈴木 喬, 高橋英司, 早川保昌, 分析機器, 12, 83(1975)。

* 千葉大学工学部, 280 千葉市弥生町

** 山梨大学工学部, 400 甲府市武田

- 1) a) 垣花秀武, 成田耕三編著, 関得一郎, “イオン交換”, 広川書店(1960)p. 133.
b) 触媒学会編, 山田俊一, “触媒便覧”, 地人書館(1967)p. 727.
- 2) “Molecular Sieve Zeolites”, I, II, Am. Chem. Soc. (1971).
- 3) a) T. Uematsu, K. Tsukada, M. Fujishima, H. Hashimoto, *J. Catal.*, 32, 69(1974).
b) 垣川正樹, 塚田 清, 上松敬禧, 橋本栄久, 日本化学会第 30 春季年会発表, 4B14(1974) など。

Table 1 Ion-exchange capacity and the fraction of cation-exchanged (AMNaM series)

Catalyst form	Capacity (meq/g-cat.)	Fraction of M (eq-%)	Valence of M
AMNa	3.77	—	—
AMNaCa	3.80	69.6	2
AMNaAl	3.93	75.6	3
AMNaFe	3.80	76.5	3
AMNaTh	3.33	100	4
AMNaMn	3.73	67.4	2
AMNaCo	3.71	64.0	2
AMNaNi	3.72	61.8	2
AMNaCu	3.69	64.8	2
AMNaZn	3.69	62.6	2
AMNaBi	3.16	69.3	3

Fig. 1 Dehydration by evacuation at high temperatures

The samples were pre-evacuated completely at room temperature.

1: AMNaAl, 2: AMNaFe, 3: AMNaCa, 4: AMNaTh, 5: AMNa

この恒量化した試料を基準として、以後段階的に逐次昇温し、各温度で恒量化するまで加熱排気した場合の重量減少の結果を図1に示す。一般にこの種の高橋かけ度のMR(巨大網状構造)型のスルホン酸樹脂では、耐熱性のもっとも劣るH型樹脂でも150°Cまでの加熱排気では脱スルホン酸や分解はほとんど起こらないことが交換容量や触媒活性の変化から確認されているので⁵⁾、図に示す重量減少はすべて脱水に基づくものであるとしてよい。

まず、室温排気による脱水量 (mmol/g) は、AMNaTh: 2.6, AMNaFe: 8.9, AMNaAl: 0.80, AMNaCa: 5.1, AMNa: 4.8と試料による差がいちじるしかったが、上に述べたように、これは金属イオンの種類のみに依存するとはいえないために定量的比較は難しい。さらに加熱排気にともなう脱水は室温排気で脱水量の小さかったAMNaAlを含めて、おおむね130°Cまでの排気で大部分は完了し、さらに150°Cまでの排気では金属イオンによる差はあるもののその脱水量はわずかであることがわかる。一方、150°Cで排気した金属イオン置換型およびH型樹脂でブテン異性化反応にともなう重水素の触媒からの取り込みがあることから⁶⁾、150°Cの排気後もなお一部のヒドロキシル基(あるいは吸着水)がこれらの樹脂触媒上に存在することが明らかである。以上の結果から、きわめて現象的にはあるが、これらの触媒上の水を、

(1) 室温排気で脱水するもの、(2) 150°Cまでの排気で脱水するもの、(3) 同じく加熱排気後もなお残存するもの、に形式的に分類することができる。(1)には、おもに粒界、クラック、溝(channel)内や細孔内の吸着水や物理吸着水⁷⁾、(2)にはおもに第一水和殻の直接に対陰イオンや官能基に配位した配位水で化学吸着の性格の強いもの、(3)はとくに強い分子状の吸着水または解離吸着したヒドロキシル基が主であろうと推測されるが、この区分は明確でない。従来、低橋かけ度のスルホン酸樹脂における水和状態に関しては液中または適度な相対湿度下で検討され、電解質溶液との対比で論議されてきた。Glueckaufら⁷⁾はプロトン、または金属イオンの水和数を吸着量から求めて、一般にハロゲン化物水溶液中の場合と大差がないとし、Zundelら⁸⁾はH型で水素結合したトリ〜テトラアqua錯体をIRの観測から指摘し、Cohenら⁹⁾はCu置換型ではヘキサアqua錯体、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ を形成していることをESRの結果から報告している。なお、MR型樹脂に関する報告例はきわめて少ない。

これらのデータを基礎にして、本実験における脱水量を検討してみる。用いた試料の交換容量は3.3~3.9 meq/gであり、これは官能基の数に相当する。一方、保存状態から150°C排気までの脱水量 (mmol/g) は5.6 (AMNaTh)、~12.9 (AMNaFe)といずれもスルホン酸基の数よりも多いことを示している。AMNaFeに関して、ゲル型樹脂での $(-\text{SO}_3^-)$ への水和数⁷⁾1と、 Na^+ 、 Fe^{3+} への希薄水溶液での水和数¹⁰⁾4, 6をそれぞれあてはめて評価すると、その含水量は13.2 mmol/g (23.7 wt%)に相当する。この結果は、上記の150°Cまでの総脱水量に匹敵するものであり、少なくともAMNaFeには、希薄溶液中の水和数に相当する水が存在していたことを示唆する。

一般に樹脂基体のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体への水の吸着は弱く、官能基や酸性の強い金属イオンの導入によって吸着量が増加することが知られているほか、この程度の交換容量のスルホン酸樹脂での平均プロトン間距離が8Å程度とされていること¹¹⁾を考慮すると、加熱排気前の金属イオン置換型イオン交換樹脂上の水は、その大部分が直接金属イオンに配位しているものと推定される。また、水和金属イオンの加水分解しやすいイオンに置換した場合、たとえば、AMNaThなどでは、イオン交換のpH条件の変化や加熱処理の段階に応じて一種のヒドロキシル錯体 $(\text{RSO}_3^-)_m\text{M}^{n+}(\text{OH})_{n-m}(\text{H}_2\text{O})$ を形成する可能性も強く、そのために脱水過程は単純でなく、また完全な脱水、脱ヒドロキシル基が困難になることが予測される。事実、AMNaThなどの150°Cまでの脱水量は明らかに少ない。

なお、樹脂上金属イオンの水和状態およびその脱水過程の詳細は、各温度での吸着量の測定、昇温脱離の観測のほか、金属イオンの種類によっては、ESR、メスパウアー、NMRなどの分光学

6) たとえば第2水和殻までを含むものなど。

7) E. Glueckauf, G. P. Kitt, *Proc. R. Soc. London*, A 214, 207(1951); A 228, 322(1955).

8) G. Zundell, H. Noller, G. M. Schwab, *Electrochem.*, 66, 129(1962).

9) C. H. Wirgin, R. Cohen, *J. Phys. Chem.*, 71, 2556 (1965).

10) C. Glidwell, *Inorg. Chim. Acta*, 15, 85(1975); 日本化学会編, 化学総説, “イオンと溶媒”, No. 11(1976).

11) H. G. Gregor, M. Frederik, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 57, 87(1958).

Fig. 2 Effect of pre-evacuation on the adsorption of 1, 3-butadiene

Sample : AMNaFe (Fe³⁺ content : 76.5 eq-%)

Pre-evacuation : 2 hrs at each temperature.

Adsorption —

Temperature : 60°C, Pressure : 100 mmHg

的手段によつての解明が可能であらう。

3.2 加熱排気による吸着活性の変化

AMNaFe 触媒の前処理排気温度を変えた場合の 1, 3-ブタジエンの吸着量の変化を図 2 に示した。これから、80°C 付近の加熱排気ですでに一部の吸着サイトが出現していること、100°C の高温排気によっていじりしく吸着活性が増大し、130°C 以上では、ほぼ定常活性を示すことがわかる。この結果は、図 1 における脱水による減量が、130°C の加熱排気ではほぼ完了するという結果と対応すると考えられる。すなわち、約 80°C 以上で排気した樹脂触媒には、配位水の一部が脱離して金属イオンの空配位が生成されはじめ、130°C 以上ではその大部分が脱離してブタジエンなどの吸着サイトが形成されたと推定される。なおこの結果と耐熱性を考慮して前処理を 150°C 排気とした。

3.3 水の吸着

各種の金属イオン置換型イオン交換樹脂の 130°C における水の吸着等温線を図 3 に示す。これから、AMNaCu 触媒を除いて、いずれも水蒸気分圧 2.5 mmHg 以上では平衡吸着量は増加せず、見かけ上飽和していると見られること、さらにこの飽和吸着量は置換した金属イオンの種類に強く依存していることが明らかであ

Fig. 3 Isotherms for water adsorption

Pre-evacuation : 150°C for 3 hrs, Adsorption : 130°C

1 : AMNa, 2 : AMNaCu, 3 : AMNaCo, 4 : AMNaNi, 5 : AMNaZn, 6 : AMNaMn

る。樹脂基体への水の吸着はきわめて弱く、この実験条件下では起こらないこと、金属イオン置換型のうち吸着量のきわめて少ないものもあることから、対陰イオンへの吸着は無視できると考えられる。しかるに、樹脂上の Na⁺ への吸着は、図から無視できないことが明らかであるので、一般に AMNaM 上の Na⁺ への吸着量は AMNa 上の Na⁺ への吸着と同じ割合で起こるものと仮定した。この値を補正したのち、樹脂上金属イオン M の単位量あたりの吸着量を算出したところ H₂O/M < 1 となった(図 6, 7)。この値は十分な水の存在下でのスルホン酸樹脂における銅イオンの水和錯体が、[Cu(H₂O)₆]²⁺ となっており、脱水処理によって、[Cu(H₂O)₄]²⁺ を経由するという報告¹²⁾や低橋かけ度(0.5% ジビニルベンゼン)樹脂上の金属イオンに対する水和数が室温付近で、Na⁺: 2.0, Li⁺: 3.3, Mg²⁺: 5.1, Zn²⁺: 5.3, Al³⁺: 11.9, La³⁺: 7.5 などという報告⁷⁾とくらべて明らかに少ない。また、ゲル型のスルホン酸樹脂 (Amberlite IR-120) を遷移金属イオンで置換し、90°C で排気した場合の水和数を水素のオルト-パラ転換反応によって求めた結果では、いずれも 1.7~2.5 と報告されている¹³⁾。しかし、本実験に用いた樹脂は、橋かけ度の高い巨大網状構造のものであり、吸着温度が沸点よりかなり高いことを考慮すると矛盾はないものと思われる。

H 型スルホン酸樹脂における室温付近の IR の観測では、隣接するスルホン酸基同志が水素結合を通して会合錯体を形成していること、水⁸⁾、ギ酸、エタノール¹⁴⁾などが同じく水素結合によって複数のスルホン酸基上にキレート型錯体を形成し得ることが確認されている。金属イオン置換型樹脂触媒の場合もこの可能性はあるが、本実験の条件下では、温度、平衡圧、および観測された吸着量の H₂O/M が小さいことなどを考慮すると、むしろ単純に水分子として、あるいは一部分解してヒドロキシル基として、直接金属イオンに配位、吸着していると考えの方が妥当であらう。

3.4 アンモニアの吸着

130°C におけるアンモニアの吸着等温線を図 4 に示す。この実験条件下では、樹脂基体へのアンモニアの吸着は無視できる。水

Fig. 4 Isotherm for ammonia adsorption

Pre-evacuation : 150°C for 3 hrs, Adsorption : 130°C

1 : AMNaCu, 2 : AMNaCo, 3 : AMNaFe, 4 : AMNaNi, 5 : AMNaNi, 6 : AMNaMn, 7 : AMNa

12) G. Zundel, A. Murr, Z. Phys. Chem., 54, 59(1967).

13) Y. Tezuka, I. Kanesaka, K. Toyooka, T. Takeuchi, Z. Phys. Chem., N. F., 80, 210(1972).

14) R. Thorton, B. C. Gates, 5th Intern. Congr. on Catal., 20-1 (1972); J. Catal., 34, 275(1974).

の吸着の場合と比較して特徴的な点は：(1) AMNa への吸着量は他の金属イオン置換型とくらべて相対的に小さいこと、(2) AMNaM 型への吸着量が一般に水の場合より大きく、 $\text{NH}_3/\text{M} > 1$ であること、(3) 金属イオンの種類によっては、高温で吸着量が大きいのにもかかわらず飽和の傾向がなお見られないこと、である。(2)の単位金属イオンあたりの吸着量は、 Na^+ への吸着量を水の場合と同様に補正した値であるので、得られた結果(図4, 5)は、直接金属イオンに配位吸着しているアンモニアの平均数である。アンモニアの配位数が平衡圧 5 mmHg 以下ですでに1を超えるものが多いことから、水との吸着量の差は気相分圧の相違によるのではなく、吸着力の差によるものである。アンモニアの吸着量が大きく、 $\text{NH}_3/\text{M} > 1$ となった原因は、単に塩基性が強いだけでなく、アクト錯体にくらべてより安定なアンミン錯体 $(\text{R}-\text{SO}_3^-)_n\text{M}^{n+}(\text{NH}_3)_m^{15)}$ が形成されたためであろう。

なお、吸着等温線は吸着量の小さい領域ですでに Langmuir 式に適合せず、配位したアンモニア分子間または隣接基との相互作用のあることが示唆される。

3.5 樹脂上金属イオン濃度の影響

図5には、AMNaFe, AMNaBi 系触媒に関して、60°C におけるアンモニアおよび1-ブテンの吸着に対する金属イオン濃度の影響を示した。AMNa に対する吸着は少ないので、いずれも金属イオン、 Fe^{3+} , Bi^{3+} への直接的な吸着であるとみなせる。これらの金属イオンの吸着サイトが完全に独立で、均一系における金属イオンの場合と同様にその活性が等しく、かつ誘起的不均一性が無視できるならば、単位金属イオンあたりの吸着量は交換率に依存せず一定のはずである。図5の結果はこれに対して、樹脂上金属イオン濃度の増加が吸着量の相乗的増大をもたらすことを示しており、吸着分子間または隣接吸着サイト間の相互作用の存在することが示唆される。イオン交換樹脂上のスルホン酸基のプロトン、または置換金属イオンの活性がイオン交換に関しては均一であるにもかかわらず、触媒活性に関しては不均一性を示唆する挙動を示すことはすでに知られており、液相懸濁系におけるエ

Fig. 5 Influence of the cation concentration on the adsorption of ammonia and 1-butene

Pre-evacuation : 150°C, for 3 hrs

Adsorption—

Temperature : 60°C, Pressure : 100 mmHg

1: NH_3 on AMNaFe series

2: 1-Butene on AMNaFe series

3: NH_3 on AMNaBi series

ステル加水分解における金属イオンとプロトン¹⁶⁾、同じくエタノール分解におけるプロトン濃度¹⁷⁾の増加は単位イオンあたりの活性の減少を示し、気相不均一性におけるブテン異性化反応では、プロトンおよび Fe^{3+} などの樹脂上濃度の増加は相乗的な活性の増大をもたらした¹⁸⁾。気相系における後者の結果は、図5の吸着量の変化の挙動と一致しており、ブテン異性化活性の増大の主因は、その反応中間体の急激な増加によるものであることを示唆している。

3.6 金属イオンの酸性と吸着との関係

予備的実験から、H型、金属イオン置換型樹脂触媒とも、酸素、水素、二酸化炭素などの吸着は起こらないことを確認した。一方、水、アンモニア、オレフィンなど塩基と考えられるものに対して強い吸着能を示し、AMNaFe における吸着量の大きさは アンモニア > 水 > 1,3-ブタジエン > 1-ブテン と塩基性の強さの順に一致し、一種の酸-塩基反応であることがうかがわれた。

図6には、樹脂上金属イオンの単位量あたりのアンモニア、1,3-ブタジエンの平衡吸着量と水の飽和吸着量を酸性の一つの尺度である金属イオンの電気陰性度¹⁹⁾に対して示したものである。なお、1,3-ブタジエンの吸着も AMNa への吸着量がきわめて少ないことから、樹脂基体への吸着は無視できるのですべて活性な金属イオンへの吸着と考えてよい。この結果は、いずれも明らかに吸着が金属イオンの酸性に強く依存していることを示すものと考えられる。なお樹脂上の Fe^{3+} へのアンモニアの吸着量が予想より小さな値であるが、 Fe^{3+} を含む2価の遷移金属イオンが一般に均一系で安定な六配位錯体を形成しやすいのに対して Fe^{3+} は比較的困難であること、後で述べる結晶場安定化エネルギーの寄与のない $3d^5$ 構造であることに関連していると思われる。

Fig. 6 Activity for adsorption vs. electronegativity of cation on the resin

Pre-evacuation : 150°C for 3 hrs

Adsorption—

	Temperature (°C)	Pressure (mmHg)
1,3-Butadiene	60	100
H_2O	130	4.58
NH_3	130	10

15) 鎌田薩男, 田代 誠, 工化, 73, 1083(1970).

16) 谷口彰正, 上松敦昭, 橋本栄久, 日本化学会第 32 春季年会発表, 3K38(1975).

17) B. C. Gates, L. N. Johanson, *J. Catal.*, 14, 69(1969).

18) 触媒学会編, 田中慶一, “触媒便覧”, 地人書館 (1967) p. 752.

Fig. 7 Adsorption over 3d-series transition metal cation on the resin

Pre-evacuation: 150°C for 3 hrs

Temperature and pressure for adsorption: See Fig. 6

3.7 遷移金属イオン置換型樹脂触媒における吸着

図7には、2種の3d遷移金属イオン $d^5 \sim d^{10}$ で置換した一連のAMNaM型触媒におけるアンモニア、水、ブタジエンの吸着量を示した。樹脂基体への吸着は無視できるほど少なく、ナトリウムイオンへの吸着は補正してあるので、これらの値は直接金属イオンに配位した平均吸着分子数に相当する。この結果から金属イオンあたりの吸着量は、いずれも $Mn^{2+}(d^5) < Co^{2+}(d^7), Ni^{2+}(d^8), Cu^{2+}(d^9) > Zn^{2+}(d^{10})$ の順に変化しており、均一系における金属イオンのアンミン錯体やキレート錯体の生成定数、水和金属イオンの加水解離に関する平衡パラメーター¹⁹⁾、さらには不均一系における金属酸化物での触媒活性に関する序列を示す、いわゆる、Dowdenパターン²⁰⁾と類似の傾向を示すことがわかる。樹脂上金属イオンの場合、均一系での錯体形成の場合と異なり、その吸着過程や、吸着錯体の構造が明確であるとはいまだいい難いが、得られた結果は同一条件下での平均吸着量であることから、吸着錯体形成に関する平衡を少なくとも相対的に反映したものであると見ることができる。

この点に関して、気相における塩基の吸着熱測定、および液相懸濁系における浸潤熱の測定から、直接、エネルギー的に検討した結果を図8に示す。前者は、120~130°Cで吸着等温線から求めた $NH_3/M=1$ における吸着熱であるが、 d_5, d_{10} の Mn^{2+}, Zn^{2+} では小さく、 $d_7 \sim d_9$ の $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ で明らかに大きな値となった。また水の浸潤熱においても、樹脂基体の異なる二系列の触媒系列で、平行的な類似の序列 $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} > Cu^{2+} >$

Fig. 8 Heat of hydration, adsorption, and immersion on 3d-transition metal cations

Pre-evacuation: 110°C for 5 hrs

a: Heat of hydration, Temperature: 25°C, See ref. 19).

b: Heat of adsorption for NH_3 (AMNaM series), Temperature: 120~130°C at $NH_3/M=1$.

c: Heat of immersion for H_2O , Temperature: 25°C.

1: HPK-M series, 2: AMM series

Zn^{2+} の特徴的な傾向がみられた。官能基を同じとする二系列での浸潤熱における差は、樹脂基体の相違に基づく一種の高分子効果であると思われる。これらの結果から、図7で観測された吸着量の共通したパターンはエネルギー的にも確認され、吸着錯体または水和錯体における中心金属イオンへの配位エネルギーの強さを反映しているといえる。

一般に外部電子の遮蔽効果の少ない3d遷移金属イオンにおける各種錯体の生成定数、配位熱や酸化物、硫化物、塩類における格子エネルギーなど各種の平衡パラメーターに関して、共通して上記の序列と類似のパターンが現われることが知られている¹⁹⁾²¹⁾。これらの結果は、酸化物表面における触媒活性に関するDowdenパターンを含めて、周囲の各種配位子が中心金属イオンの3d軌道に与える結晶場の影響の観点から説明される。すなわち、図8aは気相における金属イオンの水和熱を各種の熱力学データから算出した結果であるが、この挙動は、弱結晶場における六配位八面体型錯体における結晶場安定化エネルギー(Dq単位)が $d_5 \sim d_{10}$ まで、0, 4, 8, 12, 6, 0と変化するパターンに一致しており、結晶場安定化エネルギーの寄与として理解されている¹⁹⁾。なお、 Mn^{2+} と Zn^{2+} を結ぶ鎖線は、この寄与分を補正した場合の電気陰性度の変化によるとする仮想値である。

図8b,cに示したイオン交換樹脂上の金属イオンに関する、気相におけるアンモニア吸着熱、液相懸濁系における水の浸潤熱も共通してこのパターンに類似した挙動を示すことから、結晶場の影響があるものと推定される。

19) F. Basolo, R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", John Wiley and Sons, N. Y. (1958) p. 34.

20) D. A. Dowden, *Catal. Rev.*, 5, 1(1971).

21) B. N. Figgs 著, 山田祥一郎訳, "配位子場理論", 南江堂(1969).

Adsorption of Water, Ammonia and Olefins on Cation-Exchanged Ion-Exchange Resins

Takayoshi UEMATSU*, Takashi SUZUKI** and Hiroyuki KOBAYASHI*

* *Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Chiba University; Yayoi-cho, Chiba-shi 280 Japan*

** *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Yamanashi University; Kohfu-shi 400 Japan*

The adsorption of NH_3 , H_2O , 1-butene, and 1,3-butadiene on cation-exchanged sulfonate resins was studied at 60~130°C. The water coordinated with the cation and the counter anion of the resin was removed by pre-evacuation above 130°C (Fig. 1) and the adsorption of 1,3-butadiene on Fe(III)-exchanged resin was remarkably enhanced by this pretreatment (Fig. 2). The amount of adsorption generally increased with the basicity of the adsorbate: 1-butene < 1,3-butadiene < H_2O < NH_3 , and strongly depended on the electronegativity of the exchanged cation (Fig. 6). The fact that the amount of adsorption per unit amount of cation increased with the increase in the cation concentration on the resin indicates that the activity to the cation site is not uniform (Fig. 5). As for a series of 3d-transition metal cation-exchanged resin, the activity for the adsorption of NH_3 , 1,3-butadiene, and H_2O was in the order, Mn^{2+} < Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} > Zn^{2+} (Fig. 7). Similar trends were also found for the heat of NH_3 adsorption and for the heat of wetting of water (Fig. 8).

~~~~~