(日本化学会誌, 1979, (8), p.1007~1012)

溶媒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

(1979年1月6日受理)

渡辺 泰・佐藤 太一*

トリオクチルアミン (R_3N , TOA) およびトリカプリルメチルアンモニウム=クロリド ($R_3R'NCl$, Aliquat-336) のベンゼン溶液により塩酸溶液からの塩化ジルコニウムの抽出が行なわれた。そして真空乾燥により有機相のベンゼンを除去して単離した錯体 ($(R_3NH)_2ZrCl_6$ および $(R_3R'N)_2ZrCl_6$) が熱重量測定および示差熱分析により調べられた。さらに得られた結果を基にして、それら錯体およびそれぞれの熱分解生成物が赤外吸収スペクトル測定およびX線回折実験により検討された。

その結果、各錯体の熱分解は

および

のように進行することがわかった。ただし、 $t-ZrO_2$ は準安定な正方晶形 ZrO_2 , $m-ZrO_2$ は単斜晶形 ZrO_2 を示す。なお有機相中に生成する錯体は八面体構造であると推定された。

1 緒 言

溶媒抽出法により有機相中に生成する金属錯体を単離してその熱分解過程を知ることは、錯体の組成を推定するための有力な知見が得られる。それゆえ当研究室では従来から溶媒抽出系で生成する金属錯体の熱分解について種々研究を行っており、すでに長鎖脂肪族アルキルアミンとウラン(VI)の硫酸塩および硝酸塩錯体¹⁾、また銅(II)²⁾、バナジウム(V)³⁾およびウラン(VI)⁴⁾のクロロ錯体の熱分解についての検討結果を報告している。一方、トリオクチルアミンおよびトリカプリル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⁵⁾⁶⁾について研究を行なったので、それらの結果に基づいて本報告では有機相中に生成するジルコニウム(IV)クロロ錯体の熱分解について検討を行なった。

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、そしてトリカプリルメチルアンモニウム=クロリド (General Mills, $R_3R'NCl$, 商品名 Aliquat-336; $R=C_8H_{17}$, $R'=CH_3$) 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⁹⁾、それらをベンゼンで目的濃度に希釈して使用した。

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 塩酸に高濃度に溶解しこれを原液とした。実験には原液を所要濃度に希釈し、酸度を調整して使用した。

その他の試薬はすべて試薬特級を使用した。

2.2 錯体の調製および化学分析

実験に使用した錯体はつぎの方法により調整した。分配平衡の結果を基にして⁵⁾⁶⁾、ベンゼンで希釈した 0.05 mol/l TOA または 0.082 mol/l Aliquat-336 溶液と 10 mol/l または 8 mol/l 塩酸に 0.02 mol/l 塩化ジルコニウムを含む溶液をそれぞれ等量ずつ採取し、20°C で 10 分間ふりまぜた。両相を遠心分離したのちその有機相に新しい水溶液を加えふたたび平衡にした。この操作を 10 回くり返すことにより有機相中にジルコニウムを飽和させたのち、水溶液相と分離した有機相を減圧下 60°C 以下の温度で乾燥し、ベンゼンを留去して得られた錯体を試料とした。

上記の操作で単離した錯体はその組成を以下のように化学分析により調べた。

* 静岡大学工学部合成化学科, 432 浜松市城北

- 1) T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 2229 (1964); 27, 240 (1965).
- 2) T. Sato, K. Adachi, *ibid.*, 31, 1395 (1969).
- 3) T. Sato, T. Nakamura, H. Watanabe, *Anal. Chim. Acta*, 98, 365 (1978).
- 4) T. Sato, *ibid.*, 77, 344 (1975).
- 5) T. Sato, H. Watanabe, *ibid.*, 54, 439 (1971).
- 6) T. Sato, H. Watanabe, *ibid.*, 49, 463 (1970).

(1) ジルコニウムの定量：一定量の錯体を秤量し、ベンゼンで所要濃度に溶解し、調製した有機相から 0.5 mol/l 硝酸によりジルコニウムを逆抽出し、キシレノールオレンジを指示薬として EDTA 滴定により決定した⁷⁾。

(2) 塩素および水分含有量の定量：上記有機相中の塩化物イオン濃度はニトロベンゼンを使った Volhard 法で測定し、水分含有量は Karl Fischer 滴定法により決定した⁷⁾。

2.3 機器測定

さらに生成した錯体を熱分解し、赤外吸収スペクトルの測定および X 線回折実験を行なった。

2.3.1 熱分析：示差熱分析および熱重量測定 (DTA および TG) はアグネ技術センター製自記示差熱分析装置および自記熱テンビン (白金-白金ロジウム熱電対を使用) により昇温速度 5 °C/min で行なった。別に各錯体を電気炉中で 5°C/min の速度で目的温度まで昇温し、各温度 (100°C 間隔) で 1 時間焼成して熱分解生成物の試料とした。これらの実験はいずれも大気 (自然気流) 中で行なった。

2.3.2 赤外吸収スペクトル測定：錯体およびその熱分解生成物の赤外吸収スペクトルはペースト法または KBr 錠剤法により、日本分光株式会社製自記回折格子型赤外分光光度計 IR-A1 型および IR-F 型により、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を使用した。

2.3.3 X 線回折実験：錯体の熱分解生成物の X 線回折図は理学電機株式会社製 Geigerflex (Goniometer SG-b 型, 電子管回路 ECP-1 C-D 型) により粉末法で得られた。そして対陰極は Cu (Ni フィルター) を用い、電圧 30 kV, 電流 15 mA, 走査速度 2°/min で測定した。

3 結果および考察

3.1 示差熱分析および熱重量測定

図 1 に示すジルコニウム (IV) 錯体の DTA 曲線は TOA 錯体では 275, 340 および 385°C, Aliquat-336 錯体では 205, 320 および 380°C にそれぞれ三つの吸熱反応が観察される。つぎに図 2 に示すこれら錯体の TG 曲線は TOA 錯体の場合 275°C までに 11% の減量, 275~340°C で 71% の大きな減量, 340~550°C 付近で 6% のゆるやかな減量が認められ、全体として 88% の減量を示している。また Aliquat-336 錯体の場合は 205°C までに 31%, 205~320°C で 47%, 320~500°C 付近でゆるやかな 11% の減量をそれぞれ示し、全体として 89% の減量となっている。なお TOA および Aliquat-336 両錯体の DTA 曲線の 100°C 以下にみられる吸熱反応は対応する TG 曲線でいずれも減量を示さないことから、錯体の溶融にともなう吸熱と考えられる。

TOA の DTA 曲線は 275 および 380°C に吸熱反応を示し、これらの吸熱反応はアミンのクラッキングとその生成物のカルボニル化に相当し、TOA 塩酸塩の DTA 曲線では 285 および 335°C に吸熱反応が現われ、これらは TOA 塩酸塩の熱分解とその生成物のカルボニル化に起因するものである²⁾。さらに TOA-ジルコニウム (IV) クロロ錯体の DTA (図 1-A) および TG (図 2-

Fig. 1 DTA curves for the complexes of zirconium(IV) with TOA and Aliquat-336

A : TOA, B : Aliquat-336

Fig. 2 TG curves for the complexes of zirconium(IV) with TOA and Aliquat-336

A : TOA, B : Aliquat-336

A) 曲線は TOA-銅 (II) クロロ錯体のそれと類似している²⁾。それゆえ TOA-ジルコニウム (IV) クロロ錯体の DTA 曲線はつぎのように解釈できる。すなわち 275°C の吸熱反応はアミン塩酸塩の塩素の脱離とその結果生ずるアミンのジルコニウムへの配位, 340°C の吸熱反応はアミンのアルキル基のクラッキングとその生成物のカルボニル化およびジルコニウムに配位した一部塩素の脱離であり、同時に大気中の酸素によりジルコニウムの一部が酸化される。そして 385°C の吸熱反応は残りの塩素の脱離によるものであり、完全に酸化ジルコニウムを形成する。

それに対し Aliquat-336 の DTA 曲線は 195, 260 および 370°C に吸熱反応を示し、これらは Aliquat-336 の熱分解、生

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

Fig. 3 IR spectra for Zr(N) complex with TOA and its thermally decomposed products

Numerals on curves represent the heating temperature (°C).

Fig. 4 F-IR spectra for Zr(N) complex with TOA and its thermally decomposed products

Numerals on curves represent the heating temperature (°C).

じたアミンのアルキル基のクラッキングおよびその生成物のカルボニル化による吸熱反応に基づくものである。したがって Aliquat-336—ジルコニウム(N)クロロ錯体の DTA 曲線(図 1-B)の各吸熱反応は、205°C が Aliquat-336 の熱分解とそれとともなる塩素の脱離、320°C がアルキル基のクラッキングとその分解生成物のカルボニル化およびジルコニウムに配位した一部塩素の脱離であり、同時に大気中の酸素によりジルコニウムの一部が酸化される。そして 380°C が残りの塩素の脱離による吸熱反応であり、ジルコニウムはすべて酸化されると考えられる。

以上の推論は各温度で焼成した熱分解生成物中の塩化物イオン含有量を測定し、ジルコニウムに対する塩素の割合を求めた結果からも支持された。

さらに TOA および Aliquat-336 両錯体の TG 曲線の比較から、TOA 錯体では約 150°C 付近から減量が次第に生ずるのに対し、Aliquat-336 錯体では減量が 100°C 付近で始まっている。それゆえ TOA 錯体の方が Aliquat-336 錯体よりも熱的に安定であると予想される。

3.2 赤外吸収スペクトル

TOA および Aliquat-336—ジルコニウム(N)クロロ錯体、およびそれらを 100°C 間隔で焼成した熱分解生成物について赤外吸収スペクトルを測定し、結果を図 3～6 に示す。

まず TOA 錯体のスペクトル(図 3, 4)には 2600 cm⁻¹ に NH⁺ 伸縮振動^{9)~10)}、1060 および 760 cm⁻¹ に CN 非対称およ

び対称伸縮振動、2920 および 2860 cm⁻¹ に CH 対称および非対称伸縮振動、1465 および 1375 cm⁻¹ に CH₂ 縮重(そして CH₂ はさみ)および対称変角振動、1300 および 720 cm⁻¹ には CH₂ 縦ゆれおよび横ゆれ振動、そして 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¹¹⁾の各吸収帯がそれぞれ現われる。しかし錯体に含まれる水分子に起因すると思われる吸収は認められず、錯体には水は配位していないことが明らかとなった。

そして錯体を焼成した熱分解生成物のスペクトル(図 3, 4)では、200°C 焼成物のスペクトルは錯体のスペクトルと比較してもあまり大きな変化を示さないことから、200°C 付近までは錯体の構造をそのまま保持していると考えられる。しかし 300°C 焼成物では TOA のアルキル基に起因する各吸収帯強度はいずれも減少し、Zr-Cl 伸縮振動の吸収もほとんど消失し、さらに NH⁺ 伸縮振動の吸収は 2350 cm⁻¹ 付近と低波数側へ移動する。そして生成した ZrO₂ の Zr-O 結合によると思われる吸収が 465 cm⁻¹ を中心として幅広く現われる。よってこの付近の温度から TOA のアルキル基のクラッキングが生じ、次第に酸化ジルコニウムが生成されると推論される。400°C 焼成物ではアルキル基による吸収帯は完全に消失し、ZrO₂^{12)~14)}の吸収帯が 900 cm⁻¹ より低波

8) T. Sato, *J. Appl. Chem.*, 15, 10(1965).

9) 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); J. Bellanato, *ibid.*, 16, 1344(1960).

10) L. J. Bellamy, "Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley, New York (1958) 2nd Ed., p.297.

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

12) N. T. McDevitt, W. L. Baun, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 622(1964).

Fig. 5 IR spectra for Zr(N) complex with Aliquat-336 and its thermally decomposed products

Numerals on curves represent the heating temperature (°C).

Fig. 6 F-IR spectra for Zr(N) complex with Aliquat-336 and its thermally decomposed products

Numerals on curves represent the heating temperature (°C).

数側および 450 cm^{-1} 付近を中心として幅広く現われる。さらに 700°C 焼成物では ZrO_2 の結晶の成長にともなって 1035 , $740\sim 660$, 575 , 505 , 425 および 350 cm^{-1} 付近の吸収が明確になる。

一方, Aliquat-336 錯体のスペクトル (図 5, 6) には NH^+ 伸縮振動の吸収が認められないことはすべて TOA 錯体と類似のスペクトルを示し, 6 配位化学種 ZrCl_6^{2-} の存在に起因する $\text{Zr}-\text{Cl}$ 伸縮振動が 295 cm^{-1} を中心とした $280\sim 300\text{ cm}^{-1}$ の吸収として現われる。さらに水の OH による吸収も現われていないことから, Aliquat-336 錯体にも TOA 錯体と同様水分子は配位していないことがわかる。この錯体は 200°C まで加熱してもスペクトルにはあまり変化が認められず, 200°C 加熱までは錯体の構造を保持していると考えられる (図 5, 6)。

しかし 300°C 焼成物のスペクトルでは, TOA 錯体の場合とは異なり, Aliquat-336 のアルキル基による吸収および $\text{Zr}-\text{Cl}$ の吸収はいずれも完全に消失しており, 生成した ZrO_2 の $\text{Zr}-\text{O}$ による吸収が 465 cm^{-1} を中心として幅広く現われる。このことは TOA 錯体は Aliquat-336 錯体よりも熱的に安定であるという熱分析の結果と対応している。そして 400°C 加熱生成物では ZrO_2 の生成に基づく 900 cm^{-1} より低波数側の吸収と 475 cm^{-1} 付近の幅広い吸収が現われ, 700°C 焼成物では ZrO_2 の結晶の成長にともなって 1015 , $740\sim 660$, 575 , 495 , 420 および 345 cm^{-1} 付近に吸収を示す。

以上, 赤外吸収スペクトルの結果はいずれも熱分析の結果を支

Fig. 7 X-ray diffraction patterns for thermally decomposed products of Zr(N) complex with TOA

The t and m represent metastable tetragonal and monoclinic ZrO_2 , respectively.

Numerals on curves are the heating temperature (°C).

持すると考えられる。

3.3 X 線回折

有機相から単離した錯体を 300°C 以上で加熱した熱分解生成物について X 線回折実験を行ない, それらの結果を図 7 および 8 に示した。

図 7 に示す TOA 錯体からの熱分解生成物では 300°C での加熱生成物は $d(A)$ の $2.947(111)$, $2.583(002)$, $1.809(202)$ および $1.550(113)$ などに準安定な正方晶形の酸化ジルコニウムの回折線¹⁵⁾を示すが, これらの回折線は幅広くその結晶化度は低い

- 13) D. Vivien, J. Livage, C. Mazieres, *J. Chem. Phys.*, **67**, 199(1970).
- 14) C. M. Phillippi, K. S. Mazdiyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 254(1971).

Table 1 Apparent properties of the chloro complexes of zirconium(IV) with TOA and Aliquat-336 and their thermally decomposed products

Heating temperature (°C)	Apparent properties at room temperature	
	TOA complex	Aliquat-336 complex
Room temp.	Paste, Pale yellow	Wax, White
100	Paste, Pale yellow	Wax, White
200	Paste, Brown	Paste, Light brown
300	Solid(Powder), Brown	Solid(Powder), Brown
400	Solid(Powder), White	Solid(Powder), White
500	Solid(Powder), White	Solid(Powder), White
600	Solid(Powder), White green	Solid(Powder), Pale green
700	Solid(Powder), Pale green	Solid(Powder), Light green

Fig. 8 X-ray diffraction patterns for thermally decomposed products of Zr(IV) complex with Aliquat-336

The t and m represent metastable tetragonal and monoclinic ZrO_2 , respectively.

Numerals on curves are the heating temperature (°C).

と考えられる。しかしこの温度での準安定な正方晶形酸化ジルコニウムの形成は、水酸化ジルコニウムを焼成した場合¹⁶⁾¹⁷⁾よりも低温であり、400°C 焼成物ではその回折線強度が増し、500°C 焼成物ではさらに単斜晶形の酸化ジルコニウムの生成による回折線が加わる。それゆえ 500°C 焼成物には準安定な正方晶形および単斜晶形の両方の酸化ジルコニウムが共存し、この付近で準安定な正方晶形から単斜晶形への転移現象が生ずると考えられる。600°C 焼成物では単斜晶形の回折線はさらに発達し、700°C 焼成物では準安定な正方晶形の回折線強度はいちじるしく減退し、単斜晶形の $d(A)$ の 3.689(011), 3.630(110), 3.162(111), 2.838(111), 2.620(002), 2.540(200), 2.205(210), 1.847(022) および 1.819(220) などの回折線が強く現われ、単斜晶形の酸化ジルコニウムが主体的になることを示している。

これに対し図 8 に示す Aliquat-336 錯体からの熱分解生成物の X 線回折実験結果では、500°C 焼成物までは TOA 錯体の場合

と同様な回折模様を示すが、Aliquat-336 錯体の方が結晶化度は高いことがわかる。さらに TOA 錯体の場合とは異なり、準安定な正方晶形から単斜晶形への転移温度は Aliquat-336 錯体の方が高く、600°C 焼成物では準安定な正方晶形の回折線強度はさらに発達し、700°C 焼成物にも準安定な正方晶形の酸化ジルコニウムがかなり共存することが明らかとなった。この TOA 錯体と Aliquat-336 錯体の転移速度の差は両錯体の熱分解のしやすさに関連しており、熱的に不安定な Aliquat-336 の方が低温で準安定な正方晶形¹⁸⁾を生ずるため、同一温度では TOA よりその結晶化度は高いので単斜晶形への転移が遅いと思われる。

3.4 錯体の熱分解過程および構造

生成錯体およびそれらを 100°C 間隔で焼成した熱分解生成物の見かけの性状を表 1 に示した。そして有機相中に生成する錯体の各成分の化学分析による結果は [抽出剤]/[Zr]/[Cl] のモル比が TOA 錯体では 2.15/1/5.86, Aliquat-336 錯体では 2.02/1/6.10 となり、いずれもほぼ 2:1:6 であり、化学量論的には $(R_3NH)_2ZrCl_6$ および $(R_3R'N)_2ZrCl_6$ のような錯体を形成することがわかる。さらに錯体の水分含有量はいずれも 0 となることから、赤外吸収スペクトルの結果と一致して、両錯体に水分子は配位していないことは明らかである。

ゆえに熱分析、赤外吸収スペクトルおよび X 線回折実験の結果を比較検討すると、TOA および Aliquat-336—ジルコニウム(N)クロロ錯体の熱分解はつぎのように進行すると思われる。すなわち TOA 錯体は

および Aliquat-336 錯体は

のようにそれぞれ熱分解する。ただし、 $t-ZrO_2$ は準安定な正方晶形 ZrO_2 , $m-ZrO_2$ は単斜晶形 ZrO_2 を示す。よって TOA 錯体の場合は 275~340°C の間で錯体からの脱塩素化およびアルキル基のクラッキングとその生成物のカルボニル化が生じ、同時にジルコニウムの一部が酸化される。そして 385°C で残りの塩素が脱離してジルコニウムはすべて酸化される。

15) R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", John Wiley, New York (1965) 2nd Edn., Vol.1, p.244.

16) 佐藤太一, 小沢房治, 中村高遠, 渡辺 泰, 生駒修治, 第 14 回熱測定討論会講演予稿集, p.78(1978).

17) たとえば, S. A. Selim, T. M. El-Akkad, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 27, 58(1977).

18) V. G. Keramidis, W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 22(1974).

さらにこの酸化ジルコニウムは 500°C 付近で準安定な正方晶形から単斜晶形へ転移し始め、700°C では単斜晶形の酸化ジルコニウムが主体的になる。これに対し、Aliquat-336 錯体の場合は 205~320°C の間でアンモニウム塩の分解にともなう塩素の脱離およびアルキル基のクラッキングとその分解生成物のカルボニル化が生じ、同時にジルコニウムの一部が酸化される。そして 380°C で残りの塩素が脱離してジルコニウムはすべて酸化される。しかし TOA 錯体の場合よりかなり結晶化度の高い準安定な正方晶形を生成するので単斜晶形への転移は TOA 錯体の場合よりも遅く、700°C 焼成物でも準安定な正方晶形の酸化ジルコニウムがかなり存在する。

よって以上の結果から有機相中に生成する TOA および Ali-

quat-336 抽出系のジルコニウム(IV)クロロ錯体に対して、[1] および [2] に示すような八面体構造が推論される。

[1] TOA 錯体

[2] Aliquat-336 錯体

終りに TOA は花王石鹼株式会社から提供されたものであり、自記分光光度計 IR-F 型は文部省科学研究費により設置されたものであることを付記し、謝意を表する次第である。

(1978 年 10 月, 第 28 回錯塩化学討論会(一部)講演)

The Thermal Decomposition of the Chloro Complexes of Zirconium(IV) with Long-Chain Alkylamine and Alkylammonium Compound Formed in Solvent Extraction System

Hiroshi WATANABE and Taichi SATO

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

The extraction of zirconium chloride from hydrochloric acid solutions has been carried out by benzene solutions of trioctylamine (R_3N) and tricaprylmethylammonium chloride ($\text{R}_3\text{R}'\text{NCl}$; $\text{R}=\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$). The complexes, $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{ZrCl}_6$ and $(\text{R}_3\text{R}'\text{N})_2\text{ZrCl}_6$, have been isolated and dried through vacuum evaporation of benzene from organic phases, and investigated by thermogravimetry and differential thermal analysis. The complexes and their thermally decomposed products have also been examined by both infrared spectrophotometry and X-ray diffractometry.

It is concluded that the thermal decomposition of the complexes proceeds in the following sequence:

and

in which t- and m- ZrO_2 represent metastable tetragonal and monoclinic ZrO_2 , respectively.

The symmetry of these complexes is inferred to be an octahedral structure.