

有機試薬による金属クロマトグラフ分析法 (第2報) パラジウムの分析法

岡山大学温泉研究所化学部

芦 沢 峻

緒 言

チチゾンクロマトグラフ法によつてパラジウムの超微量の実用的分析法に成功した。従来のパラジウム分析法で優れた方法はデメチルグリオキシム、デメチルアミノベンチリデンロダニン、及び分光分析法である。検出を目的とした際はデメチルアミノベンチリデンロダニンが最も鋭敏であるが、これは定量に用いると普通の試料では妨害物のために実行困難である。デメチルグリオキシム等のオキシム試薬は定性よりも定量に優れているが、パラジウムの量が 0.5mg 以上存在しないと使用出来ない欠点がある。分光分析法は定性にしか用いられないし、又分光分析に使用する迄試料を処理する必要がある。筆者はクラーク数を検討する目的に於て、岩石圈に存在する様な超微量のパラジウムを測定する方法を研究した。パラジウムは Noddack 夫妻によれば、ドイツ玄武岩に $0.05 \times 10^{-6} \text{g/g}$ 、Vesuvio の火山岩に $0.01 \times 10^{-6} \text{g/g}$ が検出されたに過ぎない。¹⁾ これらの分析には X 線スペクトル法と弧光スペクトル法を用いている。火成岩中のパラジウム含量は Goldschmidt によれば 0.010g/ton に過ぎず、それはニツケルの一万分の一である。²⁾ ニツケルの現在のクラーク数は 0.01 であるが併し筆者は第 1 報に於いて³⁾ 0.002 位であろう事を報告した。パラジウムは他の白金族元素と異り酸に對して

抵抗弱く、ニツケルに極めて類似した化学的性質を示している。従つて超塩基性岩に比較的多量に見出されるはずである。

分 析 法

岩石粉末を 100g 以上とり、鉄製ルツボで熔融剤又は苛性ソーダと熔融する。試料採取量はニツケルが 10mg 以上含まれる様に採取する。融成物は塩酸で処理して珪酸を濾別する。濾液を 1N -塩酸に調節し、冷時硫化水素を 1 時間通じる。パラジウムは硫化銅と共沈する。沈澱は灰化後王水に溶解し、水浴上で大部分の酸を除去後、 100x に稀釈し、約 0.5mg のニツケルを加える。フェノール赤を指示薬に加え、 $\text{PH}6\sim7$ に中和する。デメチルグリオキシムの 1% アルコール溶液を加えてパラジウムをニツケルと共沈させて、多量の銅と分離する。沈澱は灰化後王水に溶解する。再び銅を 0.05mg 加えて、硫化水素を通じて、硫化銅とパラジウムを共沈させ、ニツケルと分離する。充分洗滌後灰化し、王水に溶解する。水浴上に蒸発し、 10% クエン酸ソーダ 1cc 加え、フェノール赤で $\text{PH}7\sim8$ に調節して、チチゾンの四塩化炭素溶液で抽出する。銅による紫色が現れなくなつてから、猶 2 分以上振盪して、パラジウムを抽出する。抽出液は $\text{PH}9$ のアルミナに濾過し、クロロホルムで展開して、吸着帯によつて測定する。 1γ 以下なら吸着帯によつて 0.2γ の差で測定さ

れる。

クロマトグラムについて

パラジウムは、褐紫色のニツケルと堇色のコバルトの間に、ニツケルに接して吸着される。その色は青緑色である。従つてヂチゾンの過剰でパラジウムを抽出する時は終点は不明である。パラジウム錯塩が青緑色で、他の金属錯塩より深色的なのは興味ある事実である。併し色から推定される様に不安定では無い。吸着順位はパラジウムがニツケルに化学的性質が類似している事を示している。

検出限量

試料溶液20ccからパラジウム0.005 γ が検出される。ニツケルが0.01 γ 以下ならば吸着帯の青緑色はパラジウムの0.05 γ で明瞭である。この際、銅、亜鉛、コバルトは妨害しないが、ニツケルは不正確にする。ニツケルと判別困難な時はニツケルを添加するとよい時がある。

妨害物除去法

妨害する金属はニツケルのみであるが、併しヂチゾンと反応する金属の多量は操作を困難にするから、予め除去する必要がある。他の全ての金属からパラジウムはニツケルとヂメチルグリオキシムで共沈せしめて分離出来る。常に共存する10 γ 程度の銅及び亜鉛は妨害しない。パラジウムが自然界にてニツケル10m₃に対して1 γ 含まれるとするとヂチゾン法でニツケルを抽出する事は困難であるから、除去せねばならない。ニツケルとパラジウムの分離をアンモニアアルカリ性で試みた所、予想に反して、パラジウムはニツケルに共沈してしまい、濾液に現れなかつた。

一例をあげればパラジウム20 γ 存在した時、濾液に現れたパラジウムは2 γ に過ぎなかつた。

ニツケルが共存しない時には濾液に完全に現れた。パラジウムをニトロソナフトールの四塩化炭素溶液で抽出し、クロロホルムで展開すると、赤橙色乃至赤褐色を呈して、コバルトと同じ位置に吸着される。併しこの方法はニツケルとの分離には用いられない。多量のニツケルとの分離は1N-塩酸溶液から硫化銅と共沈させる事であつた。

ペーパークロマトグラフ法による分離

Ledererによると1N-塩酸を飽和したブタノールを展開剤とした時のR_fはNi 0.07, Pd 0.6でニツケルは殆ど移動しない事を示している。筆者の実験によると醋酸ブタノール系ではパラジウムは僅かに移動するに過ぎないので、ニツケルとの分離に不相当である事を認めた。併し塩酸ブタノール系はトラックを生ずる欠点を有する。一例を示すと、約20 γ のパラジウムを用い、3N-塩酸を飽和したブタノールを展開剤として行い14cm上昇後、出発点から順次切断分離してヂチゾンクロマトグラフ法で測定した結果は第一表の様であつた。

第 1 表

出発点 cm	2.0	2.0	2.0	3.0	5.0
Pd γ	5	3	2	10	0.5

それ故にパラジウムはペーパークロマトグラフ法では10 γ 以上存在しないと、塩化錫還元法でも検出困難になる。

次にパラジウムとコバルトについて行つた。パラジウムの展開剤にはアセトン塩酸系が優れている。各金属約20 γ を用い6N-塩酸10ccとアセトン90ccの混合溶剤で15cm展開した。出発点から3cmづつ5等分して各部分のコバルトとパラジウムを測定した。その結果

は第2表に示す。各金属はトラツクに吸着さ

第2表

No.	1	2	3	4	5
Pd γ	1	4	20	0.2	0.0
Co γ	1	10	0.2	0.2	0.0

れても Rf より先には極めて僅かしか進まぬ事を示している。この実験に於いては切断位置が不適当なためにパラジウムがNo. 2に多量に現れている。次に銅を共存させて行つた。Ni, Co, Pd, Cu, 各々約20 γ づつとり、70°Cで乾燥後、アセトン90ccと濃塩酸10ccの混合展開剤で11cm展開後測定した。RfはNi 0.0, Co, 0.5~0.6, Cu 0.64, Pd 0.64~0.8であり、Pdは最も移動する。

次にコバルトとアンチモンの共存で行つた。展開剤は前記のものと同じである。12cm展開後硫化物として顕色すると、アンチモンとコバルトの間にパラジウムが現れる。トラツクの含有量を第3表に示す。これによると

第3表

出発点cm	6.5	1.0	2.5	2.0
Pd γ	0.2	0.5	15.	0.3
Co γ	0.5	15.	0.1	0.1

パラジウムが5 γ 存在すれば、Rf 0.6~0.7からデチゾンクロマトグラフ法を組合せて1 γ 以上検出される事になる。この場合ペーパークロマトグラフ法のみでは検出されない。

Ni, Pd, CuのRfの水分による影響

ニツケルのRfが、他の金属と異なり、水分により非常に影響される事実は報告されていない。普通ニツケルのRfは0.0と考えられている。併し展開剤によつては0.86になる事を認めた。第4表にその結果を示す。即ちアセトン：塩酸：水が1：1：6迄はニツケルとパラジウムは分離される。水が3なら無水の時と同じである。

第4表

No.	(容量)アセトン	濃塩酸	水	Ni	Pd	Cu
1	9	1	0	0.00 ~ 0.07	0.58 ~ 0.63	0.55 ~ 0.65
2	9	1	3	0.20 ~ 0.31	0.75 ~ 0.83	0.55 ~ 0.65
3	9	1	6	0.57 ~ 0.67	0.83 ~ 0.90	0.65
4	9	1	9	0.68 ~ 0.78	0.80 ~ 0.90	0.65
5	9	1	15	0.76 ~ 0.86	0.80 ~ 0.90	0.65

銅とパラジウムの分離

硫化銅と共沈したパラジウムを直接デチゾンで抽出する事は極めて不経済である。そのためには数mg以上共存する銅を大部分除去しておく必要がある。前報³⁾で水銀と銅の分離に用いたオキシム法を応用したが失敗であった。40 γ のパラジウムは、醋酸酸性で銅の沈澱に共沈し、濾液には僅か0.1 γ 以下が検出されたに過ぎない。ニツケルデメチルグリオキシムによる共沈法を行つて成功した。50cc

の溶液をフェノール赤で橙色に中和する。この溶液にデメチルグリオキシムのアルコール溶液を加えるとニツケルが共存しないならば20 γ 以下のパラジウムは殆ど全部濾液に現れる。若しニツケル1mg加えた場合には、濾液にニツケルが1 γ 乃至2 γ 現れるのみで、パラジウムは検出されない。それらの結果は第5表に示した。ニツケルが共存すればアンモニアアルカリ性でも共沈する。中性溶液では銅はデメチルグリオキシムによつて沈澱しないの

第 5 表

添加量		濾液	
Pd γ	Ni mg	Pd γ	Ni γ
10	0	5	0
30	0	10	0
10	1.0	0	1
5	1.0	0	2
10	0.5	0	1

ニッケルとパラジウムの分離

パラジウムは中性乃至弱酸性溶液から硫化水素で硫化第一パラジウムを沈澱する。これは熱塩酸には可溶性である。岩石に含まれる微量のパラジウムは単独では沈澱しないが、硫化銅によつて共沈させる事が出来る。1N-塩酸溶液中から、冷時硫化水素で硫化銅と共沈後、硫化水素飽和塩酸水で洗滌すれば、多量に存在するニッケル、コバルト、亜鉛等と分離出来る。デメチルグリオキシムでニッケルと共沈させたパラジウムは、銅を約 50 γ 加えて、硫化水素で硫化銅と共沈させて、ニッケルを除く。これによつてニッケルを容易に γ 以下にする事が出来るので、パラジウムの

でパラジウムと分離する事が出来る。

クロマトグラムは明瞭となり、パラジウムの 0.1 γ が検出される。

應 用 例

北海道日高国音調津鉦山産の球状黒鉛から、試料100g使用して $3 \pm 2 \times 10^{-6}\%$ Pdが検出された。又同地産のPentlanditeを含む磁硫鉄鉦は $5 \times 10^{-7}\%$ Pd以下である。鳥取県多里村産のクロム鉄鉦は $10^{-7}\%$ 以下である。岩石中の含有量については別に報告する予定である。

総 括

(1) パラジウムはデチゾンクロマトグラフ法によつて0.005 γ が検出される。それは褐紫色のニッケルと堇色のコバルトの間に吸着帯を生じ青緑色である。

(2) デチゾンクロマトグラフ法によつて岩石に含まれる程度の微量のパラジウムが分析出来る。

(3) 妨害イオンは硫化銅法とニッケルデメチルグリオキシム法を組合せて除去出来る。

(4) パラジウム、ニッケル、コバルト、銅のペーパークロマトグラフ法を検討した。

文 献

- 1) L. u. w. Noddack: Z. physik, chem. A. 154, 207. (1931).
- 2) 岩崎岩次: 火山の化学 (河出).
- 3) 本誌, (5) 1951.

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF METALS WITH ORGANIC REAGENTS (2) ANALYTICAL METHOD OF PALADIUM.

By Takashi ASHIZAWA.

0.005 γ of paladium is detectable by the dithizone chromatographic method. Its absorption band is bluish green and situates between the brownish purple band of nickel and violet band of cobalt.

A micro amount of paladium, such as contained in rocks, can be determined by the dithizone chromatographic method.

Interfering ions are eliminated by the combination of copper sulfide and nickel dimethylglyoxime methods.

Analytical methods of paladium, nickel, cobalt, and copper by paper chromatograph were investigated.
