

イオン交換発展の歴史

山 辺 武 郎

1. はし が き

1850 年イギリスの J. T. Way と H. S. Thompson は硫酸アンモニウム溶液のような肥料を土壤中に通したとき、アンモニウムがなくなり、それと当量の硫酸カルシウム溶液を得た。これがイオン交換の発見である。

イオン交換はこのように溶液がイオン交換体と接触すると溶液のイオンが交換される現象で、陽イオンの交換を行なう交換体を陽イオン交換体、陰イオンの交換をおこる交換体を陰イオン交換体という。たとえば陽イオン交換体は不溶性の高分子陰イオンを含む高分子電解質であり、かつ高分子陰イオンと当量の陽イオンたとえばカルシウムイオンは可動イオンであって、溶液と接触すると、その陽イオン、たとえばアンモニウムイオンと適当な割合にまで交換がおこる。イオン交換は、したがって一種の化学反応で平衡に達する。

2. イオン交換体の種類

イオン交換反応を示す物質すなわちイオン交換体は第 1 表に示すような種類がある。

第 1 表 イオン交換体の種類

イオン交換体	無機交換体 (粒状)	天然物—カ伊利ヨク石 (グリーンサンド)・フッ石 (ゼオライト)
		人工品—合成ゼオライト, ジルコニウム系交換体
	有機交換体 (粒状)	天然物—アルギン酸, ペクチン 天然物を加—炭質交換体 工したもの 人工品—イオン交換樹脂
種々の形状をもつ交換体	イオン交換膜, イオン交換液 イオン交換ゼンイ, イオン交換紙	

次にこれらのイオン交換体の発展のあとをたどってみる。

3. 天然イオン交換体への関心

イオン交換の発見は天然の土壤においてなされた。土壌中にはフッ石類似の成分があり、それが陽イオン交換体として作用することを知った。その後カ伊利ヨク石も同様な性質のあることを知り、とくにアメリカでは砂状のカ伊利ヨク石すなわちグリーンサンドが産出し 1880 年頃より広く硬水軟化に用いられた。

天然物の有機交換体であるアルギン酸、ペクチンはあまり関心を引かれなかったが、最近アルギン酸の生産が

軌道にのるに従いようやく注目せられてきた。アルギン酸は陽イオン交換体として種々の特長たとえば第二鉄イオン (Fe^{2+}) をよく選択的に捕集する性質があるが、熱などに不安定な点、アルカリ金属塩たとえばナトリウム塩などが水に可溶性である点など欠点も多い。本研究所でも高橋武雄教授指導の下に研究が進められ、筆者の研究室もこれに協力している。詳細については本紙 21 頁を参照されたい。

天然物を加工した交換体としては、石炭を濃硫酸処理した炭質交換体は 1930 年頃より実用段階に入り、酸によって再生できるので一時陽イオン交換体として用いられた。

生体膜は今後天然イオン交換体として重大な関心を持たれるものの一つであろう。人体においても種々の生体膜はイオン交換能をもち、それによりたとえばイオンの透過、分泌液の調整を行なっている。今後の研究にまっべきものが多い。

4. 無機交換体の歴史

天然無機交換体としては、砂状のカ伊利ヨク石すなわちグリーンサンドが発見されて、広く硬水軟化に用いられたことはすでに述べた。

その後 1907 年ドイツの R. Gans はフッ石類似の物質を合成した。フッ石は天然にも産出するがその量はあまり多くなかった。ゼオライト (zeolite) はフッ石の英語であるが一般にフッ石のようなケイ酸質交換体を広く総称するようになったので、合成品を合成ゼオライトと称し、グリーンサンドと共に陽イオン交換体として広く硬水軟化に用いられた。

Gans の合成法は乾式法で、ソーダ灰、カオリン、ケイ砂などを溶融し、水で処理したものであるが、その後 1930 年頃より湿式法すなわち硫酸アルミニウム溶液あるいはアルミン酸ナトリウム溶液にケイ酸ナトリウム溶液を加えて得た沈殿を処理してつくった合成ゼオライトが用いられた。このものは $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ の組成で、比較的イオン交換容量が大 (4 mE/g, mE はミリ瓦当量数) で、ごく最近まで硬水軟化に広く用いられていたが、酸に可溶性で酸を用いて再生することができないこと、物理的に不安定なため、今日ではほとんど陽イオン交換樹脂とくにポリスチレンスルホン

酸樹脂によっておきかえられてしまった。

しかし合成ゼオライトはモレキュラー・シーブとしてその利用が期待されている。すなわち合成ゼオライトは加熱によって連続的に脱水され、脱水ゼオライトはその製法によって決まった大きさの孔径でもって外部と連絡しており、その孔径以下の大きさの分子を吸着するが、それ以上の大きさの分子は吸着しない。これによってとくに炭化水素の分離などが試みられている。

モレキュラー・シーブは最近アメリカの Linde Air Products 社で工業的に生産されている。4 A型モレキュラー・シーブは有孔径 4 Å の均一細孔をもち、一種のナトリウムゼオライトでメタン、エタンは吸着するがプロパンは吸着しない。5 A型モレキュラー・シーブは有孔径 5 Å の均一細孔をもち、4 A型のナトリウムの 1/3 あるいはそれ以上がカルシウムでおきかわったもので、正ヘプタンなどのパラフィン族炭化水素中のノルマル化合物は吸着するが、ベンゼンなど芳香族炭化水素は吸着しない。

最近耐熱性でかつ放射線に安定な交換体として、ジルコニウム系交換体のような無機交換体が、再び注目されてきた。磷酸ジルコニウム交換体は陽イオン交換体で4価のジルコニウム塩に磷酸を加えて得た沈殿を遠心分離により溶液を除いた後乾燥、粉碎、篩別してつくる。交換容量は常温で 1 mE/g 程度で、200°C でも 0.7 mE/g 程度に減少するのみである。水酸化ジルコニウム交換体は陰イオン交換体でオキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl₂) をアンモニアで沈殿し上と同様にしてつくる。

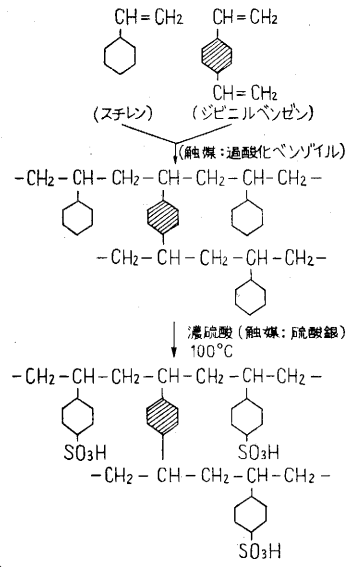
5. イオン交換樹脂の発展

1935年イギリスの B. A. Adams, E. L. Holmes はフェノール水酸基をもつ樹脂が、陽イオン交換反応を示すことを見出した。その後すぐフェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとを縮合させたものが、強酸性陽イオン交換樹脂として、またメタフェニレンジアミンとホルムアルデヒドとを縮合させたものが、弱塩基性陰イオン交換樹脂として用いられた。実用的な陰イオン交換体はかくして初めて製造されたのである。

ついで 1944 年アメリカの G. F. D'Alenio はスチレン系イオン交換樹脂を発明した。すなわちスチレンと架橋剤であるジビニルベンゼン (普通は約 8%程度含んでいる) とを共重合して得た樹脂を濃硫酸でスルホン化して、第 1 図のような構造をもつ強酸性陽イオン交換樹脂を得、また 1950 年頃にはスチレン-ジビニルベンゼン共重合物を塩化亜鉛のようなフリーデルクラフツ型触媒を用い、クロルメチルエーテルでクロルメチル化し、ついで第三アミンと反応させて第 2 図のような強塩基性陰イオン交換樹脂の製造に成功し、今日の樹脂が完成した。とくにこの方法は重合を懸濁重合で行なうことにより球状樹脂をつくることができ、カラムなどの充填の際の均

一性と物理的安定性が得られた。

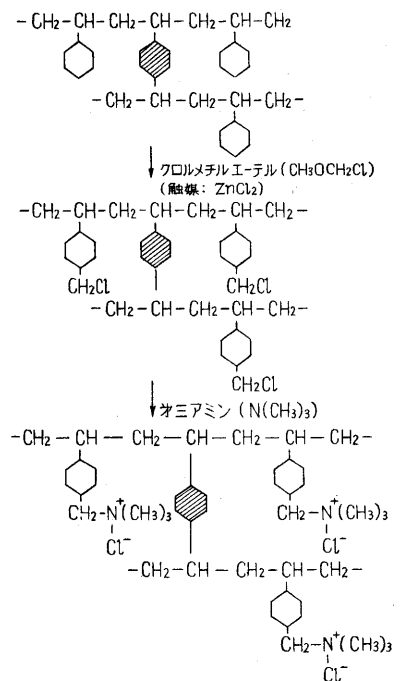
市販のイオン交換樹脂はこのほかに、たとえばメタクリル酸とジビニルベンゼンとを共重合してつくる弱酸性陽イオン交換樹脂がある。また陰イオン交換樹脂ではスチレン系樹脂の場合に、アミンとして第三アミンでもトリメチルアミンを用いたものと、ジメチルエタノールアミンを用いたものがあり、前者は I 型の



第 1 図 強酸性陽イオン交換樹脂

強塩基性陰イオン交換樹脂、後者は II 型の強塩基性陰イオン交換樹脂 (後者の方がやや塩基性が弱い) といいい、またアミンに第二アミンなどを用いたものは弱塩基性陰イオン交換樹脂として市販されている。

第 2 表にこれらのイオン交換樹脂の製造会社名と商品名を示した。



第 2 図 強塩基性陰イオン交換樹脂

最近イオン交換樹脂類似の特殊捕集樹脂として種々のものが製造されている。ここにいう特殊捕集樹脂とは目的の物質を捕集し、ついで適当な方法でその物質を回収すると共に樹脂を再生できるもので、イオン交換樹脂と同様に消耗せず何サイクルも使用できる種類のものである。

特殊捕集樹脂には電子交換樹脂、脱色樹脂、キレート樹脂などの高度選択性樹脂、光学活性樹脂、スネーク・

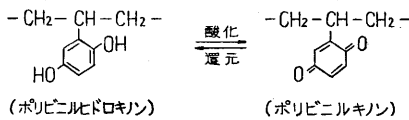
第 2 表 主要なイオン交換樹脂製造会社名と商品名

製造会社名	強酸性陽イオン交換樹脂	弱酸性陽イオン交換樹脂	強塩基性陰イオン交換樹脂 (I型)	強塩基性陰イオン交換樹脂 (II型)	弱塩基性陰イオン交換樹脂
東京有機(日) Rohm & Haas 社(米) (販売店日本オルガノ商会)	Amberlite IR-120	Amberlite IRC-50	Amberlite IRA-400	Amberlite IRA-410	Amberlite IR-45 (Amberlite*) IR-4B
三菱化成(日)	ダイヤイオン SK#1		ダイヤイオン SA#100	ダイヤイオン SA#200	
日本ゼオライト(日)	ゼオレックス SA		ゼオレックス SB I	ゼオレックス SB II	
Dow Chemical 社(米)	Dowex-50		Dowex-1	Dowex-2	Dowex-3
Permutit 社(米)	Permutit Q		Permutit S-1	Permutit S-2	

* Amberlite IR-4B は縮合型の樹脂である。

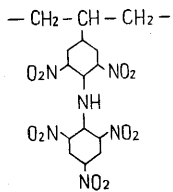
ケイジ樹脂, 選択膨潤樹脂などがあるが, そのうちの二三のものについて説明する。

電子交換樹脂は酸化還元反応を可逆的に行なうことのできる樹脂で, たとえば第 3 図のようなビニルヒドロキノンの重合物がこれである。この樹脂は還元状態で水の溶存酸素を除くのに用いられている。すなわち酸素を固定して酸化状態となった樹脂は還元剤で再生して再び使用する。



第 3 図 電子交換樹脂

高度選択性樹脂は主としてキレート結合などを利用して, 特定のイオンを捕集する樹脂でキレート樹脂がその代表的のものである。1948 年ノルウエーの A. Skogseid は第 4 図のような構造をもつ陽イオン交換樹脂をつく



第 4 図 カリウム選択性樹脂

り, カリウムイオンに対する選択性のあることを認めた。その後 2 組以上の交換基 (あるいは官能基) をもつキレート樹脂が多種類製造され, 銅, ニッケル, 鉄イオンなどに対してそれぞれ選択性のあることが認められている。

スネーク・ケイジ樹脂は強塩基性陰イオン交換樹脂の中に弱酸性陽イオン交換樹脂をもつような両性樹脂で, たとえばグリセリンと食塩の混合溶液を通すと食塩の Na^+ と Cl^- は弱く捕集せられ, グリセリンのような非イオン性物質は捕集されずに溶出する。ついで水で洗うと弱く捕集されたイオン性物質の食塩は除去, 樹脂は再生され, 結局グリセリンと食塩との分離を行なうことができる。

6. 種々の形状をもつイオン交換体とくにイオン交換膜の研究

最近イオン交換膜をはじめとしてイオン交換液, イオン交換ゼンイ, イオン交換紙など種々の形状をもつイオン交換体が研究され, すでに実用化の域に達したのものもある。

1951 年アメリカの W. Juda はフェノールスルホン酸樹脂を膜状に成形することに成功した。これからイオン交換はイオン交換膜の発展という新しい歴史を生むこととなった。

まず各国とくにアメリカ, 日本でイオン交換膜の製造の研究が行なわれた。アメリカでは主として海水より用水の製造, 日本では海水の濃縮による食塩の製造を目標とした。その結果初めに得たフェノール系の均質膜あるいは不均質膜に代り, スチレン系の良質の均質膜が次第に製造されるに至った。わが国では旭硝子 K K, 旭化成 K K, 徳山曹達 K K の研究が最も進んだものといわれ, すでに旭化成の子会社の新日本化学 K K はイオン交換膜による製塩の申請を行ない, 他社もこれにならい, やがてイオン交換膜による製塩は従来の塩田法にとって代る形勢となってきた。これらの詳細については 14 頁を参照されたい。

イオン交換膜はさらに種々の薬品の製造や精製などに広く利用せられる可能性をもっている。筆者の研究室では粒状のイオン交換樹脂から比較的良質の不均質イオン交換膜の試作に成功し, それを用い種々のイオンの透過性について系統的に研究を進めている。最近筆者等はアミノ酸の透過性の研究から, アミノ酸はいかなる pH でも陽イオン透過性および陰イオン透過性を有し, したがってアミノ酸は溶液中で陽イオンおよび陰イオンの両方の状態で存在しているものと推定した。

イオン交換液すなわち液状イオン交換体は処理液に不溶で適当な溶媒に可溶性のイオン交換体で, 最近 Rohm & Haas 社から陰イオン交換体が Amberlite LA-1 などとして発売せられている。これは脂肪族アミンで弱塩基性であるが種々の用途が考えられている。

イオン交換ゼンイ, イオン交換紙はゼンイ, 紙に交換基を導入してイオン交換能を持たせたもので, イオン交換膜と同様な用途に, またクロマトグラフ的な分離方法として生化学に用いられつつある。

7. イオン交換理論およびイオン交換法の発展

以上主としてイオン交換体の発展の歴史についてのべたが, イオン交換体の発展に伴いイオン交換理論, イオン交換法についても著しい発展をとげた。

イオン交換理論の最も根本的な問題、イオン交換平衡とイオン交換の選択性については相当な発展をとげたが、なお基礎的には解明されていない点が多い。交換平衡は初めは簡単な質量作用法則の適用を考えたが H. P. Gregor (1948年) などにより一種の膜平衡として考察されている。イオン交換の選択性は今日では実験的にはほとんど解明せられ、実験式、平衡図などが提出されているがその域を出ていない。イオン交換速度は 1947年 G. E. Boyd 等により粒内拡散あるいは境膜拡散を律速段階として解明せられた。

イオン交換膜における選択透過性すなわち陽イオン交換膜における陽イオン(陰イオンに対する)あるいは陽イオン同志の透過性については、さらに今後の研究にまつところが多い。

イオン交換法の発展は大体においてイオン交換体の発展に伴っている。イオン交換樹脂の発明は水処理において、きわめて比抵抗の大きい純水の製造、分析化学における種々の応用とくに金属イオンの分離・精製(この件については 10 頁参照)等における成功に導いた。安定なイオン交換樹脂によるイオン交換法の化学工学的研究はイオン排除、連続イオン交換法など新しい操作を産み出した(この問題については 5 頁参照)。

8. むすび

以上簡単にイオン交換発展の歴史についてのべた。イオン交換の歴史は 110 年にもなるが、最近の 10 年の発展は以前の 100 年の発展を遙かにしのぐほどのもので、まだきわめて若い学問といえる。今日でもなお貴重な研究が続けられ、将来の発展は大いに期待しうるものをもっている。(1959. 11. 30)

9. イオン交換の文献について

イオン交換の文献のうち著書としては次の 6 冊がそれぞれ特長をもったものである。

- (1) F. C. Nachod 編 "Ion Exchange, Theory and Application" Academic Press, New York (1949)
初めてイオン交換の著書としてその当時の進歩を解説したもので、やや歴史的であるが貴重な文献である。
- (2) 清水 博「イオン交換樹脂」共立出版 (1957)
イオン交換樹脂の性質とその水処理においてまとまっている。
- (3) 本田雅健, 垣花秀武, 吉野諭吉編「イオン交換樹脂」広川書店 (1958)
とくにイオン交換樹脂の分析化学への応用についてまとめている。
- (4) F. C. Nachod, J. Schubert 編 "Ion Exchange Technology" Academic Press, New York (1956)
とくにイオン交換樹脂の工業的応用についてのべている。
- (5) C. Calmon, T. R. E. Kressman 編 "Ion Exchangers in Organic and Biochemistry" Interscience Publishers,

New York (1957)

題名に示すようにイオン交換樹脂の有機化学および生化学への応用についてのべている。

(6) R. Kunin "Ion Exchange Resins" 2nd. ed. John Wiley & Sons, New York (1958)

最近の進歩のことについても言及したものでとくに試験法なども記載してある。

イオン交換の Review としては次の 2 種のものが継続して報告せられている。

(7) R. Kunin 等 Ind. Eng. Chem. 40, 41; 41, 55; 42, 65; 43, 102; 44, 79; 45, 83; 46, 118; 47, 565; 48; 540; 49, 507; 50, 458; 51, 373 (1959)

これはイオン交換の応用などについてとくにまとめてあるもので、1948年より毎年継続して出ているものである。

(8) Ann. Rev. Phys. Chem. 2, 309 (1951); 3, 109; 4, 373; 5, 413; 7, 137; 8, 463 (1957)

これは主としてイオン交換理論の進歩について、ほぼ毎年継続してかつ著者が交代して報告せられているものである。ただし筆者は最近のものはまだ入手していない。

Review としては Analytical Chemistry にも出ているようであるが筆者は利用していない。

イオン交換の最近の進歩については 次の三つの総説がよくまとまっていると思う。

(9) 榎藤卓也 "イオン交換とその応用"

(1) 硫酸 11, No. 9, 371 (1958)

(2) " ", No. 10, 421 (")

(3) " ", No. 11, 471 (")

(4) " ", No. 12, 519 (")

(10) 桑田勉・吉川貞雄 "イオン交換体の新しい利用方式" 化学と工業 11, No. 11, 1035 (1958)

(11) 吉野諭吉 "イオン交換分析"

分析化学進歩総説, 18 (1958)

イオン交換膜については上の文献でもなお不十分である。これについては、さらに次の文献を参照されるとよい。

(12) 工業化学雑誌 61, No. 7 の "イオン交換シンポジウム"; 八幡屋正, "イオン交換樹脂の電気化学—イオン交換樹脂膜の性質と応用—", 769 外 6 編

(13) H. Clarke 編 "Ion Transport Across Membranes" Academic Press, New York (1954)

(14) Discussions Faraday Soc. No. 21 (1956)

"Membrane Phenomena" という標題の下にイギリスのシンポジウムに発表した論文がまとめられている。

(15) 吉川貞雄 "イオン交換(下)"

新化学工学講座 II—3, 日刊工業新聞社 (1957)

その他の特殊の問題に対して次の各編がある。

(16) 本田雅健, 石森達二郎, 佐佐木行美「放射性元素の分離と精製 III—イオン交換法」日本化学会編, 実験化学講座 12「放射化学」353 (1959)

(17) 垣花秀武 "イオン交換の理論と進歩" 化学と工業,

11, No. 12, 1129 (1958)

(18) 山辺武郎 "イオン交換平衡に対する一考察" 化学の領域, 11, No. 7, 500 (1957)

(19) 原 伸宜 "モレキュラー・シーブ" 化学と工業,

10, No. 2, 63 (1957)

(20) 清水 博 "イオン交換樹脂試験法" 日本工業用水協会編, 工業用水便覧, 832 (1958)

(21) 山辺武郎 "イオン排除" 工化 61, No. 7, 774

(1958)