

2-ヒドロキシ-1-ナフトアルドキシムを用いる パラジウムの重量分析

熊谷 哲, 上杉 勝弥*^①

(1980 年 4 月 7 日受理)

2-ヒドロキシ-1-ナフトアルドキシム (HNA) を用いるパラジウムの重量分析法を検討した。黄色のパラジウム(II)-HNA 錯体沈殿は 70 % (v/v) メタノール, 0.2 N 塩酸溶液から室温で生成させた。沈殿を濾過し, 過剰の試薬をメタノールで除いた後, 110 °C で 2 時間乾燥させた。得られた沈殿の組成は $\text{Pd}(\text{HNA})_2$ で, 重量分析係数は 0.2222 である。21 種の他の金属の共存について, その影響を検討した結果, 銅(II) が著しく妨害することが分かった。本法は操作が簡単で再現性がよく, (5~25) mg のパラジウムが定量できる。本法を銀基パラジウムろう中のパラジウムの定量に応用して満足すべき結果を得た。

1 緒 言

パラジウムの沈殿試薬¹⁾としては, モノオキシム類やジオキシム類などが知られ, ジメチルグリオキシム重量法がパラジウムろう中のパラジウムの分析法として, JIS 法にも制定されている²⁾。サリチルアルドキシムは古くから銅, ニッケル, パラジウムなどの沈殿試薬^{3)~5)}, 抽出試薬⁶⁾⁷⁾として用いられている。著者らは, 先にサリチルアルドキシム誘導体である HNA が酸性溶液中でパラジウムと反応し黄色の錯体を生成することを見だし, これをパラジウムの抽出吸光度定量に応用した⁸⁾。本報では, この試薬を用いてパラジウムの重量分析法を検討した結果を報告する。

本法は操作が簡単, 選択性に優れ精度がよく, パラジウムの重量分析法として推奨することができる。銀基パラジウムろう中のパラジウムの定量に応用して満足すべき結果が得られた。

2 実 験

2.1 試 薬

HNA : HNA の合成は先に報告した方法⁸⁾によった。合成した HNA の元素分析値は $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ として, C : 70.44 % (70.58 %), H : 4.76 % (4.85 %), N : 7.31 % (7.48 %) であった。() 内は計算値を示す。HNA はメタノールに溶解して 0.5 % (w/v) 溶液として用いた。

パラジウム(II) 溶液 : 塩化パラジウム溶液は特級塩

化パラジウム(II) を 0.1 N 塩酸に溶解して調製した。硝酸パラジウム溶液は特級硝酸パラジウム(II) を少量の濃硝酸に溶解し, 不溶分を濾過した後, 水で希釈し, 0.1 N 硝酸酸性とした。パラジウム溶液はいずれも約 0.05 M 溶液に調製し, 正確な濃度はジメチルグリオキシム重量法により決定した。

その他の試薬はいずれも市販特級品を用いた。

2.2 装 置

スターラーは柳本製作所製 YANACO MS-4 型マグネチックスターラー, 乾燥器はヤマト科学製 YAMATO DS-4 型電気乾燥器, グラスフィルターはパイレックス 1G4 を用いた。

3 定量操作

パラジウム 25 mg 以下を含む試料溶液 15 ml { (0.5~1.5) N 塩酸酸性 } をマグネチックスターラー上で静かにかくはんしながら, 0.5 % (w/v) HNA メタノール溶液 35 ml を少しずつ加え, 全容をほぼ 50 ml にする { (試料溶液が 15 ml をこえる場合は, 試薬を加えた溶液中のメタノール濃度が 70 % (v/v), 塩酸濃度が 0.2 N になるように調整する }。溶液を更にマグネチックスターラー上で 1 時間かくはんする。沈殿をガラスフィルター 1G4 を用いて吸引濾過し, 0.2 N 塩酸-70 % (v/v) メタノール溶液 30 ml で (3~5) 回洗浄した後, 更にメタノールで数回洗浄して過剰の HNA を完全に除く。110 °C で 2 時間乾燥してひょう量する。

なお, 銀を含む試料は (0.5~1.5) N 硝酸酸性溶液に調整したものを用い, 沈殿の洗浄には 0.2 N 硝酸-70

* 姫路工業大学 : 兵庫県姫路市書写 2167

% (v/v) メタノール溶液及びメタノールを用いた。

4 結果及び考察

4.1 錯体の組成

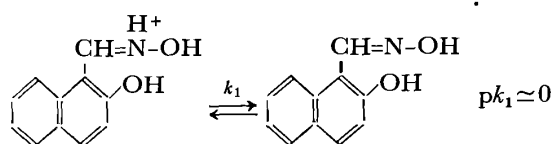
クロロホルムに抽出された錯体の組成比は、連続変化法及びモル比法によりパラジウムと HNA は 1:2 であると推定されているが⁸⁾, 3 の定量操作によって得られた沈殿の元素分析値は $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_2)_2$ として, C: 55.30 % (55.19 %), H: 3.24 % (3.37 %), N: 5.78 % (5.85 %) で, パラジウムと HNA は 1:2 で結合していることを確認した。() 内は計算値を示す。従って沈殿中のパラジウム含有百分率の理論値は 22.22 % になる。

4.2 メタノール濃度の影響

溶液中のメタノール濃度とパラジウムの回収率の関係を Fig. 1 に示した。0.2 N, 0.5 N 及び 1.0 N の各塩酸酸性溶液において、メタノール濃度によってパラジウムの回収率は変化する。メタノール濃度が低いときは HNA の沈殿を生じ、パラジウムの回収率が低下する。又、メタノール濃度が (40~50) % では $\text{Pd}(\text{HNA})_2$ 錯体の沈殿に HNA が一部混入するために回収率は 100 % をこえる。溶液中のメタノール濃度は、0.2 N 塩酸溶液では (60~90) % (v/v), 0.5 N 塩酸溶液では (60~70) % (v/v) が適当である。

4.3 塩酸濃度の影響

HNA は強酸性の領域では次の平衡が成立している⁸⁾。



そのために、酸濃度により錯体の生成は大きく影響される。Fig. 2 に塩酸濃度に対するパラジウムの回収率を示した。水-有機溶媒混合系で、有機溶媒の濃度が増加するにつれて $\text{p}k_1$ の値が大きくなるため、メタノール濃度の高いものは、メタノール濃度の低いものに比べ、より低い酸性条件で回収率の低下が起きている。従って、(0.2~0.5) N 塩酸酸性溶液中で 70 % (v/v) メタノールの条件が適当である。なお 3 の定量操作において、試料溶液の酸性度の調整、HNA メタノール溶液の添加及びメタノール濃度の調整の順序は、沈殿の性状及び純度には影響しなかった。

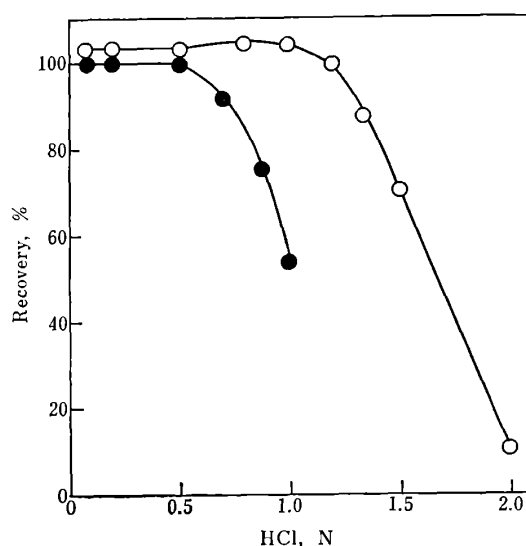


Fig. 2 Effect of HCl concentration

Pd: 25.00 mg; HNA: 187 mg; Reaction time: 1 h;
Methanol concn.: —○— 50 % (v/v), —●— 70 % (v/v)

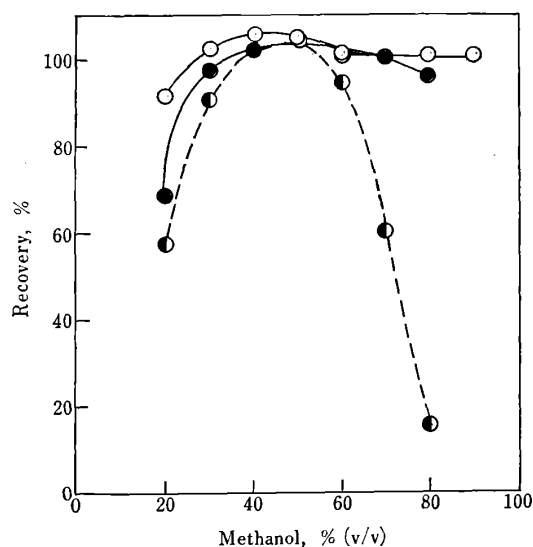


Fig. 1 Effect of methanol concentration

Pd: 25.00 mg; HNA: 187 mg; Reaction time: 1 h;
HCl concn.: —○— 0.2 N, —●— 0.5 N, —◐— 1.0 N

4.4 反応時間の影響

パラジウム及び HNA 濃度を一定に保ち、3 の定量操作に準じて、かくはん時間を (10~120) 分に変化させてパラジウムの回収率を調べた。メタノール含有量 70 % (v/v) のものは、0.2 N 塩酸溶液で 20 分以上、0.5 N 塩酸溶液では 40 分以上でいずれも 100 % の回収率が得られた (Fig. 3)。かくはん時間が 90 分及び 120 分のパラジウムの回収率は、いずれの条件においても 60 分の場合と変わらなかった。

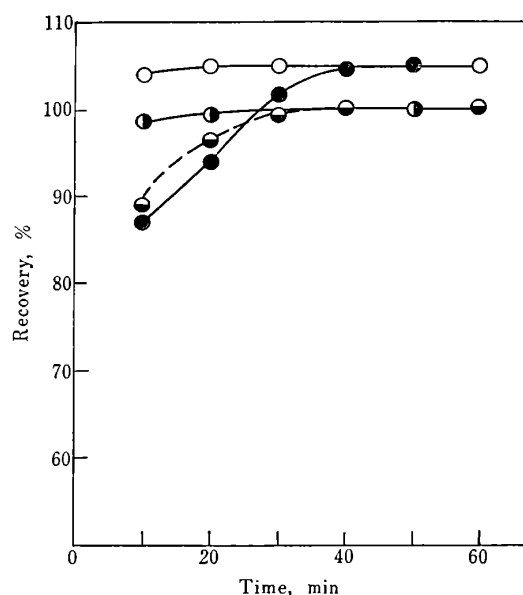


Fig. 3 Effect of reaction time

Pd : 25.00 mg; HNA : 187 mg; —○— 0.5 N HCl-50 % (v/v) methanol; —●— 1.0 N HCl-50 % (v/v) methanol; --○-- 0.5 N HCl-70 % (v/v) methanol; —●— 0.2 N HCl-70 % (v/v) methanol

4.5 HNA 添加量の影響

4.1 に述べたように, パラジウムは HNA と 1:2 のモル比で結合する. Table 1 にパラジウムの量に対する HNA 添加量と, パラジウムの回収率の関係を示した. パラジウムは HNA と沈殿生成のために, 当量以上の過剰の HNA の添加を必要とするが, 4.2 及び 4.3 に述べたようにパラジウムの回収率はメタノール濃度及び塩酸濃度に影響される. メタノール濃度が 70 % (v/v) 以上では, 塩酸濃度が低いほどパラジウムの回収率はよく, パラジウムに対して 4 倍モル以上の HNA の添加で 100 % の回収率を得ることができる. なお, 70 % (v/v) メタノール, 0.2 N 塩酸溶液の条件で, $[HNA]/[Pd]$

Table 1 Effect of HNA concentration

Concentration of HCl and methanol	HNA added ($[HNA]/[Pd]$)	Pd recovery (%)
0.2 N HCl 70 % (v/v) methanol	2.4	99.42
	3.0	99.98
	4.0	100.0
	4.5	100.1
	5.0	100.0
	6.0	100.0
0.5 N HCl 70 % (v/v) methanol	2.4	95.31
	3.0	98.78
	4.0	100.0
	4.5	99.99
	5.0	100.1
	6.0	100.0
0.2 N HCl 80 % (v/v) methanol	2.4	97.74
	3.0	100.0
	4.0	100.0
	4.5	100.0
	5.0	100.1

Pd taken : 25.00 mg

が 10~20 の HNA の大過剰においてもパラジウムの回収率は (100.0~100.2) % であった.

沈殿の洗浄は, 沈殿生成時の条件である 0.2 N 塩酸-70 % (v/v) メタノール溶液 30 ml で, 各 (3~5) 回, 次いでメタノールで (3~5) 回行えば, 過剰の HNA は完全に除くことができる.

4.6 乾燥温度及び時間

沈殿を乾燥する温度及び時間について検討した結果, (105~120) °C で 2 時間乾燥すれば, 満足すべき結果が得られた. なお, 乾燥温度は 170 °C 付近まではパラジウムの定量値に影響しなかった.

4.7 定量範囲

パラジウム量を変えて 3 の定量操作に従って検討し, Table 2 の結果を得た. 変動係数はそれぞれ 5 回の繰返し定量値より求めた. パラジウム (5~25) mg の範囲では, 変動係数 1 % 程度以内で定量が可能である.

パラジウムの回収率は, 反応溶液の全量が (50~200) ml の範囲で 70 % (v/v) メタノール, 0.2 N 塩酸溶液において容量に関係なかった.

Table 2 Determination of various amounts of palladium

Pd taken (mg)	Pd found† (mg)	Coefficient of variation (%)
1.00	1.03	3.2
5.00	5.01	1.0
10.00	10.08	1.1
15.00	15.01	0.62
20.00	20.06	0.49
25.00	25.07	0.34

† An average of five repeated determinations.

4.8 共存イオンの影響

パラジウム 20.00 mg に, 21 種の各種金属イオンを共存させて操作し, パラジウムの定量に及ぼす影響を調べた. その結果を Table 3 に示した. 銅(II) が共存すると HNA と灰色の沈殿を生成し, パラジウムの定量を著しく妨害する. 銅(II) が共存する試料については, あらかじめ溶媒抽出法などで銅(II) を除去した後に, 本法を適用しなければならない. 又, オスmium(III) 及びチタン(IV) が共存する場合は沈殿がシルト状となり, 濾過, 洗浄が困難であった.

試料溶液の酸性度の調整に 4.3 で述べた塩酸の外に硫酸, 硝酸, 及び過塩素酸を用いたが, これらの酸の種類による影響は認められなかった. 又, 数種の塩類の共存

Table 3 Effect of diverse cations on the determination of palladium

Cation	Added (mg)	Pd found (mg)	Error (%)
Ag(I)	2000	20.27	+1.4
Au(III)	100	20.02	+0.1
Cd(II)	500	20.42	+2.1
Co(II)	500	20.24	+1.2
Cr(III)	500	20.00	0
Cu(II)	10	—	Seriously interfered
Fe(III)	500	19.82	-0.9
Hg(II)	500	20.56	+2.8
In(III)	500	20.35	+1.8
Ir(IV)	100	19.92	-0.4
Mn(II)	500	19.86	-0.7
Mo(VI)	20	20.18	+0.9
Ni(II)	500	20.16	+0.8
Os(III)	20	21.15	+5.8
Pb(II)	500	20.29	+1.5
Pt(IV)	100	20.16	+0.8
Rh(III)	100	20.52	+2.6
Ru(III)	100	20.00	0
Sn(IV)	500	20.11	+0.6
Ti(IV)	20	20.23	+1.2
Zn(II)	500	20.30	+1.5
Au(III)	20	20.32	+1.6
Ir(IV)	20		
Pt(IV)	20		
Rh(III)	20		
Ru(III)	20	19.88	-0.6
Cd(II)	20		
Co(II)	20		
Fe(III)	20		
Mn(II)	20		
Ni(II)	20		

Pd taken : 20.00 mg

Table 4 Effect of diverse salts

Salt	Pd found (mg)	Error (%)	
NaCl	63.5 mg	25.09	0.4
Na ₂ SO ₄	77.2 mg		
NaNO ₃	92.4 mg		
NaClO ₄	132.5 mg		
NaCl	63.5 mg	25.22	0.9
MgCl ₂	97.9 mg		
KCl	47.7 mg		
CaCl ₂	69.2 mg		

Pd taken : 25.00 mg

下でパラジウムの定量を行った。Table 4 に示すように、これらの共存塩による影響は認められなかった。

4.9 銀基パラジウムろう中のパラジウムの定量

銀基パラジウムろう中のパラジウムの定量には、銀を塩化銀として沈殿させ除去した後、ジメチルグリオキシムによる重量法が JIS 法として用いられている²⁾。著者らは銀基パラジウムろう中のパラジウムの定量に、銀の共存下で本定量法を応用した。

銀基パラジウムろうを少量の硝酸に加熱溶解した後、(0.5~1.5)N 硝酸酸性溶液の 15 ml に調整し、以下基

本操作に準じて操作しパラジウムを定量する。定量結果を Table 5 に示した。

本法は反応を室温で行うため、高温における硝酸による試薬の分解の影響を受けない。そのため塩酸、硫酸、硝酸などで処理した試料をそのまま応用でき、ジメチルグリオキシム法に比べ操作が簡単であり、重量分析係数が小さく感度がよい。

Table 5 Analytical results

Sample	Proposed method	Coefficient of variation (%)	JIS method
Pd-Ag alloy	31.07 %	0.71 (n=5)	30.99 %
PdCl ₂	25.15 mg	0.22 (n=5)	25.09 mg

(1979 年 6 月, 第 40 回分析)
(化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) S. I. Ginzburg, N. A. Ezerskaya, I. V. Prokof'eva, N. V. Fedorenko, V. I. Shlenskaya, N. K. Bel'skii : "Analytical Chemistry of Platinum Metals", Translated by N. Kaner, p. 187 (1975), (John Wiley & Sons, New York).
- 2) JIS Z 3906 (1975).
- 3) H. Holzer : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **95**, 932 (1933).
- 4) T. G. Pearson : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **112**, 179 (1938).
- 5) J. F. Flagg, N. H. Furman : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 529 (1940).
- 6) G. Gorbach, F. Pohl : *Mikrochemie*, **38**, 258 (1951).
- 7) S. H. Simonsen, H. M. Murnett : *Anal. Chem.*, **27**, 1336 (1955).
- 8) 上杉勝弥, 山口茂六 : 分化, **28**, 268 (1979).

☆

Gravimetric determination of palladium with 2-hydroxy-1-naphthaldoxime. Tetsu KUMAGAI and Katsuya UESUGI (Himeji Institute of Technology, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo)

A method for the gravimetric determination of palladium with 2-hydroxy-1-naphthaldoxime (HNA) has been studied. Palladium is quantitatively precipitated from fairly acidic solution as a sparingly soluble complex with HNA. The precipitate dried at 110 °C is confirmed to be Pd(HNA)₂ by elemental analysis and the gravimetric factor for palladium is 0.2222. The recommended procedure is as follows: Thirty-five ml of 0.5 % HNA in methanol is added to 15 ml of a sample solution containing (5~25)mg of palladium and acidified with hydrochloric acid to (0.5~1.5)N. The solution is allowed to stand for 1 h with stirring at room temperature. The yellow precipitate thus obtained is filtered off on a G-4 sintered glass crucible, washed first with a mixture of hydrochloric

acid (0.2 N) and methanol (70 %) and then with methanol to remove the excess reagent, and dried at 110 °C to constant weight. The method can successfully be applied to the determination of palladium in brazing filler metal.

(Received Apr. 7, 1980)

Keywords

Gravimetry

2-Hydroxy-1-naphthaldoxime

Palladium

☆

☆

☆

☆