

二酸化マンガンに対する亜鉛イオンの吸着平衡

田村紘基[®]， 佐々木邦道， 中井 通*， 片山則昭**， 永山政一***

(1986 年 6 月 19 日受理)

水中の二酸化マンガンに対する亜鉛イオンの吸着量を pH 及び亜鉛イオン濃度の関数として示すとともに、次のことを考慮して吸着平衡を表す関係式を導いた。① 吸着は、二酸化マンガンの酸型表面水酸基のプロトンと亜鉛イオンとの交換（表面錯体の形成）による。② 吸着した亜鉛イオンは次に起こる吸着を妨害する。得られた平衡式は実測の吸着挙動をよく再現していた。解析により、吸着の平衡定数、妨害効果を表す定数、及び吸着によって遊離するプロトンの数を求めている。

1 緒 言

二酸化マンガンは、溶液中から金属イオン（特に多価イオン）をよく吸着するが、この現象は金属イオンの分離・濃縮に利用したり、地球化学的な現象を理解するために重要である。しばしば化学分析の操作の一つとして用いられており、原子炉の冷却水系を汚染する放射性同位体イオン（Co-60 など）の吸着除去に利用する試みもある。二酸化マンガンは、自然界では土壌や河川、湖沼、海洋の底質中に広く分布しており、その吸着作用により水中の重金属イオンの濃度を制御しているという。

このため、二酸化マンガンに対する金属イオンの吸着の研究は多数あるが、いまだ吸着の量論が確立されているとは言い難い。まず、金属イオンの吸着により遊離する水素イオンの割合（放出水素イオン量/吸着金属イオン量）について、種々異なった値が報告されている。例えば亜鉛イオン吸着に対して、Kozawa¹⁾ は 2.0, Gadd²⁾ は 1.1, Murray³⁾ は 0.74 という値を報告しているが、このような不一致の生ずる理由及び、特に、吸着した電荷と放出された電荷が一致しない理由はいまだ不明である。次に、吸着の平衡条件が通常の質量作用の法則によって表し得るかどうかについても論議が分かれている。Morgan⁴⁾, Posselt⁵⁾, Kanungo⁶⁾ は、二酸化マンガンに対する多価金属イオンの吸着量と溶質濃度との関係を質量作用の法則（すなわち Langmuir 吸

着式）によって記述したが、Gabano⁷⁾, Loganathan⁸⁾ は、Langmuir 吸着式は限定された濃度条件下でしか成り立たないと述べている。このことは、Stumm⁹⁾ が固体/溶液界面の電位差も平衡に影響を与えるとしたことと関連している。その後、多くの研究者が固液界面の電気二重層の構造を仮定し、表面電位の影響を考慮して種々の吸着モデルを提出している^{10)~15)}。しかし、これらについては電気二重層の仮定があまりに詳細すぎるとの批判があり¹⁶⁾¹⁷⁾、又いずれのモデルが正当であるかの決め手も無いのが現状である¹⁸⁾。

本研究では、二酸化マンガンに対する亜鉛イオンの吸着挙動を系統的に調べるとともに、反応の量論及び平衡について検討を加えることとした。

2 実 験

2.1 試 料

用いた二酸化マンガン粉末は化学的酸化法によって調製された国際共通試料 No. 12（アメリカ電気化学会国際共通試料事務所から入手したもので、IC 12 と略記する）で、結晶形態は γ 型、比表面積は 80 m²/g である。これを 0.1 mol/dm³ 硝酸溶液及び蒸留水で洗浄した後、110°C で 1 日乾燥し、デシケーター中に保存した。

亜鉛イオンの貯蔵液は 0.1 mol/dm³ 硝酸亜鉛溶液であり、吸着実験にはこれを希釈して亜鉛イオン添加濃度 [Zn²⁺]_T を 10⁻⁵~10⁻³ mol/dm³ とした。吸着実験溶液には硝酸ナトリウムを加え、イオン強度 *I* を常に 0.1 とした。

2.2 吸着実験

二酸化マンガン試料 0.100 g を 25 cm³ の亜鉛イオン溶液に加え、水酸化ナトリウム及び硝酸溶液を用いて初期 pH を調節した後、25°C で 12 時間振り混ぜた。こ

* 北海道大学工学部：060 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

** 旭川工業高等専門学校：070 北海道旭川市春光台 2 条 2 丁目

*** 現在 日本ケミコン株式会社：105 東京都港区虎の門 1-22-14

の時間は平衡の到達には十分である。平衡における溶液 pH を記録するとともに, 残存亜鉛イオン濃度 $[Zn^{2+}]$ を AAS により測定し, 吸着亜鉛イオンの濃度 $[Zn^{2+}]_{ad}$ を次式により求めた。

$$[Zn^{2+}]_{ad} = [Zn^{2+}]_T - [Zn^{2+}] \quad \cdots \cdots (1)$$

二酸化マンガ単位面積当たりの吸着量, すなわち吸着亜鉛イオンの表面濃度 Γ は,

$$\Gamma = [Zn^{2+}]_{ad} V / S \quad \cdots \cdots (2)$$

ただし, V は溶液体積 (dm^3), S は表面積 (m^2) である。吸着の分率 F は,

$$F = [Zn^{2+}]_{ad} / [Zn^{2+}]_T \quad \cdots \cdots (3)$$

3 結果と考察

Fig. 1 は, 種々の亜鉛イオン添加濃度 $[Zn^{2+}]_T$ について吸着亜鉛イオン濃度 $[Zn^{2+}]_{ad}$ の対数 (左縦軸) と pH との関係を示す。 $[Zn^{2+}]_{ad}$ は pH とともに増加し, $[Zn^{2+}]_T$ が高いほど大きい。 $[Zn^{2+}]_{ad}$ から式(2)によって吸着亜鉛イオンの表面濃度 Γ を求めた (Fig. 1 右縦軸)。種々の一定 pH において, Fig. 1 から Γ 及び $[Zn^{2+}]_{ad}$ を求め, 式(1) からこれに対応する溶液中の残存亜鉛イオン濃度を計算し, Γ と $[Zn^{2+}]$ との関係を示した (Fig. 2)。 Γ は $[Zn^{2+}]$ 及び pH とともに増加

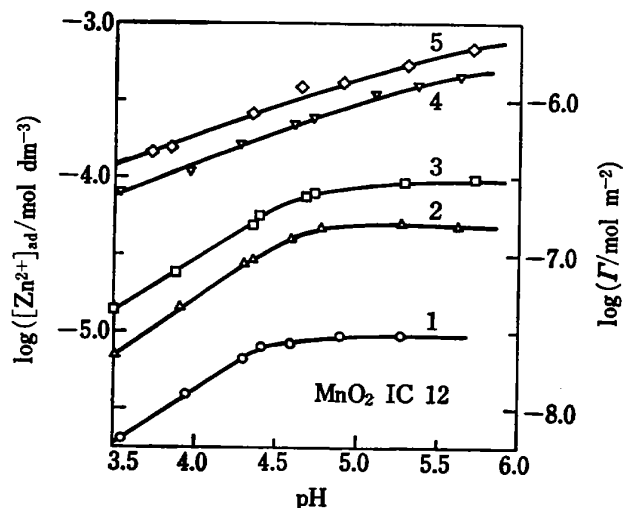


Fig. 1 Concentrations of adsorbed Zn^{2+} ions on 0.1 g ($8.0 m^2$) of MnO_2 (IC 12) in $25 cm^3$ of Zn^{2+} ion solution as a function of pH and the total concentration of Zn^{2+} ions for an ionic strength of 0.1 ($NaNO_3$) and at $25^\circ C$

$[Zn^{2+}]_T$ — 1: $1.0 \times 10^{-5} M$; 2: $5.0 \times 10^{-5} M$; 3: $1.0 \times 10^{-4} M$; 4: $5.0 \times 10^{-4} M$; 5: $1.0 \times 10^{-3} M$

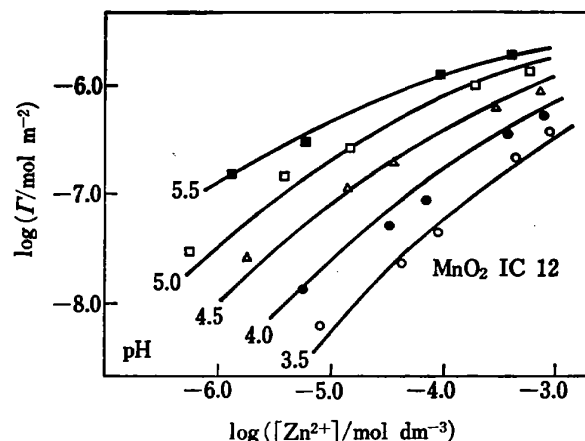


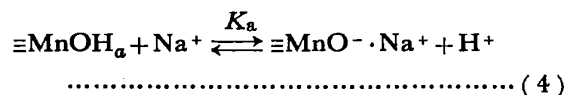
Fig. 2 Surface concentration of adsorbed Zn^{2+} ions on MnO_2 (IC 12) as a function of the equilibrium concentration of Zn^{2+} ions and pH for an ionic strength of 0.1 ($NaNO_3$) and at $25^\circ C$

pH: 3.5 (○), 4.0 (●), 4.5 (△), 5.0 (□), 5.5 (■)

している。 $\log \Gamma > -7$ では, $\log \Gamma - \log [Zn^{2+}]$ 曲線の傾きは, いずれの $[Zn^{2+}]$ においても 1 より小さく, しかもその値は, $\log [Zn^{2+}]$ の増加とともに $[Zn^{2+}]$ の広い範囲にわたってしだいに減少を続けている。このことは, 吸着の進行とともに妨害が甚だしくなることを意味しており, 吸着は Langmuir 型ではない*。

Fig. 3 は, Fig. 1 及び 2 の吸着データを亜鉛イオンの吸着分率 F と pH の関係として表したものである。 F の値は pH とともに増大し, $[Zn^{2+}]_T$ が増すと低下している。前者は pH が高いほど吸着が促進されることに対応し, 後者は吸着量が多いほど妨害効果も大きいことに対応している。

ここで, 亜鉛イオンが吸着する前の二酸化マンガンの表面状態について考える。水中の二酸化マンガンの表面には, 水分子の解離吸着によって生じた 2 種類の表面水酸基, $\equiv MnOH_a$ 及び $\equiv MnOH_b$, が存在し¹⁹⁾, これらは硝酸ナトリウムのような 1 価-1 価型電解質の溶液中では, pH に応じてそれぞれ次のように酸塩基解離する²⁰⁾²¹⁾。



* Langmuir 型吸着の場合, 吸着量が飽和量より十分小ならば Γ は $[Zn^{2+}]$ に比例, すなわち $\log \Gamma - \log [Zn^{2+}]$ 関係は傾き 1 の直線であり, 吸着が飽和すれば Γ は一定, すなわち $\log \Gamma - \log [Zn^{2+}]$ は水平線である (傾き 0)。そして, この $\log \Gamma - \log [Zn^{2+}]$ 関係の傾きの変化は, $[Zn^{2+}]$ が 2 けた増加する間に完了する。

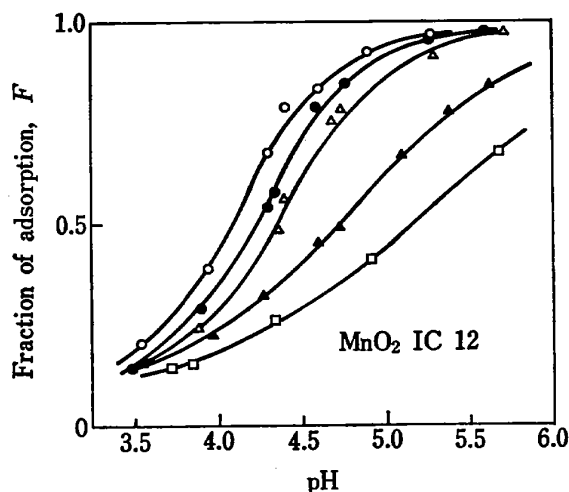
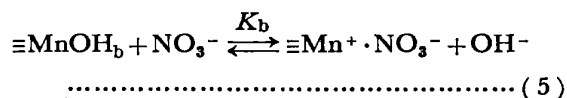
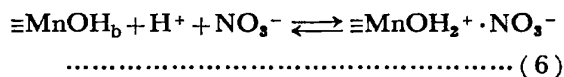


Fig. 3 Fraction of adsorbed Zn^{2+} ions on 0.1 g of MnO_2 (IC 12) in 25 cm^3 of Zn^{2+} ion solutions as a function of pH and the total concentration of Zn^{2+} ions for an ionic strength of 0.1 (NaNO_3) and at 25°C .
 $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}}: 1.0 \times 10^{-5}\text{ M} (\circ), 5.0 \times 10^{-5}\text{ M} (\bullet), 1.0 \times 10^{-4}\text{ M} (\triangle), 5.0 \times 10^{-4}\text{ M} (\blacktriangle), 1.0 \times 10^{-3}\text{ M} (\square)$



式(5) は次のように書いてもよい.



ここで, K_a , K_b は反応(4), (5) の平衡定数である. 表面水酸基から水素イオンが解離すると負のサイト ($\equiv\text{MnO}^-$), 水酸化物イオンが解離すると正のサイト ($\equiv\text{Mn}^+$) が生成し, それぞれナトリウムイオン及び硝酸イオンが対イオンとして吸着する (イオン交換). この吸着は静電的なものであって, 対イオンは溶液相に位置して表面サイトと荷電対を形成しており (非特異吸着), $\equiv\text{MnO}^- \cdot \text{Na}^+$ 及び $\equiv\text{Mn}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ はその状態を表している. 反応(4), (5) の平衡定数 (K_a , K_b) は既報において確立しているので⁽²⁰⁾⁽²¹⁾, それを用いて4種のサイト, $\equiv\text{MnOH}_a$, $\equiv\text{MnOH}_b$, $\equiv\text{Mn}^+$, $\equiv\text{MnO}^-$, の表面濃度を pH の関数として計算した (Fig. 4). 計算結果は亜鉛イオン吸着がない場合のもので, Fig. 4 中の表面濃度の表式には $\Gamma=0$ という添字をつけてあるが, 広い pH にわたって未解離のサイト, $\equiv\text{MnOH}_a$ 及び $\equiv\text{MnOH}_b$, がともに優勢であることが分かる.

いま, 亜鉛イオンの吸着は pH が高いほど促進されるという実験事実に基づき, 亜鉛イオンは, (弱酸である)

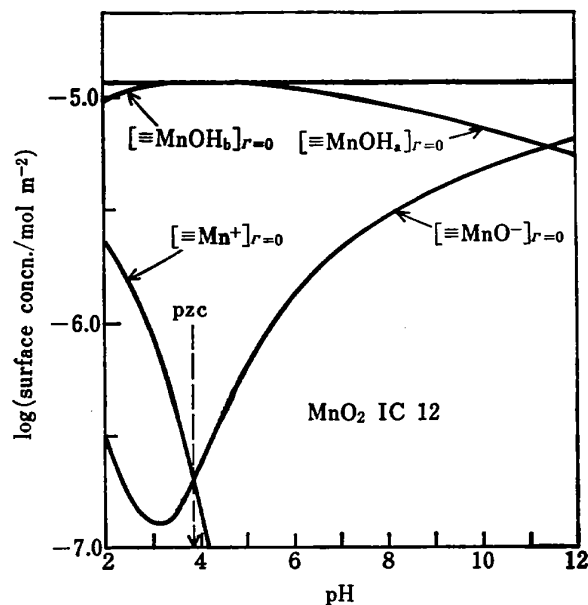
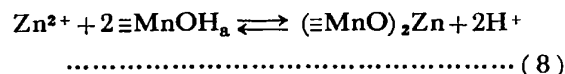
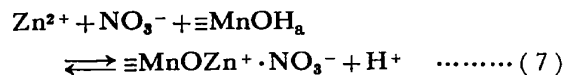


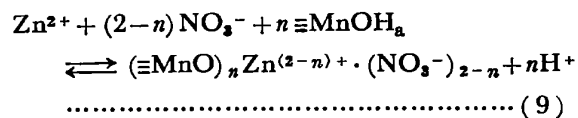
Fig. 4 Surface concentrations of dissociated and undissociated hydroxyl sites on MnO_2 (IC 12) in the absence of Zn^{2+} ($\Gamma=0$) as a function of pH for an ionic strength of 0.1 (NaNO_3) and at 25°C

表面水酸基 $\equiv\text{MnOH}_a$ の水素イオンとの交換により次のような表面錯体を形成して吸着すると仮定する.



ここで, 吸着亜鉛イオンは水素イオンと 1:1 及び 1:2 の割合で置き換わって固相の一部になっていると考えている (特異吸着). 反応(7) によって表面は +1 の電荷をもつが ($\equiv\text{MnOZn}^+$), この荷電サイトには外部溶液から硝酸イオンが対イオンとして吸着し, いわゆる電気二重層を形成する. $\equiv\text{MnOZn}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ はその状態 (NO_3^- イオンの非特異吸着) を表すもので, これによって一見電氣的にバランスのとれない $\text{Zn}^{2+} : \text{H}^+ = 1:1$ の交換が可能になる. 亜鉛イオンが吸着すると二酸化マンガン粒子の表面に正の電荷が蓄積することは, 電気泳動度の測定から明らかであり⁽²²⁾, 亜鉛イオンが特異吸着すること実は実証されている.

反応(7) 及び (8) の代わりに, $\text{Zn}^{2+} : \text{H}^+ = 1:n$ の交換により次のような1種類の表面錯体が生成すると考えることもできる.



反応(9) は, 反応(7) 及び (8) を一括したものに相当し, n は反応(7) と (8) の寄与割合によって 1 と 2 の間の値をとるが, ここでは定数と仮定する.

次に反応の平衡条件について考える. まず, 亜鉛イオンの吸着によって生成する表面錯体の化学ポテンシャル $\mu\{(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}\}$ は, その表面濃度 $[(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}]$ とともに次の式に従って増加すると仮定する.

$$\begin{aligned} \mu\{(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}\} = & \mu^\circ\{(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}\} + \\ & RT \ln[(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}] + \\ & f[(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}] \\ & \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

ここで, $\mu^\circ\{(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}\}$ は表面錯体の標準化学ポテンシャルであり, f は比例定数 (energy/surface concentration) である. この仮定は, 吸着の進行と共に吸着化学種が吸着を妨害することを表し, 著者ら及び他の研究者により経験的に導入されたもので, これまで他種の固液界面現象にも適用されている²⁰⁾²¹⁾²³⁾²⁴⁾. 表面錯体以外の化学種 i (亜鉛イオン, 水素イオン, 未解離の表面水酸基など) の化学ポテンシャルについては, 通常のように $\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln[i]$ によって表すことにする*.

すると, 反応(9) の原系と生成系の化学ポテンシャルの差, すなわち反応のギブスエネルギー変化 ΔG は,

$$\begin{aligned} \Delta G = \Delta G^\circ & + RT \ln \left\{ \frac{[(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}][\text{H}^+]^n}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NO}_3^-]^{2-n}[\equiv\text{MnOH}_a]^n} \right\} \\ & + f[(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}] \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

ここで, ΔG° は標準ギブスエネルギー変化である. 平衡では $\Delta G = 0$ であるから

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \beta_n & = \frac{[(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}][\text{H}^+]^n}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NO}_3^-]^{2-n}[\equiv\text{MnOH}_a]^n} \\ & \times \exp\{B[(\equiv\text{MnO})_n\text{Zn}^{(2-n)+} \cdot (\text{NO}_3^-)_{2-n}]\} \\ & \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

ここで, β_n は反応(9) の濃度平衡定数 ($\text{mol}^{n-2} \text{m}^{7-4n}$) であり, $B = f/RT$ ($\text{mol}^{-1} \text{m}^2$) である. 式(12)において, 亜鉛イオンの表面錯体の濃度は吸着亜鉛イオンの表面濃度 Γ で置き換えることができ, 未吸着の酸型表面水

酸基濃度 $[\equiv\text{MnOH}_a]$ は亜鉛イオン吸着がない場合の濃度 $[\equiv\text{MnOH}_a]_{\Gamma=0}$ と亜鉛イオンによって占有された表面水酸基の濃度 $n\Gamma$ との差に等しい. 従って,

$$\begin{aligned} \beta_n = & \frac{\Gamma[\text{H}^+]^n}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NO}_3^-]^{2-n}([\equiv\text{MnOH}_a]_{\Gamma=0} - n\Gamma)^n} \\ & \times \exp(B\Gamma) \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

ここで, Γ , $[\text{Zn}^{2+}]$, $[\text{H}^+]$ の値は吸着実験において測定してあり, $[\equiv\text{MnOH}_a]_{\Gamma=0}$ の値は, 既に求めてある (Fig. 4). 更に, 硝酸イオンの濃度は硝酸ナトリウムが十分高い濃度 (0.1 mol/dm^3) で添加されているので, 既知一定である. 従って, 式(13) 中値が未知のものは β_n , B , n の定数項のみである.

実測の吸着データに対し式(13) をあてはめ, 非線形回帰分析²⁵⁾²⁶⁾により, $I=0.1$ (NaNO_3), 25°C において次の値を得た: $\beta_n = 3.45 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-0.79} \text{m}^{2.2}$, $B = 1.83 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{m}^2$, $n = 1.21$. n の値については, 別の方法によっても測定した. すなわち, 亜鉛イオンの吸着によって遊離する水素イオンの量を滴定法によって直接測定し, 亜鉛イオンの吸着量で割りつけ pH 3.5~5.5 において平均 1.32 という値を得た. これは本報の結果とほぼ一致しており, 本報の平衡論的解析が妥当であることを示すものである. 更に, Fig. 2 の各曲線は, 得られた β_n , B , n の値を用い式(13) から逆算したものであるが, これらの計算曲線は, $[\text{Zn}^{2+}]$ 及び $[\text{H}^+]$ の広い範囲にわたって実測の Γ とよく一致し, 用いたモデルが正当であることを示している.

本研究で用いた吸着平衡式は単純な質量作用の法則の形をとらず, 吸着化学種に関する指数項を含んでいるが, これは, 亜鉛イオンの表面錯体の化学ポテンシャルがその表面濃度の 1 次の項を含むという仮定 {式(10)} の結果である. 表面錯体の濃度 Γ が小さければ指数 $B\Gamma$ の値はほぼ 0 であり, 指数項 $\exp(B\Gamma)$ は 1 で, 平衡定数 β_n の表式は通常の質量作用の法則により与えられる. つまり, 吸着量の小さな条件では, 吸着は Langmuir 型である. 表面錯体の濃度 Γ が増加して $B\Gamma$ の値が大きくなれば, 指数項 $\exp(B\Gamma)$ の値は 1 より大となる. このとき, β_n の値は常に一定なので, 吸着亜鉛イオンの表面濃度 Γ は, 単純な質量作用の法則から予期される値より小さくなる. すなわち, 吸着挙動は吸着量の増大とともに Langmuir 型から外れていく. これは, すでに吸着した亜鉛イオンが次の新たな吸着を妨害することに対応する. 妨害の原因には, 亜鉛表面錯体 (電荷 $2-n > 0$) 同士の静電反発及び亜鉛イオンの立体障害 (水素イオンよりサイズが大きいことによる) などが考えられ

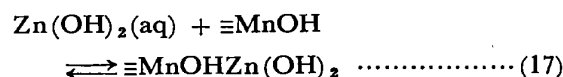
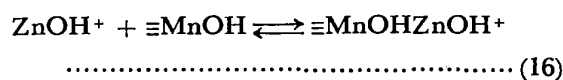
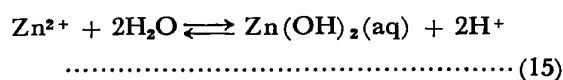
* 濃度項 $[\]$ の単位は, 表面化学種については mol/m^2 , 溶液化学種については mol/m^3 とする.

る。

吸着反応式(9)に対し、亜鉛イオン吸着による水素イオンの遊離数 n の値は定数と仮定して取り扱ったが、 n は本来反応(7)と(8)の寄与の割合によって決まる平均値であり、これらの反応の pH 依存性が異なるならば pH によって変わることになる。一般的には、pH の増加と共に水素イオン放出数のより大きな反応(8)が(7)に比べて優勢になるので、 n は pH と共に増加するであろう。しかし、pH 3.5~5.5 の範囲では n は事実上定数であった。これは、a) 反応(8)が pH の増加によってより有利になっても、その一方で上記の指数項による抑制効果もより大きく効くこと、b) pH 幅(~2)があまり広くなかったこと、によるものであろう。広い pH 領域にわたって調べたところ、 n が pH とともに増加する傾向にあることが明らかになった。

本研究の取り扱いでは、 Zn^{2+} アイオンが二酸化マンガンの表面に吸着し、水素イオンは酸型表面水酸基の解離によって遊離すると考えた {式(7)~(9)}。これに対して、吸着は亜鉛水酸錯体 ZnOH^+ 及び $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ を經由して進行するという考えもある(水酸錯体吸着モデル)²⁷⁾。

すなわち、



水酸錯体 ZnOH^+ 及び $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ が吸着 {式(16), (17)} によって溶液から消失すると、前段の加水分解平衡 {式(14), (15)} により ZnOH^+ と $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ が補給され、その際 1 及び 2 個の水素イオンが遊離する。従って、水酸錯体吸着モデルでは、水素イオンの出所は溶液中の亜鉛イオンということになり、水素イオンの遊離数 n は、反応(16)と(17)の寄与割合の平均として説明できる。この水酸錯体吸着モデルと本研究の取り扱いとは、 n の値を説明するうえではいずれが正しいものとも区別できないが、次の事実によれば、遊離水素イオンは表面水酸基のみに由来するという本報の取り扱いが妥当であろう。a) カリウムイオンやナトリウムイオンは加水分解しないが、これらのイオンの吸着によっても水素イオンが遊離する²⁸⁾²¹⁾²⁸⁾。b) より表面酸解離を受けにくい固体(例えば硫化物)を用いると、水

素イオンの遊離数 n が減少する²⁹⁾。

以上本研究では、(1) 二酸化マンガンの表面に亜鉛イオンの吸着が、亜鉛イオンと酸型表面水酸基の水素イオンとの 1:1 及び 1:2 の交換による表面錯体の形成であることを明らかにした。亜鉛イオンの吸着により遊離する水素イオンの数が研究者によって異なっていたのは、pH 領域が異なるため 2 種類の交換反応の寄与割合が異なっていたことによるものであろう。又、(2) 既に吸着した亜鉛イオンが次の吸着を妨害することを考慮に入れて吸着平衡式を導き、吸着量と pH 及び亜鉛イオン濃度との関係を説明した。その吸着平衡式は、質量作用の法則に基づく濃度項と吸着亜鉛イオンによる妨害効果を表す指数項から成っているが、吸着量が少ない領域では指数項の値は 1 となり、吸着式は通常質量作用の法則によって与えられるもの (Langmuir 型) に一致する。吸着量が大きくなるにつれて、吸着は Langmuir 型から外れていくことになる。吸着の型に関する従来の研究結果の食い違いは、用いた濃度条件の違いによるものとして理解できるであろう。(3) 本研究の扱いは、マグネタイトに対するコバルトイオンの吸着にも適用できることを確かめており²⁴⁾、二酸化マンガンの系だけでなく各種の金属酸化物/金属イオンの系に広く適用できる可能性がある。どのような酸化物/水溶液系についても、定数 β_n , B , n の値が分かれば、吸着量を溶液条件 (pH, 溶質濃度) から平衡計算によって求めることができる。又、どのような酸化物でも、その調製条件によって表面の性質が異なり、それが β_n , B , n の値に反映することが予想されるので、これらの定数値は酸化物のキャラクタリゼーションのために用いることができるであろう。

文 献

- 1) A. Kozawa: *J. Electrochem.*, **106**, 552 (1959).
- 2) R. R. Gadde, H. A. Laitinen: *Anal. Chem.*, **46**, 2022 (1974).
- 3) J. W. Murray: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 505 (1975).
- 4) J. J. Morgan, W. Stumm: *J. Colloid Sci.*, **19**, 347 (1964).
- 5) H. S. Posselt, F. J. Anderson, W. J. Weber, Jr.: *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 1087 (1968).
- 6) S. B. Kanungo, K. M. Parida: *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 252 (1984).
- 7) J. P. Gabano, P. Etienne, J. F. Laurent: *Electrochim. Acta*, **10**, 947 (1965).
- 8) P. Loganathan, R. G. Burau: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1277 (1973).
- 9) W. Stumm, C. P. Huang, S. R. Jenkins: *Croat. Chem. Acta*, **42**, 223 (1970).
- 10) G. R. Wiese, R. O. James, D. E. Yates, J. W.

Healy : "Electrochemistry of the Colloid-Water Interface", Edited by J. O. M. Bockris, MTP Int. Rev. Sci., Phys. Chem. Ser. 2, Vol. 6 Electrochemistry, p. 53 (1976), (Butterworths, London).

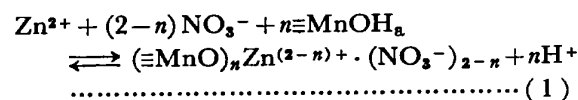
- 11) E. A. Jenne ed. : "Chemical Modeling in Aqueous Systems", ACS Symp. Ser. 93 (1979), (Am. Chem. Soc., Washington, D. C.).
- 12) P. H. Tewari ed. : "Adsorption from Aqueous Solutions", (1981), (Plenum Press, New York).
- 13) M. A. Anderson, A. J. Rubin ed. : "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", (1981), (Ann Arbor Sci., Ann Arbor).
- 14) R. O. James, G. A. Parks : "Surface and Colloid Science", Vol. 12, Edited by E. Matijević, p. 119 (1982), (Plenum Press, New York).
- 15) M. C. Kavanaugh, J. O. Leckie ed. : "Particulates in Water", Adv. Chem. Ser. 189, (1980), (Am. Chem. Soc., Washington, D. C.).
- 16) G. Sposito : *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 329 (1983).
- 17) R. E. Johnson, Jr. : *J. Colloid Interface Sci.*, **100**, 540 (1984).
- 18) J. Westall, H. Hohl : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **12**, 265 (1980).
- 19) P. W. Schindler : "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", Edited by M. A. Anderson, A. J. Rubin, p. 1 (1981), (Ann Arbor Sci., Ann Arbor).
- 20) 田村紘基, 満田匡彦, 永山政一 : 分化, **34**, 627 (1985).
- 21) 田村紘基, 満田匡彦, 永山政一 : 電化, **54**, 250 (1986).
- 22) P. Loganathan, R. G. Burau, D. W. Fuerstenau : *Soil Sci. Am. J.*, **41**, 57 (1977).
- 23) L. H. Allen, E. Matijević, L. Meites : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1293 (1971).
- 24) H. Tamura, E. Matijević, L. Meites : *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 303 (1983).
- 25) L. Meites : *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **8**, 1 (1979).
- 26) 田中善正, 山岡 清 : "化学者のためのマイコンガイド", p. 114 (1981), (南江堂).
- 27) J. O. Leckie, R. O. James : "Aqueous-Environmental Chemistry of Metals", Edited by A. J. Rubin, p. 46 (1976), (Ann Arbor Sci., Ann Arbor).
- 28) B. Ghosh : *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2605.
- 29) D. G. Kinniburgh, M. L. Jackson : "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", Edited by M. A. Anderson, A. J. Rubin, p. 91 (1981),

(Ann Arbor Sci., Ann Arbor).

☆

Equilibria of adsorption of zinc ions on manganese dioxide. Hiroki TAMURA, Kunimichi SASAKI, Tohru NAKAI, Noriaki KATAYAMA and Masaichi NAGAYAMA (Analytical Chemistry Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-13 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

The behavior of adsorption of Zn^{2+} ions on MnO_2 was investigated to establish the stoichiometry and the equilibrium conditions of the reaction. The concentrations of Zn^{2+} ions in solution were determined by AAS, and the amount of Zn^{2+} ions adsorbed was obtained from the difference between the concentrations before and after the adsorption. The surface concentration of adsorbed Zn^{2+} ions, Γ , increased with increasing pH and the concentration of Zn^{2+} ions in solution, $[\text{Zn}^{2+}]$. The adsorption is considered to occur by exchanging n protons in the acid hydroxyl groups on the surface of MnO_2 , $\equiv\text{MnOH}_2$, with a Zn^{2+} ion:



The reaction product is a surface complex with a charge of $2-n$, to which NO_3^- ions are adsorbed as counter anions. The equilibrium condition of this reaction is given by

$$\beta_n = \frac{\Gamma[\text{H}^+]^n}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NO}_3^-]^{2-n}[\equiv\text{MnOH}_2]^n} \exp(B\Gamma) \quad (2)$$

where β_n is the equilibrium constant and B is a constant. The exponential term expresses the retardation of adsorption by the adsorbed Zn^{2+} ions. By multi-parametric curve-fitting, the values of β_n , B , and n were determined to be : $\beta_n = 3.45 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-0.79} \text{ m}^{2.2}$, $B = 1.83 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2$, and $n = 1.21$ for an ionic strength of $0.1(\text{NaNO}_3)$ and at 25°C . Γ calculations from eq. (2) agreed well with the measured Γ over wide ranges of $[\text{Zn}^{2+}]$ and $[\text{H}^+]$.

(Received June 19, 1986)

Keyword phrases

surface hydroxyl groups of manganese dioxide; adsorption of zinc ions; surface complexes; inorganic ion-exchanger.