研 究

ソフトプロセスによる新規ビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物の合成(I)
-BiO(NO₃)-KOH-H₂O 系-西尾 友志^{★1}, 雨澤 浩史^{★1}, 堀部 正吉^{★2}, 山本 直一^{★1}^{★1} 京都大学大学院・人間・環境学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町.^{★2} 京都大学総合人間学部, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町.The Synthesis of New Bismuth Basic Nitrate Complex Oxides by the Soft Processing
-BiO(NO₃)-KOH-H₂O System-Yuji Nishio^{★1}, Koji Amezawa^{★1}, Masayoshi Horibe^{★2} and Naoichi Yamamoto^{★1}^{★1} Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida-nihonmatsucho, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501.^{★2} Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, Yoshida-nihonmatsucho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.

Received March 1, 2002

SYNOPSIS

The formation diagram of BiO(NO₃)-KOH-H₂O system was studied using hydrothermal or "wet" method. New seven kinds of compounds of bismuth basic nitrate complex oxides were detected by XRD measurements. The four of new compounds were separated as single phases and the chemical compositions were determined to be Bi₅(NO₃)₂O₆(OH), Bi₅(NO₃)O₆(OH)₂, Bi₆(NO₃)₃O₇(OH) and Bi₆(NO₃)₂O₇(OH)₂, respectively. The effects of the temperature and pH value on the composition of the compounds were also speculated.

KEY WORDS

Bi₅(NO₃)₂O₆(OH), Bi₅(NO₃)O₆(OH)₂, Bi₆(NO₃)₃O₇(OH), Bi₆(NO₃)₂O₇(OH)₂, new bismuth basic nitrate complex oxides

1 緒 言

ビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物は多くの種類があると考えられ、古くから薬用をはじめ多方面で使用されてきた。ビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物の中に含まれるNO₃⁻基は水溶液中のハロゲンイオン(X⁻)と強い交換性を示すことが知られていた。この特性は近年、原子炉から排出される極めて長い半減期を持つ放射性I⁻の水溶液からの抽出および固定剤として注目され、研究が進められて来ている。例えばP. S. Anand and D. R. Baxi¹⁾, P. Taylor et al²⁾, H. Kodama³⁻⁵⁾等によりα-Bi₂O₃, Bi₅O₇(NO₃), BiO(NO₃)・0.5H₂O等の特性が報告されている。これらのビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物は、しかしながら、固体化学の観点からすれば現時点では生成条件、化学組成、結晶構造等の基本的性質について正確なキャラクター化が行われているとは言い難く、したがってキャラクター化に立脚したより定量的な機能特性の評価はおこなわれていないと考えられる。

本研究はビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物の種類とその生成条件をより正確にするために、BiO(NO₃)を出発原料として用い、ソフトプロセッシングの一種である水熱合成条件下での実験結果を報告している。

2 実験方法

2.1 合成方法

出発原料として用いたBiO(NO₃)は水溶液からの直接合成反応を用いて生成した⁶⁾。合成方法は以下の様である。ガラスアンブル(内容積280ml)にBi(NO₃)₃・5H₂Oの0.0467molをH₂O 154mlと共にに入れて溶封し、これを振とう式恒温槽に入れて、反応温度=85℃、反応時間=24h、振とう速度120rpmの条件下に保持し、得られた沈殿をろ過、水洗後にXRD測定よりBiO(NO₃)の単相であることを確認して原料とした。KOHその他の試薬は市販の特級試薬を用いた。

生成物作成の実験の反応温度は室温~600℃でおこなわれた。反応温度範囲により3種類の異った形式の反応容器を用いた。異なった様式の反応容器を用いた最大の理由は、与えられた温度条件下で発生する平衡圧を容器内に封じ込めるための技術上の要求によるものである。以下では便宜上250~600℃を高温領域、100~300℃を中温領域、室温~100℃を低温領域と記述している。

高温領域; 出発原料のBiO(NO₃)の0.2mmolを所定の濃度のKOH水溶液0.33mlと共に金(或いは銀)チューブ(5φ×60mm)に溶封した。これをテストチューブ型オートクレーブに挿入

し, 反応時間=36h, 圧力=100Mpa, 反応温度=250~600°Cの所定の温度で保持した. 反応後オートクレーブを室温まで急冷し, 金チューブより取り出した.

中温領域; 5.0mmolの $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ を所定の濃度の KOH 水溶液33mlと共にテフロン容器に入れた. このテフロン容器をモーレー型オートクレーブに挿入し, 反応時間=36h, 反応温度=100~300°Cの所定の温度で保持した. なお圧力は平衡自然圧である. 反応後オートクレーブを室温まで徐冷した後, 生成物をテフロン容器より取り出した.

低温領域; 5.0mmolの $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ を所定の濃度の KOH 水溶液33mlと共にテフロン容器に入れ, このテフロン容器を恒温振とう槽に浸して, 反応時間=5h, 反応温度=室温~80°Cで保持した.

上記のいずれの反応温度領域でも, 反応温度後の容器内には沈殿物と上澄み液が存在した. 沈殿物は吸引, ろ過して乾燥後, XRDによる相同定とSEMによる粒形観察を行った. また同時に反応後の上澄み液のpHを測定した.

2.2 化学組成分析

ビスマスの定量(逆キレート滴定); 試料を約40mgを精密に計りとり, 濃硝酸1mlを加えて溶解させ, 0.01mol/l EDTA溶液30mlを加え混和した後, この溶液を0.01mol/lの NaOH 水溶液を用いて $\text{pH}=2.3$ に調整した. 次に $\text{pH}=2.3$ を保ちながら0.01mol/l硝酸ビスマス水溶液で滴定した. 同時に空試験を行い補正した. なお, 指示薬は XO 指示薬を用いた.

陰イオンおよび陽イオンの定量(イオンクロマトグラフ法); 試料の約200mgを100mlのメスフラスコに計り取り, 蒸留水約10mlを加えて分散し, 次いで60%過塩素酸1.5mlを正確に加え, 超音波洗浄機で約15分間分散し冷却後, 更に約15分間

分散し, この操作を4~7回繰り返して完全に溶解させた. これに蒸留水を加えて正確に100mlとし, 攪拌均一にした液の5mlを正確に100mlのメスフラスコに計りとり, 蒸留水を加えて100mlとし試料溶液とした. 標準溶液はイオンクロマトグラフ用の各1000ppmの標準溶液(和光純薬㈱)を蒸留水で所定の濃度に希釈して使用した. 測定装置にはイオンクロマトグラフ(IC-500P 横河電気㈱)を使用した. 陰イオン分析には分離カラムとして, IC-Anion-PW(東ソー㈱), 溶離液には1mM Na_2CO_3 と3mM NaHCO_3 をもちいた. また除去液には15mM H_2SO_4 を使用した. 陽イオン分析には分離カラムにIC-/Cation(東ソー㈱), 溶離液には2mM HNO_3 を使用した.

3 結果および考察

3.1 生成図

高温領域; Fig.1に反応温度と反応後のpHをパラメーターとした生成図を示す. この結果から反応温度=400~500°C, $\text{pH}=1.5\sim 2$ で化合物A, 反応温度=~600°C, $\text{pH}=5\sim 6$ で化合物B, 反応温度=300~500°C, $\text{pH}\sim 1$ で化合物C, 反応温度=500~600°C, $\text{pH}\sim 1$ で化合物D, 反応温度=270~300°C, $\text{pH}=3\sim 4$ で化合物E, の生成が見られた^{*)}.

Fig.1 Formation diagram of the precipitate obtained in $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ - KOH - H_2O system at temperature of 250 to 600°C. ▼: new compound "A" ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)_2\text{O}_6(\text{OH})$), ▽: new compound "B" ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)\text{O}_6(\text{OH})_2$), ◇: new compound "C" ($\text{Bi}_4(\text{NO}_3)_3\text{O}_7(\text{OH})_3$), ■: new compound "D", ▲: new compound "E" ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), ◆: α - Bi_2O_3 , □: $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_6(\text{OH})_3$.

Fig.2 XRD patterns of new compounds ("A"~"E").

^{*)} 化合物A~Eと記載されている化合物のXRDパターンはいずれもこれまでに報告されておらず新規化合物と考えられる. これらの新規化合物の組成分析結果は後の「化学組成」の章に記載されているが, 全ての図の説明には決定された組成をA~C, Eの後の()の中に記している. また化合物BはKodama等により報告された化合物の $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と極めて類似したXRDパターンを与える⁷⁾. しかしながら, 後に報告する化学組成が完全に一致していないため, ここでは別種の化合物と表記している.

Fig.3 SEM image of the obtained compounds (a) $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ (starting material), (b) $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_6(\text{OH})_3$, (c) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (d) new compound "A" ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)_2\text{O}_6(\text{OH})$), (e) new compound "B" ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)\text{O}_6(\text{OH})_2$), (f) new compound "C" ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_7(\text{OH})_3$), (g) new compound "D", (h) new compound "E" ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$).

また反応温度 = $\sim 250^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3 \sim 4$ で $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_6(\text{OH})_3$ が生成し, $\text{pH} = 11$ 以上のアルカリ性側では温度にかかわらず $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が生成した. Fig.2 に化合物 A ～ E の XRD パターンを示す. 化合物 A は薄黄色を, その他の化合物は白色を示している. これらの化合物 A ～ E および出発原料の $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ および $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_6(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の SEM 写真を Fig.3 に示す. これらの化合物の粒子は出発原料の $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ とは異なったそれぞれ特有の形をもつ事が示されている.

中温領域; Fig.4, 5 に温度範囲を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ と $100 \sim 180^\circ\text{C}$ に分けて, それぞれ反応温度と pH をパラメータとした生成図を示す. 反応温度 = $280 \sim 300^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2 \sim 3$ 付近で化合物 A の単一相がまた反応温度 = $\sim 260^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4 \sim 5$ で化合物 E の単一相が生成している. また同一化合物では反応温度が高くなるにつれて生成領域が酸性側に移行することが判明した.

低温領域; Fig.6 に温度範囲が室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ の生成図を高温, 中温領域と同じパラメータ表示で示す. この温度範囲は出発原料の $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ の合成温度よりも低温に相当する. この温度領域では, 新たに 3 種類の従来報告されていない XRD パターンを示す新規化合物 F, G および結晶性の低いブロードな XRD パターンを示す化合物が生成した. 新規化合物 F, G は, $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ を出発原料とした現在の反応系では結晶性の低い化合物が常に混合物として生成し, 単離することが困難であるが, 系を $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ に変更することにより, この化合物の生成を押さえることにより比較的容易に単離可能である^{*2)}.

*2) 生成条件の子細, 化学組成等は次論文を参照: ソフトプロセスによる新規ビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物の合成 (II) — $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系— (本紙投稿予定).

Fig. 4 Formation diagram of the precipitate obtained in $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ - KOH - H_2O system at temperature of 200 to 300 °C. ▼: new compound "A" ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)_2\text{O}_6(\text{OH})$), ▽: new compound "B" ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)\text{O}_6(\text{OH})_2$), ◆: new compound "C" ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_7(\text{OH})_3$), ▲: new compound "E" ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), ◆: α - Bi_2O_3 , □: $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_6(\text{OH})_3$.

Fig. 6 Formation diagram of the precipitate obtained in $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ - KOH - H_2O system at temperature of room temp. to 85 °C. ▲: new compound "E" ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), ☆: new compound "F", ★: new compound "G", ●: new compound "H", ◆: α - Bi_2O_3 , □: $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_6(\text{OH})_3$, △: $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 5 Formation diagram of the precipitate obtained in $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ - KOH - H_2O system at temperature of 100 to 180 °C. ▽: new compound "B" ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)\text{O}_6(\text{OH})_2$), ▲: new compound "E" ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), ◆: α - Bi_2O_3 , □: $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_6(\text{OH})_3$.

3.2 化学組成

前述の分析方法により得られた各試料の成分をTable 1に示す。いずれの試料でもアルカリカチオンの K^+ は検出されなかった。またBiおよび NO_3 以外の含有成分はOあるいはOH(あるいは H_2O)と考えられる。これらの観測されたデータと以下の1.~3.の仮定の下に組成の決定を試みた。1.~3.の仮定は行われた実験条件下ではいずれも十分に妥当なものと考えられる。

1. Biイオンの価数は 3^+ である。
2. 化合物全体として電気的中性が満たされている。
3. アニオン或いはアニオン基としては O^{2-} , NO_3^- , OH^- が存在している。

但し, $2(\text{OH})^-$ と $1/2\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ は重量的にも電荷としても区別がつかないために便宜上 OH^- に統一して表記する。このような仮定の下では水溶液中で生成するビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物の組成は表記される。

$$\text{Bi}_m(\text{NO}_3)_{m-y}\text{O}_{m-x}(\text{OH})_{2x+y} \quad m, x, y, \text{整数} (m \geq x, m \geq y)$$

ここで m, x, y を仮定してカチオン, アニオン, アニオン基の相対的なモル比を計算し, 実測値と良い一致を示した組成をもって各化合物の組成とした^{*)}。

Table 2に m, x, y をパラメータとして計算した, 仮想的な組成式の各成分の相対的な値を, Table 3には計算値と実測値との比較により得られた各新規化合物のもっとも確からしい化学組成式を示す。これらの結果新規化合物の組成はそれぞれ "A": ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)_2\text{O}_6(\text{OH})$), "B": ($\text{Bi}_5(\text{NO}_3)\text{O}_6(\text{OH})_2$), "C": ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_7(\text{OH})_3$), "E": ($\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$)と求められた。

3.3 合成条件と各相間の相対的な関係

Fig. 7に温度を縦軸に添加KOH水溶液濃度を横軸にとり, 水

*) この方法による化学組成の決定はBiイオンの重量が他の成分に比較して大きい場合 m の値を大きくすると限りなく実測されたモル比の組成に近づけることが可能である。しかしながら, m の値が大きくなることは結晶の単位格子中のBiイオンの個数が増えることを意味しており, 実際上はこの点から m の値に上限が存在する。これを考慮して $m=3 \sim 7$ の範囲を採用している。

Table 1 The chemical analysis of the new compounds.

compound	Bi content		NO ₃ content		residual	
	wt%	mole%	wt%	mole%	wt%	mole%
BiONO ₃	72.0	34.4	19.1	30.8	8.1	34.8
A	80.7	38.6	9.6	15.4	9.7	46.0
B	86.1	41.2	3.4	5.5	10.6	53.3
C	80.2	38.4	11.4	18.3	8.4	43.3
E	82.3	39.4	8.3	13.3	9.4	47.7

* K⁺ is not detected.

Table 2 The ratio of the chemical component in the various hypothetical chemical formula.

composition		Molecular weight	Bi content		NO ₃ content		Residual (H ₂ O, OH, O)	
			wt%	mole%	wt%	mole%	wt%	mole%
m=3	Bi ₃ (NO ₃) ₃ O ₃ (OH) ₂	771.024	81.32	38.91	8.04	13.00	10.64	48.09
	Bi ₃ (NO ₃) ₃ O ₄	753.008	83.27	39.84	8.20	13.22	8.53	46.94
m=4	Bi ₄ (NO ₃) ₂ O ₆	1040.016	81.32	38.46	11.92	19.06	7.70	42.48
	Bi ₄ (NO ₃) ₄ O ₄ (OH) ₃	1013.032	82.52	39.48	6.12	9.87	11.36	50.65
	Bi ₄ (NO ₃) ₅ O ₅ (OH)	995.016	84.02	40.20	6.13	9.89	9.85	49.91
m=5	Bi ₅ (NO ₃) ₂ O ₅ (OH) ₃	1300.04	80.38	38.46	9.54	15.39	10.08	46.15
	Bi ₅ (NO ₃) ₂ O ₆ (OH)	1282.024	81.51	39.00	9.67	15.59	8.82	45.41
	Bi ₅ (NO ₃) ₅ O ₅ (OH) ₄	1255.04	83.26	39.84	4.94	8.00	11.80	52.16
	Bi ₅ (NO ₃) ₆ O ₆ (OH) ₂	1237.024	84.47	40.42	5.01	8.08	10.52	51.50
	Bi ₅ (NO ₃) ₇ O ₇	1219.008	85.73	41.02	5.09	8.21	9.18	50.77
m=6	Bi ₆ (NO ₃) ₃ O ₇ (OH)	1569.032	79.92	38.24	11.86	19.13	8.82	42.63
	Bi ₆ (NO ₃) ₂ O ₆ (OH) ₄	1542.048	81.32	38.91	8.04	13.00	10.64	48.09
	Bi ₆ (NO ₃) ₆ O ₆ (OH) ₅	1497.048	83.76	40.01	4.14	6.68	12.10	53.31
	Bi ₆ (NO ₃) ₂ O ₇ (OH) ₂	1524.032	82.28	39.37	8.14	13.13	9.58	47.50
	Bi ₆ (NO ₃) ₇ O ₇ (OH) ₃	1479.032	84.79	40.57	4.19	6.76	11.02	52.67
	Bi ₆ (NO ₃) ₈ O ₈ (OH)	1461.016	85.83	41.07	4.24	6.84	9.93	52.09
	Bi ₆ (NO ₃) ₂ O ₈	1506.016	83.26	39.84	8.23	4.10	8.51	56.06
m=7	Bi ₇ (NO ₃) ₃ O ₇ (OH) ₄	1819.056	80.43	38.48	10.23	16.50	9.34	45.02
	Bi ₇ (NO ₃) ₃ O ₈ (OH) ₂	1811.04	80.78	38.65	10.27	16.56	8.95	44.79
	Bi ₇ (NO ₃) ₃ O ₉	1793.024	81.59	39.04	10.37	16.72	8.04	44.24
	Bi ₇ (NO ₃) ₂ O ₇ (OH) ₅	1836.064	79.68	38.12	6.75	10.89	13.57	50.99
	Bi ₇ (NO ₃) ₂ O ₈ (OH) ₃	1732.024	84.46	40.41	7.16	11.55	8.38	48.04
	Bi ₇ (NO ₃) ₂ O ₉ (OH)	1748.024	81.81	39.14	7.09	11.43	11.10	49.43
	Bi ₇ (NO ₃) ₇ O ₁₀	1685.008	86.82	41.54	3.68	5.93	9.50	52.53

Table 3 The most probable chemical formulas of the new compounds.

compound	chemical composition	Ratio of Bi to NO ₃
A	$\text{Bi}_5(\text{NO}_3)_2\text{O}_6(\text{OH})$	5 : 2
B	$\text{Bi}_5(\text{NO}_3)\text{O}_6(\text{OH})_2$	5 : 1
C	$\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_3\text{O}_7(\text{OH})$	6 : 3
E	$\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$	6 : 2

Fig.7 Schematic illustration of the consecutive change of products depending on temperature (↑) and/or KOH concentration (→).

溶液中で生成された化合物の相対的な位置関係を示している。この図が示しているように $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ を出発原料として、温度とアルカリ添加比をパラメータとした反応では当初の組成式の $\text{Bi}_m(\text{NO}_3)_{m-y}\text{O}_{m-x}(\text{OH})_{2x+y}$ ($m=1, x=0, y=0$) から温度を一定に保ったままで OH^- を増加させて行くと、見かけ上では NO_3^- が OH^- に置換する反応が起こりはじめ、更に OH^- の増加とともに NO_3^- の置換に加えて 2OH^- が脱水して $1/2\text{O}_2^-$ と H_2O となる脱水反応が起こり最終的に溶液中で OH^- が過剰になり水溶液の pH がアルカリ性領域になると完全な脱 NO_3^- と脱 H_2O の反応が起こり、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が生成する。また一定のアルカリ添加比で温度を上昇させると同様の変化が起こると考えられる。最終溶液の pH が酸性を示すアルカリ添加量の反応領域中では、実験された温度条件下では $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ までの完全な脱 NO_3^- およ

び脱 H_2O は進行しなかった。ここに述べた過程はあくまでも化学組成式の上から見た仮想的な反応であり、実際に起こっている反応が出発原料の母塩の結晶格子が保たれたままでインターカレーション-デインターカレーション反応によるものか、あるいは溶解再析出反応によるものなのかは現在のところ不明である。

また $\text{Bi}_m(\text{NO}_3)_{m-y}\text{O}_{m-x}(\text{OH})_{2x+y}$ で示される仮想的な組成式の全ての m, x, y について化合物が存在するの、存在するとすれば生成条件はどのようなものであるかなどについても不明であり、後に残された問題と考えられる。

4 結 論

(1) $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ と KOH 水溶液の組み合わせによる水熱反応によ

り、室温～600°Cの反応温度範囲の生成図を作成し、XRDパターンより7種類の新規硝酸ビスマス塩基性複合酸化物が生成することを見出した。

- (2) 単離した新規硝酸ビスマス塩基性複合酸化物の4種類について組成分析の結果、もっとも確からしい化学組成はそれぞれ、Bi₅(NO₃)₂O₆(OH), Bi₅(NO₃)O₆(OH)₂, Bi₆(NO₃)₃O₇(OH), Bi₆(NO₃)₂O₇(OH)₂と推定された。
- (3) 硝酸ビスマス塩基性複合酸化物の一般式をBi_m(NO₃)_{m-y}O_{m-x}(OH)_{2x+y}と表わすと一定温度での溶液のpHの増大は、見かけ上NO₃⁻とOH⁻の置換、2(OH)→1/2O₂+H₂Oによる脱水反応を連続して引き起こすのではないかと考えられる。また一定pH値下での温度の上昇も同様の効果を引き起こすと考えられる。今回の実験条件下ではpHが中性以上では完全に脱NO₃⁻および脱H₂Oによりα-Bi₂O₃の生成が認められた。
値が酸性pH領域では600°Cの温度まではまだα-Bi₂O₃の生成は認められなかった。

文 献

- 1) P.S.Anand and D.R.Baxi: "Preparation and Ion-Exchange Properties of Basic Bismuth Nitrate", Indian J. Technol., 16(1978) 198-200.
- 2) P.Taylor, D.D.Woodand and V.J.Lopata: "SOLIDIFICATION OF DISSOLVED AQUEOUS IODIDE BY REACTION WITH α-Bi₂O₃ POWDER TO FORM α-Bi₅O₇I", Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-9554, (1988).
- 3) H.Kodama: "Solidification of Iodide Ion by Reaction with Bi₂O₃", Bull. Chem. Soc. Jpn., 65(1992)3011-3014.
- 4) H.Kodama: "THE REMOVAL OF IODIDE AND CHLORIDE IONS FROM SOLUTION USING BISMUTH OXIDE NITRATE", Advances in Ion Exchange for Industry and Research, P.A.Williams and A.Dyer eds., The Royal Society of Chemistry, (1999)191-198.
- 5) N.kabay and H.Kodama: "ION EXCHANGE PROPERTIES OF BiO(NO₃)•0.5H₂O TOWARDS FLUORIDE IONS", Solvent Extr. Ion Exch., 18(3) (2000)583-603.
- 6) 清井昭彦: "ソフトプロセスによるBi複合酸化物合成の試み", 京大院 人環修士論文, (1999).
- 7) H.Kodama: "Synthesis of a New Compound, Bi₅O₇NO₃, by Thermal Decomposition", J. Solid. State Chem., 112(1994)27-30.