である場合よりも閉環反応がおこり易いことがわかった。

3・3 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルの特性吸収を表4に示す。赤外吸収スペクトルにおいても、それぞれピロメリタミン酸構造およびピロメリットイミド構造を支持し、モデル化合物と相当するポリマーはよ

い一致を示した。アミド基のカルボニルの吸収はs-トリアジン環の吸収と重なって幅広く見られた。

元素分析を担当した当研究室下村与治技官、高岡道夫技官に感謝します。

— ノー ト —

希土類元素酸化物とビスマス酸化物の反応

(昭和45年6月29日受理)

松本 久司^{*1}・足立 吟也^{*2}・塩川 二郎^{*2}

1 緒 言

希土類元素を含む複合酸化物についてはかなり研究されている。著者らも第Vb族元素であるアンチモンの酸化物と希土類元素酸化物との複合酸化物を合成したが²⁾、アンチモンと同族であるビスマスの酸化物との反応に関してはまったく未知であるのでこの系について若干検討した。検討したのは酸化ランタン-酸化ビスマス系および酸化プラセオジム-酸化ビスマス系で、前者の場合は原子比が2:1の、後者の場合は3:1と1:1の複合酸化物を得た。

2 実 験

酸化ランタン La_2O_3 、または酸化プラセオジム Pr_6O_{11} (いずれも99.9%以上、アメリカンポタッシュ製)と酸化ビスマス(99.9%、半井化学薬品株式会社)とを所定量、秤取し充分混合し、所定の温度(850~1350°C)で加熱した。系の熱重量分析には理学電機サーモフレックスを、生成物の粉末X線回折には同社製ガイガーフレックス($\text{CuK}\alpha$ 線, Ni フィルター)を使用した。また生成物はいずれもヘキサミンを指示薬とするEDTAによるキレート滴定法でランタン、プラセオジムおよびビスマスを定量した。この結果から酸素量も算出した。

3 結 果 および 考 察

希土類元素酸化物(La_2O_3 、あるいは Pr_6O_{11})と酸化ビスマス(Bi_2O_3)の混合粉末を空气中、850~1350°Cで加熱(2.5hr)し、生成物の粉末X線回折および化学分析を行なった結果、酸化ランタン-酸化ビスマス系では両酸化物中の金属原子の比が2:1のと

き化学量論的に反応し、加熱温度が1200°Cのとき未反応物の回折線の共存しないものが得られた(表1)。

酸化プラセオジム-酸化ビスマス系は1200°Cで加熱すると金属原子の比が3:1および1:1の複合酸化物が得られた。中間組成である3:2, 2:1のものについても検討した結果、いずれも生成した複合酸化物の共存するものであることが明らかになった。なお得られた生成物は原料の酸化プラセオジムと同形の立方晶系で格子定数は3:1のものが $a=5.520\pm0.006\text{Å}$ 、1:1のものが $a=5.571\pm0.004\text{Å}$ であった。表2, 表3に格子面の指数との関係を示した。

それぞれの系について熱重量分析を行なった結果を図1に示す。

(1) 酸化ランタン-酸化ビスマス系では1200°C付近までは重量変化はないが、1350°C以上で熱分解をはじめ酸化ビスマスを蒸

表1 $\text{La}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ ($2\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$) のX線回折線の観測値

面 間 隔 (Å)	相 対 強 度 (I/I_0)	面 間 隔 (Å)	相 対 強 度 (I/I_0)
3.645	8	1.980	33
3.373	39	1.720	13
3.241	100	1.701	28
2.829	54	1.691	13
2.013	31	1.622	10

表2 $\text{Pr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ ($3\text{Pr}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$) のX線回折線の観測値

立方晶系 $a=5.528\text{Å}$

格子面の指数 (hkl)	相 対 強 度 (I/I_0)	面間隔の観測値 (Å)	面間隔の計算値 (Å)
111	100	3.190	3.185
200	44	2.761	2.760
202	49	1.949	1.951
113	40	1.663	1.666
222	9	1.595	1.593

表3 $\text{Pr}_6\text{Bi}_6\text{O}_{18}$ ($\text{Pr}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$) のX線回折線の観測値

立方晶系 $a=5.571\text{Å}$

格子面の指数 (hkl)	相 対 強 度 (I/I_0)	面間隔の観測値 (Å)	面間隔の計算値 (Å)
111	100	3.218	3.214
200	33	2.786	2.785
220	29	1.971	1.969
113	26	1.679	1.680
222	7	1.608	1.610

*1 Hisashi MATSUMOTO 神戸市立工業高等専門学校：神戸市垂水区舞子台。

*2 Ginya ADACHI, Jiro SHIOKAWA 大阪大学工学部：吹田市山田上。

1) たとえば, R. Roth, "Progress in the science and technology of rare earths. Vol. 1", edited by L. Eyring Pergamon Press. N. Y. (1964), p. 167.

2) G. Adachi, T. Kawahito, H. Matsumoto, J. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 681 (1970).

図1 酸化ランタン（あるいは酸化プラセオジム）-酸化ビスマスの熱重量分析

- 1: 酸化ランタン-酸化ビスマス系 (La: Bi=2:1)
 2: 酸化プラセオジム-酸化ビスマス系 (Pr: Bi=3:1)
 3: 酸化プラセオジム-酸化ビスマス系 (Pr: Bi=1:1)

発することが明らかになった。この系の生成物の組成は $\text{La}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ （または $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ ）であった。酸化プラセオジム-酸化ビスマス系については、組成の異なる2種の混合比の系について測定した結果、(2) 原子比が3:1の場合では1200°Cまでに約2.10%の重量減少を示す。これは原料酸化物中の酸化プラセオジムに対して3.03%となり、ちょうど一式量あたり酸素原子2個の脱離に相当する。(3) 原子比が1:1の系について同様に1200°Cまでに約1.49%の重量減少がみられる。これも原料酸化物中の酸化プラセオジムに対して3.48%で、約酸素原子2個に相当する。1300°C以上の重量減少は(2)、(3)ともに生成物が熱分解して生ずる酸化ビスマスの蒸発によるものである。1200°C加熱の生成物の組成は化学分析及熱重量分析の結果、それぞれ $\text{Pr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ （または $3\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、 $\text{Pr}_6\text{Bi}_6\text{O}_{18}$ （または $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ ）であった。

高純度トリウム化合物中の微量銅の吸光光度定量

(昭和45年6月12日受理)

木羽 信敏・妹尾 博之・山根 兵・鈴木 喬・向山 朝之^{*1}

1 緒 言

原子炉燃料用としての高純度トリウム化合物中の微量銅の定量法はこれまで発光分光光度法¹⁾やジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム^{2,3)}およびネオクプロイン⁴⁾を用いる吸光光度法が報告されている。前者の場合装置が一般的でなく、また後者の場合はトリウム沈殿防止剤としてのクエン酸や、pH調節のための塩基および緩衝剤を多量に加える必要があり、操作も複雑となって微量銅の定量法としては十分といえない点が残っている。そこで著者らはジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛を用いる抽出吸光光度法について種々検討したところ、本法によれば試料を酸で分解後、pH調節などの複雑な操作を必要とせず、2N以下の硝酸酸性溶液から直ちに抽出定量が可能であり、微量銅の迅速簡便な定量法として良好な結果を得ることができたので報告する。

2 実 験

2.1 試薬および装置

標準銅溶液：金属銅（標準試薬）0.100 gを硝酸(1+1) 10 mlで加熱分解したのち酸化窒素を追い出し、水で1 lとして原液(100 μg Cu/ml)とした。これを使用のつど適当に希釈して用い

た。

ホウ酸-硝酸溶液：ホウ酸 0.4 gを硝酸(1+12) 100 mlに溶解した。

ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 (Zn-DBDTC と略) 四塩化炭素溶液：British Drug House 製 Zn-DBDTC 0.10 gを四塩化炭素 500 mlに溶解した。四塩化炭素は市販1級品を蒸留精製して用いた。

フッ化水素酸：橋本化成製半導体用を使用した。

その他の試薬は特にことわらない限りすべて特級品を使用した。

分光光度計：日立 EPU-2 A 型分光光度計、光路長 1 cm のガラスセルを使用。

振とう器：イワキ製 TS 式Ⅲ型シェーカー (300 回/分)。

2.2 試料の分解法

(i) 酸化トリウムの場合 微粉試料 1.00 gを白金ザラ (50 ml)にはかりとり、硝酸(1+1) 10 mlとフッ化水素酸(1+9)数滴を加え赤外線ランプを上方から照射して加温し、ときどき白金線でかきまぜ完全に分解させたのち蒸発乾固する。これにホウ酸-硝酸溶液数 mlを加えて加熱し塩類を溶解したのちホウ酸-硝酸溶液を用いて分液ロート (100 ml)に移し液量を約 25 mlとする。

(ii) 硝酸トリウムの場合 試料 2.09 g (酸化トリウム換算 1.00 g)をトールビーカー (50 ml)にはかりとり、硝酸(1+12) 10 mlを加え静かに加温溶解したのち硝酸(1+12)で分液ロートに移し液量を約 25 mlとする。

2.3 定量操作

2.2によって得た試料の硝酸酸性溶液に Zn-DBDTC 溶液 10 mlを正確に加え、密栓して1分間振りまぜしばらく静置したの

*1 Nobutoshi KIBA, Hiroshi SENOO, Takeshi YAMANE, Takashi SUZUKI, Tomoyuki MUKOYAMA 山梨大学工学部応用化学科：甲府市武田四丁目。

1) 中島篤之助, 福島弘之, 分析化学, 9, 830 (1960)。

2) O. Memis, T. C. Rains, D. L. Manning, G. Goldstein, I. B. Rubin, U. S. At. Energy Comm., TID-7568, Pt. 1, 157 (1958); Chem. Abst., 57, 9193 (1962)。

3) 向山朝之, 一瀬典夫, 分析化学, 10, 107 (1961)。

4) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃, 分析化学, 9, 439 (1960)。