(日本化学会誌, 1979, (12), p. 1674~1680)

© 1979 The Chemical Society of Japan

長鎖アルキルアミンおよびアルキルアンモニウム塩による 塩酸溶液からのジルコニウム(IV)の抽出

(1979年6月29日受理)

渡辺 泰・佐藤 太一*

ベンゼンで希釈したトリオクチルアミン (R_3N , TOA) およびトリカブリンメチルアンモニウム=クロリド ($R_3R'NCl$, Aliquat-336) による塩酸溶液からのジルコニウム(IV)の抽出が行なわれた。

両抽出系に関して, TOA よりも Aliquat-336 の方がジルコニウム(IV)の抽出効果は大であるが, 分配係数は水相の塩酸初濃度 6.0 mol/l 以上で塩酸濃度の増加にともない急激に増加することがわかった。TOA および Aliquat-336 による有機抽出物の化学量論的組成はそれぞれ $(R_3NH)_2ZrCl_6$ および $(R_3R'N)_2ZrCl_6$ であることが見いだされた。この関係は溶媒濃度に対する分配係数の依存性によって支持された。したがって TOA および Aliquat-336 による塩酸溶液からのジルコニウム(IV)の抽出は, それぞれつぎの平衡反応により行なわれると推論された。すなわち

および

これらの結果はまた有機相の赤外吸収スペクトルおよび高分解能核磁気共鳴スペクトルの検討からも確かめられた。

さらに Aliquat-336 による抽出におよぼす希釈剤の効果が調べられた。その結果, 抽出は 1,2-ジクロロエタン希釈剤で増大され, 四塩化炭素およびキシレン希釈剤では減少されることが明らかとなった。

1 緒 言

ジルコニウム中には性状の類似したハフニウムが混在しやすいので, 最近はその精製に溶媒抽出法が適用されており, その抽出剤としては MIBK (イソブチルメチルケトン, ヘキソン)¹⁾ および TBP (リン酸トリブチル)²⁾ が利用されている。

当研究室では, 従来より有機リン化合物および高分子量アミンによるジルコニウム(IV)の抽出について種々研究をつづけており^{3)~5)}, またそれらの抽出系で生成する長鎖アルキルアミンおよ

びアルキルアンモニウム塩のジルコニウム(IV)クロロ錯体の熱分解について検討した¹⁰⁾。それゆえ本報告ではこれらの研究と関連してトリオクチルアミンおよびトリカブリンメチルアンモニウム=クロリドによる塩酸溶液からのジルコニウム(IV)の抽出についてさらに詳細に検討を行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

トリオクチルアミン (花王石鹼, R_3N , TOA) は精製せず, トリカブリンメチルアンモニウム=クロリド (General Mills, $R_3R'NCl$, 商品名 Aliquat-336; $R=C_8H_{17}$ ~ $C_{10}H_{21}$, $R'=CH_3$) は塩化ナトリウム溶液とヘキサンで数回洗浄して精製し⁶⁾, それらをベンゼンで目的濃度に希釈して塩酸との予備平衡は行なわず使用した。その他の希釈剤は希釈剤効果の検討のため使用した。

ジルコニウム(IV)溶液は塩化ジルコニウム (Merck, $ZrCl_4$) を 1.0 mol/l 塩酸に高濃度 (約 0.43 mol/l) に溶解しこれを原液とした。実験には原液を希釈して酸濃度を調整し, 塩化ジルコニウム濃度は一般的に 0.0043 mol/l として使用した。

* 静岡大学工学部合成化学科, 432 浜松市城北

- 1) S. M. Shelton, E. D. Dilling, J. H. McClain, Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 8, p. 533, U. N. (1955).
- 2) F. Hudswell, J. M. Hutcheon, *ibid.*, p. 409.
- 3) T. Sato, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **367**, 303 (1969).
- 4) T. Sato, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 183 (1970).
- 5) T. Sato, T. Nakamura, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1081 (1971).
- 6) T. Sato, H. Watanabe, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 463 (1970).
- 7) T. Sato, H. Watanabe, *ibid.*, **54**, 439 (1971).
- 8) T. Sato, H. Watanabe, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2585 (1974).

- 9) T. Sato, H. Watanabe, S. Kotani, M. Yamamoto, M. L. Good, *Anal. Chim. Acta*, **84**, 397 (1976).
- 10) 渡辺 泰, 佐藤太一, 日化, 1979, 1007.

試薬はすべて特級のものを使用した。

2.2 操 作

ジルコニウムの抽出は一般にはベンゼンで希釈した TOA および Aliquat-336 溶液と所定の塩酸に溶解した $ZrCl_4$ 溶液の各等量 (15 ml) を共栓三角フラスコ (50 ml) に採取し、恒温水槽中で目的温度で 10 分間ふりまぜて平衡にした。静置して二相を分離後両相中のジルコニウム濃度を化学分析により決定し、次式から分配係数 (E_d) および抽出率 (%) を求めた。

$$E_d = \frac{\text{平衡後の有機相中の全ジルコニウム濃度}}{\text{平衡後の水相中の全ジルコニウム濃度}}$$

$$\% = \frac{\text{平衡後の有機相中の全ジルコニウム濃度}}{\text{初期水相中の全ジルコニウム濃度}} \times 100$$

逆抽出は 0.5 mol/l 硝酸溶液を用いて完全に行ない、抽出温度は温度効果の検討の場合を除きすべて 20°C とした⁹⁾。

2.3 化学分析

2.3.1 ジルコニウムの定量：有機相を 0.5 mol/l HNO_3 で逆抽出したジルコニウムを含む溶液および水相から、それぞれ一定量の試料を採取し、それに計算量より少過剰の既知濃度の EDTA 溶液を加え、10 分間加熱する。冷却後試料溶液の pH を 1.5 に調整し、キシレノールオレンジを指示薬として $Bi(NO_3)_3$ 標準溶液で逆滴定を行ない、試料中に含まれるジルコニウム量を決定した⁹⁾。

2.3.2 塩化物イオンおよび水分含有量の定量：有機相中の塩化物イオン濃度は試料を約 10 倍量のアセトで可溶化したのち、ニトロベンゼンを適量加え Volhard 法で測定した。水分含有量は Karl Fischer 滴定法により決定した。

2.4 機 器 測 定

2.4.1 赤外吸収スペクトル測定：赤外吸収スペクトルはジルコニウムの飽和した有機相を減圧下 60°C 以下の温度で乾燥し、得られた錯体をペースト法または KBr 錠剤法により、日本分光製自記回折格子型赤外分光光度計 IR-A1 型および IR-F 型を使用して、それぞれ波数範囲 4000~650 cm^{-1} および 700~200 cm^{-1} の測定を行なった。セルは KRS-5 またはポリエチレンフィルムを使用した。

2.4.2 高分解能核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定：NMR スペクトルは四塩化炭素で希釈した TOA および Aliquat-336 により塩酸溶液からの種々の濃度の塩化ジルコニウムの抽出を行ない、抽出後の有機相 (あるいはまた赤外吸収スペクトルの場合と同様な方法で単離した錯体を二硫化炭素に再溶解したもの) を試料とし、テトラメチルシランを内部標準とし、日立-Perkin Elmer 製高分解能核磁気共鳴スペクトル装置 R-20 型 (60 MHz/s) により測定した。

3 結果および考察

3.1 抽出平衡

3.1.1 TOA 抽出系：ベンゼン希釈の TOA により水相の塩酸濃度を变化して 0.0043 mol/l 塩化ジルコニウムの抽出を行なった結果を図 1 に示す。図 1 からジルコニウムの分配係数は水相の塩酸初濃度の増加とともに急激に増大するが、塩酸濃度 6.0 mol/l 以下ではほとんど抽出されず、この傾向は TOA 濃度を变化して

11) J. Kinnunen, B. Wennerstrand, *Chem. Anal.*, 46, 92 (1957).

Fig. 1 Extraction of zirconium(IV) from hydrochloric acid solutions by TOA in benzene

Numerals on curves are TOA concentrations (mol/l).

もあまり左右されないことがわかった。

つぎにジルコニウムの抽出にともなう有機相中の組成について検討を行なった。すなわちベンゼンで希釈した 0.05 mol/l TOA と 10.0 mol/l 塩酸に溶解した 0.02 mol/l $ZrCl_4$ 溶液をふりまぜ平衡にし、両相を遠心分離したのちその有機相に上記の新しい水溶液を加えふたたび平衡にする。この操作を 10 回くり返し有機相中にジルコニウムを飽和させ、その有機相につき $[Zr]$, $[Cl]$ および $[H_2O]$ を測定しジルコニウムに対する各成分の割合を求めた。その結果、ジルコニウムに対する TOA、塩素および水分子のモル比は $Zr : R_3N : Cl : H_2O = 1 : 2.15 : 5.86 : 0$ であり、ほぼ $1 : 2 : 6 : 0$ となった。それゆえジルコニウム 1 原子には TOA が 2 分子および塩素が 6 原子結合して抽出化学種を形成し、化学種には水分子が含まれないことがわかった。したがって有機相中に生成するジルコニウム錯体は $(R_3NH)_2ZrCl_6$ の化学量論的組成を有すると考えられる。これはまた TOA の溶媒濃度依存性からも支持される。すなわち TOA によるジルコニウムの抽出はウランおよびコバルト^{12)~14)}などの場合と類似の溶媒和反応により進行すると考えると、

のように表わされる。ただし、(a) および (o) はそれぞれ水相および有機相を示す。これから、平衡定数 (K) は

$$K = \frac{[(R_3NH)_n ZrCl_{n+4}]_{(o)}}{[ZrCl_4]_{(a)} [R_3NHCl]_{(o)}^n} \quad (2)$$

となり、つぎの関係式が導かれる。

12) T. Sato, *J. Appl. Chem.*, 16, 305 (1966); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1461 (1966).

13) T. Sato, *J. Appl. Chem.*, 16, 305 (1966); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 547 (1967).

14) T. Sato, *Anal. Chim. Acta*, 45, 71 (1969).

Fig. 2 Extraction of zirconium(IV) from hydrochloric acid solutions by Aliquat-336 in benzene

Numerals on curves are Aliquat-336 concentrations (mol/l).

$$\log E_d^0 = \log K + n \log (C_A - n C_{Zr}) \quad (3)$$

ここで、 C_A は TOA の全濃度、 C_{Zr} は有機相中のジルコニウム濃度である。この関係から分配係数 E_d^0 に対し遊離の TOA 濃度 ($C_A - n C_{Zr}$) の値を両対数にとるとほぼ直線となるはずである。0.1 mol/l 以下の TOA 濃度領域においてその傾きは塩酸初濃度 8.0, 9.0 および 10.0 mol/l でそれぞれ 1.6, 1.6 および 1.8 となる。(3)式は $n=2$ で満足されるので、ジルコニウム 1 原子と TOA 2 分子の結合が示唆される。

それゆえ以上の結果から、TOA による塩酸溶液からのジルコニウム(IV)の抽出平衡式は

であると推論できる。

3.1.2 Aliquat-336 抽出系：ベンゼン希釈の Aliquat-336 により水相の塩酸濃度を変化して 0.0043 mol/l 塩化ジルコニウムの抽出を行なった結果を図 2 に示す。図 2 から Aliquat-336 によるジルコニウムの抽出曲線は TOA による抽出の場合と類似の傾向を示し、いずれの Aliquat-336 の濃度でもジルコニウムの分配係数は水相の塩酸初濃度の増加とともに急激に増大し、塩酸濃度 6.0 mol/l 以下ではほとんど抽出されない。そして Aliquat-336 によるジルコニウムの分配係数を TOA のそれと比較すると、その抽出効率は Aliquat-336 の方がかなり大きいことがわかる。

また塩酸の大部分を塩化リチウムで置き換えた溶液 (0.1 mol/l $\text{HCl} + x \text{ mol/l LiCl}$) からのジルコニウムの分配係数は、水相の初期全塩化物イオン濃度が 7.5 mol/l 以上では塩酸のみの溶液からの抽出の場合よりも低下した。たとえば 0.0082 mol/l Aliquat-336 による 0.0043 mol/l ZrCl_4 水溶液の抽出では、水相の初期

Table 1 Zirconium, chlorine and water contents in organic phase from the extraction of zirconium chloride solutions containing 8.0 mol/l hydrochloric acid with 0.082 mol/l Aliquat-336 in benzene

Initial [Zr] _{aq} (mol/l)	[Zr] _{org} (mol/l)	[Cl] _{org} (mol/l)	[H ₂ O] _{org} (mol/l)	Molar ratio in organic phase		
				[R ₃ R'N] [Zr]	[Cl] [Zr]	[H ₂ O] [Zr]
0.0043	0.0039	0.183	0.263	20.9	46.9	67.4
0.0086	0.0077	0.186	0.223	10.6	24.2	29.0
0.022	0.0194	0.205	0.117	4.2	10.6	6.0
0.043	0.0360	0.232	0.024	2.3	6.4	0.7
0.056	0.0391	0.237	0.011	2.1	6.1	0.3

全塩化物イオン濃度 7.5, 8.0 および 8.5 mol/l のおのおのに対する分配係数は塩酸のみの溶液では 0.447, 1.53 および 2.55, 塩化リチウム共存溶液では 0.085, 0.269 および 0.637 であった。この現象はジルコニウムの加水分解¹⁵⁾に起因すると考えられるが、分配係数は水相の初期塩化物イオン濃度の増加にしたがって増大していることから、いずれにしてもジルコニウムの抽出には塩化物イオン濃度が関与していることは明らかである。

つぎにジルコニウムの抽出にともなう有機相の組成の変化を検討した。すなわち水相の塩酸初濃度 8.0 mol/l の点でジルコニウム濃度を種々変化させ、ベンゼン希釈の 0.082 mol/l Aliquat-336 により抽出を行ない、有機相中に抽出された [Zr], [Cl] および [H₂O] を測定し、それぞれのジルコニウムに対する割合を求めた。その結果を表 1 に示す。

表 1 から、水相の初期塩化ジルコニウム濃度が 0.056 mol/l 付近で有機相中にジルコニウムがほぼ完全に飽和した化学種を形成していることが明らかになる。この点でのモル比は $\text{Zr} : \text{R}_3\text{R}'\text{N} : \text{Cl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2.1 : 6.1 : 0.3$ であり、ほぼ $1 : 2 : 6 : 0$ となる。これから、Aliquat-336 による抽出でも TOA 抽出の場合と同様にジルコニウム 1 原子にアンモニウム基が 2 個と塩素が 6 原子結合して抽出化学種を形成しており、化学種には水分子は含まれないことがわかる。それゆえ有機相中に形成される錯体は $(\text{R}_3\text{R}'\text{N})_2\text{ZrCl}_6$ の化学量論的組成を有すると考えられる。上記の関係を確認するためさらに Aliquat-336 によるジルコニウムの抽出を他の金属の抽出¹⁶⁾と同様イオン交換反応と考えて、TOA の場合とはほぼ類似の方法で分配係数の Aliquat-336 濃度への依存性を検討した。その結果、0.02 mol/l 以下の Aliquat-336 濃度領域では水相の塩酸初濃度 8.0, 8.5 および 9.0 mol/l でそれぞれ 1.5, 2.1 および 2.4 の傾きの直線関係が得られることから、ジルコニウムに対する Aliquat-336 の溶媒和数は 2 であると推論される。

また水相中に存在するジルコニウム(IV)化学種に関して、従来ジルコニウム塩水溶液中の支配的な化学種は ZrO^{2+} であると考えられていたが¹⁷⁾、その存在を示す確実な証拠はほとんど示され

15) たとえば、K. Alcock, F. C. Bedford, W. H. Hardwick, H. A. C. McKay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 100(1957); E. Matyenić, K. G. Mathai, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, 66, 1799(1962).

16) たとえば、T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3835(1972); T. Sato, S. Ikoma, T. Nakamura, *ibid.*, 39, 395(1977).

17) A. Rosenheim, P. Trank, *Chem. Ber.*, 40, 803(1907).

Fig. 3 Temperature dependence of distribution coefficients for the extraction of zirconium(IV) from hydrochloric acid solutions with 0.1 mol/l TOA and 0.082 mol/l Aliquat-336 in benzene

△ and ○ represent TOA and Aliquat-336, respectively. Numerals on curves are initial aqueous hydrochloric acid concentrations (mol/l).

ていない。これに対し酸性水溶液中での Zr^{4+} イオンの存在が報告されており¹⁸⁾、このイオンが水溶液中での支配的な化学種と考えられる。しかしこのイオンは時間の経過とともに次第に加水分解されて多量化した加水分解化学種を生成し¹⁹⁾²⁰⁾、2.8 mol/l 塩酸溶液中では三量体の $Zr_3(OH)_6Cl_3^{3+}$ で存在すると報告されている²¹⁾。しかし多量化の程度は酸濃度の減少にしたがって増加するので、本実験条件下での抽出化学種は $ZrCl_4^{2-}$ と考えるのが妥当であろう。

他方、Aliquat-336 は無機酸の陰イオンとイオン交換反応を行なうことが知られているので²²⁾、Aliquat-336 による塩酸溶液からのジルコニウム(IV)の抽出は

の平衡式で表わされると推論できる。

3.2 抽出温度の影響

抽出温度を 20~50°C まで変化させベンゼン希釈の 0.1 mol/l TOA および 0.082 mol/l Aliquat-336 により塩酸溶液から 0.0043 mol/l $ZrCl_4$ の抽出を行ない、結果を図 3 に示す。

18) たとえば, E. M. Lasen, P. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6233(1954); A. T. Zielen, R. C. Connick, *ibid.*, **78**, 5785(1956).

19) H. Bilinski, C. Durfor, S. Y. Tyree, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1637(1977).

20) J. S. Johnson, K. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3937(1956).

21) R. L. Angstadt, S. Y. Tyree, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 913(1962).

22) T. Sato, H. Watanabe, S. Kikuchi, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**, 63(1975).

Table 2 Distribution coefficients and percentages of zirconium extracted from 7.5 mol/l hydrochloric acid solution with 0.082 mol/l Aliquat-336 in various organic solvents

Diluent	Distribution coefficient (E_d^0)	Percentage extracted (%)
Chloroform	1.53	60.4
Carbon tetrachloride	0.48	32.5
1,1-Dichloroethane	12.36	92.5
1,2-Dichloroethane	431.7	99.8
1,1,1-Trichloroethane	0.76	43.5
1,2-Dichloropropane	19.67	95.2
1,3-Dichloropropane	52.97	98.2
Chlorobutane	1.83	64.7
Benzene	2.53	71.6
Toluene	1.77	63.8
Xylene	0.48	32.5
Chlorobenzene	10.01	90.9
<i>o</i> -Dichlorobenzene	33.90	97.1
1,2,4-Trichlorobenzene	5.27	84.0
Nitrobenzene	102.4	99.0

ジルコニウムの分配係数は抽出温度の上昇にしたがって TOA 抽出系の 10.0 mol/l 塩酸溶液からの抽出では減少し、それ以外ではすべて増加した。そして(4)および(5)式に基づいておのおの場合の反応熱 (ΔH , KJ/mol) がつぎのように計算された。すなわち、1) TOA 抽出系: 8.0 mol/l HCl では 8.86, 10.0 mol/l HCl では -15.6, 2) Aliquat-336 抽出系: 7.5 mol/l では 60.9, 8.0 mol/l HCl では 39.7。

以上の結果から、TOA 抽出系の場合 10.0 mol/l HCl では発熱反応であるが、8.0 mol/l HCl では吸熱反応となり、Aliquat-336 抽出系の場合は 7.5 および 8.0 mol/l HCl のいずれも吸熱反応であることがわかった。またこれらの値はいずれも水素結合エネルギー²³⁾程度の大きさであることから、有機相中に生成する錯体の結合は水素結合程度の強さであろうと考えられる。

3.3 希釈剤の影響

希釈剤を種々変化した 0.082 mol/l Aliquat-336 により 7.5 mol/l 塩酸溶液からの 0.0043 mol/l $ZrCl_4$ の抽出を行ない、おのおの場合の分配係数および抽出率を求め、希釈剤の相違によるジルコニウムの抽出への影響について検討した。その結果を表 2 に示す。

表 2 からわかるようにジルコニウムの抽出率は 1,2-ジクロロエタン希釈の場合が最高であり、四塩化炭素およびキシレン希釈の場合が最低である。表 2 の希釈剤を脂肪族系と芳香族系(表中点線で区分した)に分類すると、脂肪族系の希釈剤では四塩化炭素および 1,1,1-トリクロロエタン希釈の場合の抽出率がきわめて低く、芳香族系希釈剤では抽出率は トルエン<ベンゼン<クロロベンゼン<ニトロベンゼン となる。しかしこれら希釈剤とジルコニウムの抽出率との間の関係はきわめて複雑であり、さらに詳細な検討が必要であると思われる。

3.4 赤外吸収スペクトル

ジルコニウムを飽和させた有機相から減圧、加温して単離した

23) G. C. Pimental, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W. H. Freeman, San Francisco (1960) p.350~363.

Table 3 Infrared spectral data for the organic complexes extracted from hydrochloric acid solutions of zirconium chloride with TOA and Aliquat-336 in benzene

Frequency (cm ⁻¹)				Probable assignment
R ₃ NHCl ⁽²⁴⁾	R ₃ R'NCl·5 H ₂ O	(R ₃ NH) ₂ ZrCl ₆	(R ₃ R'N) ₂ ZrCl ₆	
3360(wb)*	3400(mb)			OH stretching
2920(s)	2920(s)	2920(s)	2920(s)	CH stretching (sym. and asym.)
2860(ms)	2860(ms)	2860(ms)	2860(ms)	
2350(w)		2600(m)		NH ⁺ stretching
1625(vw)	1620(wb)			OH bending
1465(m)	1465(m)	1465(m)	1465(m)	CH ₂ degenerate bending CH ₂ scissoring
1375(w)	1375(w)	1375(w)	1375(w)	
1305(vvw)		1300(vvw)		CH ₂ sym. bending
		1060(vwb)		CH ₂ wagging
		760(vvw)		CN stretching (asym. and sym.)
		720(w)		
720(w)	720(w)	295(s)	720(w)	CH ₂ rocking
			300~280(s)	Zr-Cl stretching

* s=Strong, ms=Medium strong, m=Medium, w=Weak, vw=Very weak, vvw=Very very weak, b=Broad.

Fig. 4 NMR spectra of organic phases from the extraction of zirconium chloride solutions containing hydrochloric acid with 0.1 mol/l TOA in carbon tetrachloride

- (A) : TOA alone.
 (B) : TOA saturated with water.
 (C) and (D) : TOA saturated with 0.1 and 10.0 mol/l HCl, respectively.
 (E) : Extract of zirconium chloride solution of 0.0215 mol/l in 10.0 mol/l HCl.
 (F) : Zirconium compound extracted with TOA in benzene, freed from benzene by drying the organic solution in vacuo, and then dissolved in carbon disulfide.

Fig. 5 NMR spectra of organic phases from the extraction of zirconium chloride solutions containing hydrochloric acid with 0.082 mol/l Aliquat-336 in carbon tetrachloride

- (A) : Aliquat-336 alone.
 (B) : Aliquat-336 saturated with water.
 (C) : Aliquat-336 saturated with 8.0 mol/l HCl.
 (D) and (E) : Extracts of zirconium chloride solutions of 0.0043 and 0.0086 mol/l in 8.0 mol/l HCl, respectively.
 (F) : Zirconium compound extracted with Aliquat-336 in benzene, freed from benzene by drying the organic solution in vacuo, and then dissolved in carbon disulfide.

TOA および Aliquat-336 のジルコニウム(N)クロロ錯体の赤外吸収スペクトルを測定し、それらの結果を TOA・HCl²⁴⁾ および水和した Aliquat-336 のそれと比較して表3に示す。

まずいずれのスペクトルにも TOA および Aliquat-336 のアルキル基に起因する CH 対称および非対称伸縮振動が 2920 および 2860 cm⁻¹ に、CH₃ 縮重 (そして CH₂ はさみ) および対称変角振動が 1465 および 1375 cm⁻¹ に、CH₂ 横ゆれ振動が 720 cm⁻¹ にそれぞれ現われ、これらの吸収位置はいずれのスペクトルにおいても変化しない。これに対しベンゼン希釈の 0.1 mol/l TOA により 0.1 mol/l HCl を抽出した有機相のスペクトルには、TOA・HCl 形成により付随する水分子の伸縮および変角振動の吸収が 3360 および 1625 cm⁻¹ に現われ、強い水素結合の存在を示す NH⁺ の伸縮振動^{24)~26)} の吸収が 2350 cm⁻¹ に認められる²⁴⁾。しかし TOA 錯体のスペクトルでは水分子による伸縮および変角振動の各吸収は消失し、錯体には水分子は含まれないという化学分析の結果を支持している。そして NH⁺ 伸縮振動の吸収は 2600 cm⁻¹ に現われ、TOA・HCl の場合よりも高波数側へ移動しており、ジルコニウムの抽出にともなって TOA と HCl との間の水素結合が弱められると思われる。また TOA 錯体には 295 cm⁻¹ を中心として 6 配位化学種 ZrCl₆²⁻ の存在に基づく幅広い Zr-Cl 伸縮振動²⁷⁾ の吸収が現われ、さらに 1300 cm⁻¹ にアルキル基の CH₂ 縦ゆれ振動、1060 および 760 cm⁻¹ に CN 非対称および対称伸縮振動の吸収がごく弱く現われている。

一方、Aliquat-336 は水分子と 1:5 のモル比で結合し、水の飽和した R₃R'NCl・5H₂O を形成する²²⁾。そして塩酸を抽出するときの水分子は塩酸濃度の増加にしたがって順次塩酸と置き換えられ、8.0 mol/l 塩酸では有機相中で R₃R'NCl・HCl・4H₂O として存在する²²⁾。したがって水和した Aliquat-336 のスペクトルには、この 5 分子の水に起因する伸縮および変角振動の吸収がそれぞれ 3400 および 1620 cm⁻¹ に現われる。しかし Aliquat-336 錯体のスペクトルでは TOA 錯体と同様これら水分子に基づく吸収は消失しており、水分子は含まれていないことは明らかである。これは Karl Fischer 滴定による水分定量結果とも一致している。さらに Aliquat-336 錯体には 6 配位化学種 ZrCl₆²⁻ の存在に起因する Zr-Cl 伸縮振動の吸収が 295 cm⁻¹ を中心として 300~280 cm⁻¹ の領域に現われる。

3.5 NMR スペクトル

四塩化炭素で希釈した 0.1 mol/l TOA および 0.082 mol/l Aliquat-336 により、水、塩酸および種々の濃度のジルコニウムを含む塩酸溶液の抽出を行ない、抽出後の各有機相の NMR スペクトルを測定した。しかし水相の ZrCl₄ 濃度が 0.05 mol/l 以上になると四塩化炭素希釈剤では第三相を形成するので、希釈剤を

ベンゼンに変えて抽出を行ない、抽出後の有機相を減圧、加温して単離した錯体を二硫化炭素に再溶解して測定した。それらのスペクトルを図4および5に示す。

TOA のスペクトル (図4(A)) はそれぞれ τ 値 9.15 にアルキル基の末端メチルプロトンの三重線、8.77 にメチレンプロトンの強いシグナルおよび 7.73 に窒素原子に隣接するメチレンプロトンのシグナルを示す。このスペクトルは水を抽出した TOA のスペクトル (図4(B)) と類似しているため、TOA により水分子は常同されないことがわかる。つぎに 0.1 mol/l 塩酸の抽出有機相のスペクトル (図4(C)) では、メチレンプロトンのシグナルは τ 値 8.68 に移り、窒素原子に隣接するメチレンプロトンのシグナルは強いイオン対の存在の影響により低磁場へ移動し 7.15 に幅広く現われる。同時に TOA 塩酸塩 R₃NHCl・H₂O に随伴する水分子²⁴⁾²⁸⁾ のプロトンによる幅広いシグナルがメチレンプロトンのシグナルと重なって約 8.2 付近に現われる。10.0 mol/l 塩酸の抽出有機相のスペクトル (図4(D)) では、塩酸と TOA 塩酸塩に随伴する水分子の間でプロトン交換を生じ、これに基づくシグナルが τ 値 1.55 に現われ、さらに窒素原子に隣接するメチレンプロトンのシグナルは 6.90 の低磁場へ移動する。これに対し 10.0 mol/l 塩酸溶液から 0.0215 mol/l ZrCl₄ を抽出した有機相のスペクトル (図4(E)) には、上記のプロトン交換に起因するシグナルが τ 値 3.23 に幅広く現われる。しかし単離した錯体を二硫化炭素に再溶解した場合 (図4(F)) にはこのプロトン交換によるシグナルは消失し、赤外吸収スペクトルの測定結果と対応して、TOA 錯体には水分子が存在しないことを立証している。

他方、Aliquat-336 の場合 (図5(A)) はそれぞれ τ 値 9.12 にアルキル基の末端メチルプロトンの三重線、8.69 にメチレンプロトンの強いシグナルおよび 6.56 に窒素原子に隣接するメチレンとメチルプロトンのシグナルを示す。そして水を飽和させた Aliquat-336 のスペクトル (図5(B)) は R₃R'NCl・5H₂O の水分子のプロトンに基づくようなシグナルを τ 値 6.01 に示すが、塩酸の抽出により水と塩酸が置換され水素結合が強化されるため、水相の塩酸濃度の増加とともにこのシグナルは次第に低磁場へ移動する。そして 8.0 mol/l 塩酸を抽出した有機相のスペクトル (図5(C)) では、R₃R'NCl・HCl・4H₂O の形成によるプロトン交換のシグナルが 1.71 に現われる。しかしこのシグナルは 8.0 mol/l 塩酸溶液から ZrCl₄ を抽出した場合 (図5(D)) および (E)) には、水相のジルコニウム濃度が増加するにしたがいその強度は減少する。有機相から単離した錯体を二硫化炭素に再溶解して測定したスペクトル (図5(F)) では、このプロトン交換によるシグナルは完全に消失する。これは抽出されるジルコニウム量の増加につれて有機相中の水分含有量が減少し、最終的には Aliquat-336 錯体には水分子が存在しないことを示すものであり、赤外吸収スペクトルの測定結果と同様に Karl Fischer 滴定による水分定量の結果と対応している。

終りに本研究を行なうにあたり、NMR 測定に御協力をいただいた当研究室の小沢房治技官、および TOA を提供された花王石鹼株式会社に感謝する次第である。

28) V. Bertocci, G. Rolandi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 323(1961).

25) たとえば, R. C. Lord, R. E. Merrifield, *J. Chem. Phys.*, 21, 166(1963); E. A. V. Ebsworth, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, 13, 261(1959).

26) L. J. Bellamy, "Infra-red Spectra of Complexes of Molecules", John Wiley, New York (1958) 2nd Edn., p. 297.

27) J. R. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, New York (1971) p. 121, 128.

The Extraction of Zirconium(IV) from Hydrochloric Acid Solutions by Long-Chain Alkylamine and Alkylammonium Compound

Hiroshi WATANABE and Taichi SATO

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Shizuoka University; Johoku, Hamamatsu-shi 432 Japan*

The extraction of zirconium(IV) from hydrochloric acid solutions with trioctylamine (TOA, R_3N) and tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat-336, $R_3R'NCl$) in benzene has been investigated under different conditions. In both extraction systems, it is found that the distribution coefficient increases steeply with increasing of initial aqueous hydrochloric acid concentration at $>6.0\text{ mol/l}$, although Aliquat-336 is more efficient for the extraction of zirconium(IV) than TOA. It is observed that the stoichiometric composition of the organic extracts with TOA and Aliquat-336 are $(R_3NH)_2ZrCl_6$ and $(R_3R'N)_2ZrCl_6$, respectively. This is supported by the dependency of distribution coefficient on solvent concentration. Accordingly it is inferred that the extractions of zirconium(IV) from hydrochloric acid solutions with TOA and Aliquat-336 proceed as the following equilibrium reactions, respectively,

and

These results are also confirmed by IR and high resolution NMR spectral studies of the organic phases.

Further the effect of diluent on the extraction is surveyed with Aliquat-336. The results show that the extraction is enhanced in 1,2-dichloroethane and reduced in carbon tetrachloride and xylene.