

9001 K<sup>+</sup>,Br<sup>-</sup>イオン記憶イオン交換体の開発

鈴木 喬 (山梨大学)

1. 海水のように多量に存在する(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)系からNa<sup>+</sup>およびCl<sup>-</sup>と化学的特性の類似している価数の等しい同符号微量イオン(K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>)を選択的に分離採取することは容易ではない。そこで本研究において我々はK<sup>+</sup>あるいはBr<sup>-</sup>を選択的に採取するために、これら両イオンだけを記憶させた無機系イオン交換体を創製することを目的とした。今回は主にK<sup>+</sup>イオン記憶イオン交換体に関する現在までの検討結果を報告する。

2. K<sup>+</sup>をトンネル構造中に保持できるKM<sub>5</sub>O<sub>15</sub>OH·2H<sub>2</sub>Oを0.2MのK<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>にHCl水溶液を[H<sup>+</sup>]/[MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=2.5の組成比で混合し、60℃の条件下で湿式法により合成した。また層状構造のK<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>をK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>を1:4のバッチ組成比で混合し、900℃の熔融反応により合成した。さらに4種の層状構造のフッ素雲母系化合物(KMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O等)も通常の熔融法により合成した。合成試料中のK<sup>+</sup>をNaCl水溶液、HCl水溶液中でK<sup>+</sup>とイオン交換させNa<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>OH·2H<sub>2</sub>O、H<sub>x</sub>K<sub>2-x</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>、Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Mg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O等の「K<sup>+</sup>記憶イオン交換体」を創製しそれら創製物のK<sup>+</sup>記憶能を種々検討した。

3. 2.で創製した種々の試料のK<sup>+</sup>記憶能を検討した結果、Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>OH·2H<sub>2</sub>O、H<sub>x</sub>K<sub>2-x</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>、Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Mg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oのいずれの試料も多量のNa<sup>+</sup>中に存在する微量のK<sup>+</sup>に対して選択性を示し、K<sup>+</sup>記憶能を有することが判明した。特にNa<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Mg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(x=1)は表に示す如く、液中に共存するNa<sup>+</sup>の量が増加してもほぼ一定量のK<sup>+</sup>をイオン交換除去する、すなわち目的とするK<sup>+</sup>記憶イオン交換体としての優れた特性を示すことが判明した。

Table Ion-exchange removal of K<sup>+</sup> in (KCl + NaCl) aqueous solutions by Na<sup>+</sup>T

K <sup>+</sup> :Na <sup>+</sup> ratio (K <sup>+</sup> =400μm)	Initial K <sup>+</sup> Conc. (mmol/l)	K <sup>+</sup> ions uptake (mmol/l)	Initial Na <sup>+</sup> Conc. (mmol/l)	Na <sup>+</sup> ions uptake (mmol/l)	Exchange ratio (K <sup>+</sup> :Na <sup>+</sup> )
1 : 0	11.10	3.52	0	3.37	1:0.96
1 : 1	11.05	3.24	18.75	3.57	1:1.06
1 : 10	10.68	3.20	-	-	-
1 : 20	10.56	3.03	-	-	-



9001 K<sup>+</sup>,Br<sup>-</sup>イオン記憶イオン交換体の開発

鈴木 喬 (山梨大学)

## 1. 研究目的

海水のように多量に存在する (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) 系から Na<sup>+</sup>および Cl<sup>-</sup>と化学的特性の類似している価数の等しい同符号微量イオン (K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>) を分離採取することは容易ではない。そこで本研究において我々は K<sup>+</sup>あるいは Br<sup>-</sup> を選択的に採取するために、これら両イオンだけを記憶させた無機系イオン交換体を開発することを目的とした。すなわち、K<sup>+</sup>あるいは Br<sup>-</sup>を格子イオンとして安定に保持できる本研究の代表者である鈴木が提案している「格子イオンイオン交換体」に分類できる特殊な構造の無機系イオン交換体を先ず合成し、その中の K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>を Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 等で強引に、しかし構造を変える事無くイオン交換させた“物”を創製できれば、その“物”の中で Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> は居心地が悪く不安定であり、K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>と選択的に容易にイオン交換し元の安定構造である K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> 含有格子イオン交換体にもどるであろうと考えた。つまり、この“物”が K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>イオン記憶イオン交換体としての特性を有するであろうと考え研究を進めた訳である。

## 2. 研究方法

## 2. 1 モリブデン酸アルカリの調製

先ずトンネル構造の KMo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>OH·2H<sub>2</sub>O (以下 K型) を 0.2mmol/l の K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>に HCl 水溶液を、[H<sup>+</sup>] / [MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2.5の組成比で混合し、60℃で3日間反応させることにより合成した。合成試料は洗浄、乾燥後、粉末X線回折法により同定し、実験に使用した。KMo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>OH·2H<sub>2</sub>O の結晶構造を図-1に示した。構造は六方晶系、空間群 P6<sub>3</sub>/m に属し、その格子定数は a=10.550Å、c=3.727Åである。C軸に沿って、稜共有で結合した MoO<sub>6</sub>八面体鎖が頂点共有で互いに結合し、C軸に平行なトンネルを形成する。トンネル内には K<sup>+</sup>と水分子とが存在し、骨格構造と弱く結合した K<sup>+</sup>は、イオン交換可能であると考えられる。そこで次に K型試料を 1 M NaCl、1 M HCl 水溶液で陽イオン交換処理することにより K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>·2H<sub>2</sub>O (K-Na型)、K<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>·2H<sub>2</sub>O (K-H型) を創製した。

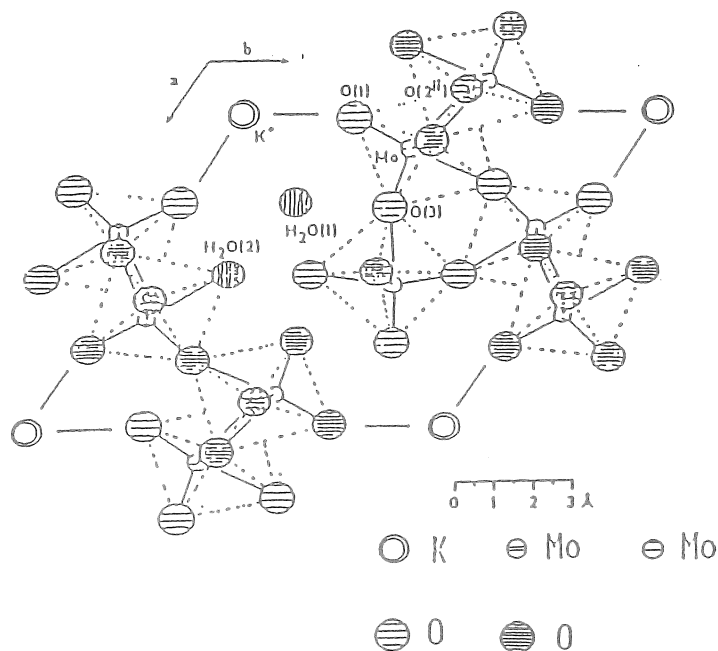


Fig. 1 Crystal structure of synthetic  $\text{KMo}_5\text{O}_{15}\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 2. 2 マンガン酸アルカリの調製

$\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ を1 : 4のバッチ組成比で混合し、 $900^\circ\text{C}$ の熔融反応によりマンガン酸カリウム ( $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ ) を合成した後、1 Mの  $\text{HNO}_3$  水溶液でイオン交換処理することにより  $\text{K}_{2-x}\text{H}_x\text{Mn}_4\text{O}_8$  を創製した。

## 2. 3 ブロムクロロアパタイトの調製

リン酸水素二アンモニウム [ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ] 0.03 mol と過剰の臭化アンモニウム [ $\text{NH}_4\text{Br}$ ] 0.1 mol との混合溶液をアンモニア水で pH 調製後、酢酸鉛三水和物 0.05 mol 溶液 50 ml を 2 ml/min の速度で滴下し、窒素雰囲気中でトンネル構造の鉛ブロムアパタイト [ $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$ ] を合成した。熟成、固液分離、温水洗浄、乾燥後その合成鉛ブロムアパタイト 2 g と種々の塩化物イオン濃度を含む塩化ナトリウム水溶液 100ml を  $70^\circ\text{C}$  恒温槽中で7日間陰イオン交換反応させることにより、ブロムクロロアパタイト [ $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_{2-x}\text{Cl}_x$ ] を創製した。

## 2. 4 フッ素雲母系化合物の調製

4種の層状構造のフッ素雲母系化合物  $\text{Li}^+$ 型ヘクトライト [ $\text{Li}^+_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Li}^+\text{H}$ ]、 $\text{Na}^+$ 型ヘクトライト [ $\text{Na}^+_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Na}^+\text{H}$ ]、 $\text{Li}^+$ 型テニオライト [ $\text{Li}^+\text{Mg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Li}^+\text{T}$ ]、 $\text{Na}^+$ 型テニオライト [ $\text{Na}^+\text{Mg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Na}^+\text{T}$ ] を定法により合成して  $\text{K}^+$  に対する選択性を検討した。

3. 研究結果および考察

3. 1 モリブデン酸アルカリ系の K<sup>+</sup>記憶能

K型を Na<sup>+</sup>とイオン交換交換させることによって得た K-Na型の中で K<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>OH·2H<sub>2</sub>O (以下 K<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>型) と K<sub>0.25</sub>Na<sub>0.75</sub>型の反応特性を、種々の K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>混合水溶液を用い、25℃、60℃で検討した結果を表1に示した。水溶液中の K<sup>+</sup>に対してNa<sup>+</sup>濃度の増加に伴い、K<sup>+</sup>の除去量は相対的に減少したが、1:20の水溶液中からも K<sup>+</sup>は確実に除去されていることが判明した。また、種々の K-Na型の微量 K<sup>+</sup>に対する選択性を明確にするため、K<sup>+</sup>の低モル分率の混合水溶液を用いて検討した。その結果を図2に示した。K型の誘導体である各種 K-Na型は図中の破線で示した対角線の上方に位置していることより海水のように多量に存在する Na<sup>+</sup>中に微量存在する K<sup>+</sup>に強い選択性を示すことが判明した。

次に K-H型に関して検討した結果を表2に示した。表2より K<sub>0.35</sub>H<sub>0.65</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>·2H<sub>2</sub>O (K<sub>0.35</sub>H<sub>0.65</sub>) は K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>混合水溶液で K<sup>+</sup>に対し選択性を示さないこと、すなわち K-H型は K<sup>+</sup>に対し特にイオン記憶機能を持たないことが判明した。

Table 1 K<sup>+</sup>-exchange removal behavior in (KCl + NaCl) aqueous solutions by K<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub> and K<sub>0.25</sub>Na<sub>0.75</sub> samples

25℃			
K <sub>0.35</sub> Na <sub>0.65</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>15</sub> OH·2H <sub>2</sub> O			
K <sup>+</sup> :Na <sup>+</sup> ratio (mol)	Initial K <sup>+</sup> Conc. (mmol/l)	K <sup>+</sup> ions uptake (mmol/l)	Removal ratio (%)
1 : 0	3.16	0.79	25.0
1 : 1	3.20	0.57	17.8
1 : 10	3.16	0.18	5.7
1 : 20	3.21	0.20	6.3
60℃			
K <sub>0.25</sub> Na <sub>0.75</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>15</sub> OH·2H <sub>2</sub> O			
1 : 0	2.59	0.70	27.2
1 : 1	2.48	0.64	25.9
1 : 10	2.64	0.38	14.4
1 : 20	2.57	0.11	4.4

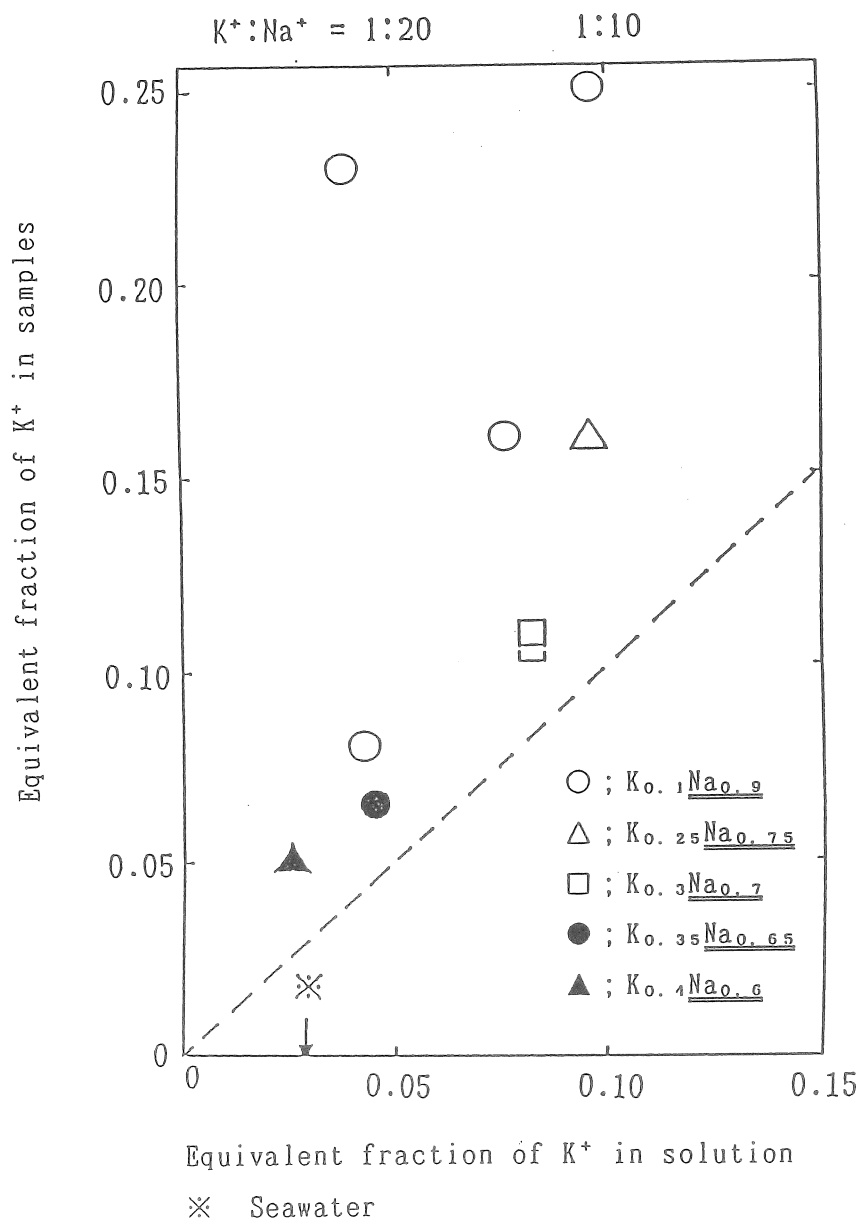


Fig. 2 Na<sup>+</sup> → K<sup>+</sup> exchange isotherms on various K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub> samples

Table 2 K<sup>+</sup>-exchange removal behavior in (KCl + NaCl) aqueous solutions by K<sub>0.35</sub>H<sub>0.65</sub> samples

25°C				
K <sub>0.35</sub> H <sub>0.65</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>15</sub> OH·2H <sub>2</sub> O				
K <sup>+</sup> :Na <sup>+</sup> ratio (mol)	Initial K <sup>+</sup> Conc. (mmol/l)	K <sup>+</sup> ions uptake (mmol/l)	Initial Na <sup>+</sup> Conc. (mmol/l)	Na <sup>+</sup> ions uptake (mmol/l)
1 : 0	2.82	0.70	0	0
1 : 1	2.86	0.41	2.99	0.36
1 : 2	2.73	0.15	6.22	0.77
1 : 4	2.70	0.06	12.39	0.90
60°C				
K <sub>0.35</sub> H <sub>0.65</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>15</sub> OH·2H <sub>2</sub> O				
1 : 0	2.82	0.22	0	0
1 : 1	2.86	0	2.99	0.45
1 : 2	2.73	0	6.22	0.79
1 : 4	2.70	0	12.39	0.94

### 3. 2 マンガン酸アルカリ系の K<sup>+</sup>記憶能

図3に酸処理によって得られた K-H型誘導体 (K<sub>0.8</sub>H<sub>1.2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>) における pH 滴定曲線を示した。(KCl + KOH) 水溶液、(NaCl + NaOH) 水溶液共に同様の曲線を示しているが、K<sup>+</sup>水溶液に対しての方が Na<sup>+</sup>水溶液に対してより同じ OH<sup>-</sup>添加量において反応後の水溶液が pH が低いことより K<sup>+</sup>の方が Na<sup>+</sup>より選択性は大きいことが判明した。そこでこの酸処理によって得られた K<sub>0.8</sub>H<sub>1.2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub> の (KCl + NaCl) 水溶液中での K<sup>+</sup>に対する選択性を検討した結果を表3に示した。表より Na<sup>+</sup>の含有量の増加に伴い誘導体中への K<sup>+</sup>の取り込み量は減少したが、1 : 4の濃度比の水溶液中からも K<sup>+</sup>は確実に除去されることが判明した。以上の結果より、K<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub> の誘導体 K-H型についても K<sup>+</sup>の選択的除去剤としての可能性を有することが判明した。

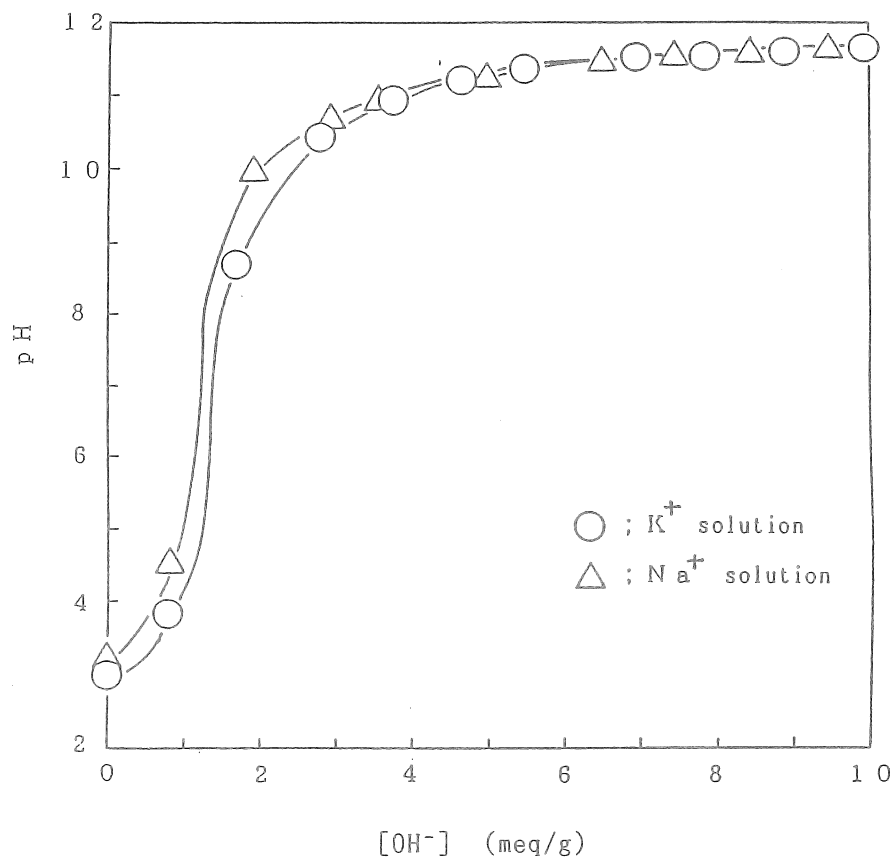


Fig. 3 pH titration curves, ionic strength : 0.1

Table 3 Removal behavior of K<sup>+</sup> in (KCl + NaCl) aqueous solutions by  $K_{0.8}H_{1.2}Mn_4O_8$  samples

K <sup>+</sup> : Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup>		Na <sup>+</sup>		pH change
	original concentration (mmol/l)	removal amount (mmol/l)	original concentration (mmol/l)	removal amount (mmol/l)	
100 : 0	2.72	0.90	0	0	5.4→3.1
100 : 100	2.71	0.67	4.86	0.22	5.4→3.1
100 : 200	2.62	0.46	9.34	0.27	5.4→3.1
100 : 400	2.59	0.34	20.44	0.59	5.2→3.0



3. 3 ブロムクロロアパタイトの  $\text{Br}^-$  記憶能

2. 3で述べた手法により創製したブロムクロロアパタイト  $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_{1.2}\text{Cl}_{0.8}]$  による  $\text{NaBr}$  水溶液中での  $\text{Br}^-$  の除去挙動の経時変化を鉛クロロアパタイト  $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2]$  のそれと比較して図4に示した。図よりイオン交換により創製したブロムクロロアパタイトは  $\text{Br}^-$  をよく除去するが、初めから合成した鉛クロロアパタイトはほとんど  $\text{Br}^-$  を除去しないという興味ある結果が判明した。そこで次に  $\text{NaCl}$  と  $\text{NaBr}$  の共存水溶液中からの  $\text{Br}^-$  のブロムクロロアパタイトによる除去挙動を検討した。結果は図5に示す如くであり  $\text{Br}^-$  と共有している  $\text{Cl}^-$  の量の増加につれ  $\text{Br}^-$  の除去率は低下するが、5倍量の  $\text{Cl}^-$  の存在下でも  $\text{Br}^-$  は確実に除去されているのでこのブロムクロロアパタイトは  $\text{Br}^-$  除去剤としての可能性を有することが判明した。この系は今後さらに検討したいと考えている。

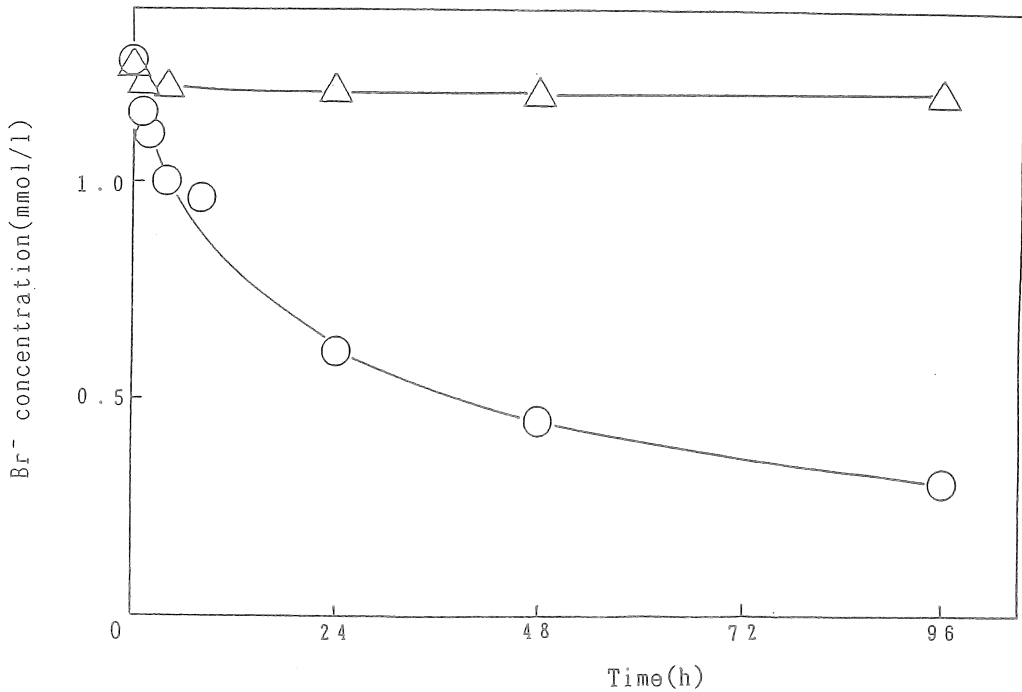


Fig. 4 Time dependence of removal behavior of  $\text{Br}^-$  in  $\text{BrCl}$  aqueous solution by  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_{1.2}\text{Cl}_{0.8}$  (○) and  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  (Δ) samples

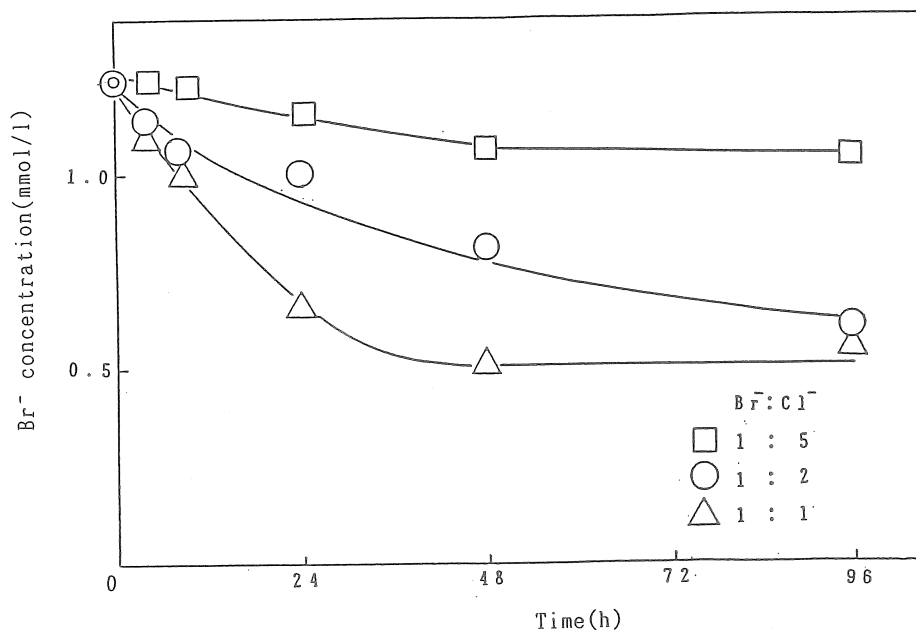


Fig. 5 Time dependence of removal behavior of Br<sup>-</sup> in (NaCl + NaBr) aqueous solution by Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>1.2</sub>Cl<sub>0.8</sub>

### 3. 4 フッ素雲母系化合物 K<sup>+</sup>記憶能

合成した Li<sup>+</sup>H、Na<sup>+</sup>H、Li<sup>+</sup>T、Na<sup>+</sup>T の理論陽イオン交換量はそれぞれ80、79、245、235 mol/100g であった。Na<sup>+</sup>H、Na<sup>+</sup>T 0.1g をその理論イオン交換量の10倍量の K<sup>+</sup> および Na<sup>+</sup>含有水溶液中でイオン交換反応させた時の25℃における経時変化を図6、7に示した。図よりイオン交換反応速度は比較的早くいずれの試料も4時間以内でほぼ平衡に達するという優れた特性を有することが判明した。また実際に交換可能な K<sup>+</sup>量は Li<sup>+</sup>H、Na<sup>+</sup>H では理論交換容量の約80%、Li<sup>+</sup>T、Na<sup>+</sup>T では約50%であることも判明した。このようにいずれの試料も水溶液中の K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> を容易にイオン交換除去することを見出したので、次に各試料の K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>に対する選択性を検討した。表4、5に K<sup>+</sup>の濃度を400ppmに固定し、Na<sup>+</sup>の濃度を20倍迄変化させた (K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>) 共存溶液40cm<sup>3</sup>中から25℃でそれぞれ Li<sup>+</sup>T、Na<sup>+</sup>T 0.1g に除去される K<sup>+</sup>の量を (mmol/l) に換算して示した。表より共存する Na<sup>+</sup>量の大小に依存せずほぼ一定量の K<sup>+</sup>が除去されるという興味ある結果が得られた。また Na<sup>+</sup>T は Li<sup>+</sup>T より交換容量が小さいにもかかわらず Li<sup>+</sup>T より多量の K<sup>+</sup>をイオン交換除去することも判明した。以上の結果より、特に Na<sup>+</sup>T は海水 (K<sup>+</sup>の濃度が約400ppm) 中より K<sup>+</sup>を高度に選択的に除去する K<sup>+</sup>記憶イオン交換体として有望であることが明らかとなった。

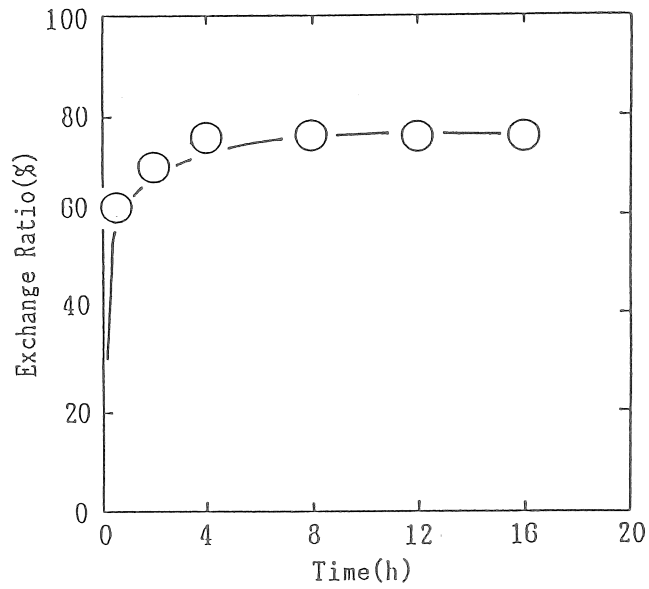


Fig. 6 Time dependence of cation-exchange reaction of  $\text{Na}^+\text{H}$  for  $\text{K}^+$  in solution

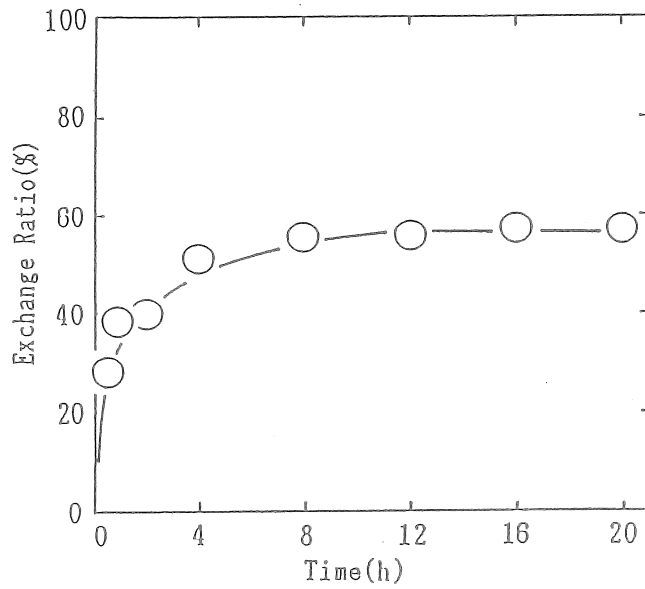


Fig. 7 Time dependence of cation-exchange reaction of  $\text{Na}^+\text{T}$  for  $\text{K}^+$  in solution

Table 4 Ion-exchange removal of  $K^+$  in (KCl + NaCl) aqueous solutions by  $Li^+T$ 

$K^+:Na^+$ ratio ( $K^+=400_{TIN}$ )	Initial $K^+$ Conc. (mmol/l)	$K^+$ ions uptake (mmol/l)	Initial $Na^+$ Conc. (mmol/l)	$Na^+$ ions uptake (mmol/l)	Released of $Li^+$ (mmol/l)	Exchange ratio ( $K^+:Li^+$ )
1 : 0	10.69	2.58	0	0	2.82	1:1.09
1 : 1	10.60	2.57	18.75	0	2.68	1:1.04
1 : 10	10.83	1.96	-	-	2.42	1:1.23
1 : 20	11.72	2.28	-	-	2.86	1:1.25

Table 5 Ion-exchange removal of  $K^+$  in (KCl + NaCl) aqueous solutions by  $Na^+T$ 

$K^+:Na^+$ ratio ( $K^+=400_{TIN}$ )	Initial $K^+$ Conc. (mmol/l)	$K^+$ ions uptake (mmol/l)	Initial $Na^+$ Conc. (mmol/l)	$Na^+$ ions uptake (mmol/l)	Exchange ratio ( $K^+:Na^+$ )
1 : 0	11.10	3.52	0	3.37	1:0.96
1 : 1	11.05	3.24	18.75	3.57	1:1.06
1 : 10	10.68	3.20	-	-	-
1 : 20	10.56	3.03	-	-	-

## 4. 今後の課題

以上  $K^+$ 、 $Br^-$  を格子イオンとして記憶させておきこれらイオンだけを選択的にイオン交換除去可能な新しい無機系イオン交換体の創製に関して述べてきた。現在  $K^+$  に関しては3. 4の系が特に有望であることが判明しつつあるので、この系に関しては研究を進展させるつもりである。 $Br^-$  に関しては3. 3の系が有望ではあるが  $Pb^{2+}$  が含有されている点など若干問題点があるので、他の系についてもイオン記憶イオン交換体なる新しい概念に基いて研究を進展させたいと考えている。

Development of Potassium and Bromide Ions Memorized Inorganic  
Ion-exchangers

Head Investigator Takashi SUZUKI

Collaborator Michihiro MIYAKE

Collaborator Shizuo SUGITA

Department of Applied Chemistry and Biotechnology,  
Faculty of Engineering, Yamanashi University

Summary

To develop potassium ion memorized inorganic ion-exchangers, potassium ions of specially synthesized  $\text{KM}_5\text{O}_{15}\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with tunnel structure or  $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$  and  $\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with layered structures, have been ion-exchanged for sodium ions in aqueous sodium chloride solutions or for protons in aqueous hydrochloric acid solutions at 70 °C.

Sodium ion-exchanged  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Mo}_5\text{O}_{15}\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Mg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and proton-exchanged  $\text{H}_x\text{K}_{2-x}\text{Mn}_4\text{O}_8$  were found to have the selectivity for potassium ions in aqueous solution at room temperature.

Especially, it has been found that  $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $x=1$ ) has an outstanding selectivity for potassium ions in solution, i. e., the  $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  has the feasibility of a superior potassium memorized ion-exchanger.

To develop bromide ion memorized exchangers,  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_{2-x}\text{Cl}_x$  has been synthesized and the anion-exchange characteristics of chloride ions in it for bromide ions in aqueous solutions have been investigated. The details will be discussed in following reports.