無機微量成分の化学分析に関する研究 (第1~2報)

塩川 孝 信・神 原 富 尚・八 木 益 男

Studies on Chemical Analysis of Inorganic Microconstituents. I~II.

TAKANOBU SHIOKAWA, TOMIHISA KAMBARA and MASUO YAGI

(School of Chemistry, Shizuoka University)

I. Analysis of Microquantities of Palladium by Catalytic Formation of Molybdenum-blue.

A new catalytic reaction of the divalent palladium on the reduction of molybdate with sodium phosphite was found. In this reaction, the velocity of reduction of molybdate is increased enormously in the presence of microquantities of divalent palladium and the molybdenum-blue is developed as the result. Furthermore, an attempt has been made to carry out the microdetection and the microdetermination of palladium by the application of the behaviour. According to the experimental results, the detection of palladium as little as 0.05 γ and the determination of palladium of 4~11 γ , respectively, can be made, by the measurement of the velocity of formation of the molybdenum-blue.

II. Analysis of Microquantities of Palladium by Catalytic Formation of Tungsten-blue.

New catalytic reactions of the divalent palladium on the reduction of phospho- and silico-tungstic acids with sodium phosphite were found. In these reactions, the velocity of reduction of phospho- and silico-tungstic acids is increased in the presence of microquantities of divalent palladium and the tungsten-blue is developed as the result. Furthermore, an attempt has been made to carry out the microdetermination of palladium by the application of the behaviour.

By the application of catalytic formation of tungsten-blue from phosphotungstic acid, the detection of palladium as little as 0.11 γ and the determination of 10~50 γ can be made; similarly, by use of silico-tungstic acid, the detection of palladium as little as 0.06 γ and the determination of 3~7 γ respectively, can be made by the measurement of the velocity of formation of the tungsten-blue.

(Received September 13, 1954)

第1報 モリブデン青生成接触反応による微量パラジウムの分析

I 緒 言

さく酸ニッケルの次亜リン酸ナトリウムによる還元の際して2価のパラジウムイオンが触媒作用をなして、金属ニッケルの生成速度を早めることは古くから知られており¹⁾、またこの際白金、オスミウム、ルテニウムイオンも同様な作用をなすことも知られている²⁾。著者等は次亜リン酸ナトリウムによる還元反応におけるパラジウムの接触作用として次に述べる新しいものを発見した。すなわちモリブデン酸アモニウムは次亜リン酸ナトリウムによる還元の際して2価のパラジウムイオンの存在でその還元速度が著しく早められることを見出した。また本反応においては白金、ルテニウム、オスミウム、砒素、バナジウム、ジルコニウム等は斯様な接触作用を示さない。それ故本反応を微量のパラジウムの検出並びに定量に応用した。

II パラジウムの微量検出

実験結果

* 静岡市大岩町

1. 操作 容量10 ccの試験管を用いた。2本の試験管をとり、一方でパラジウムの接触作用を試み、他方でパラジウムの無い時の白試験を試み、両者を比較した。すなわちモリブデン酸アモニウム溶液1滴と次亜リン酸ナトリウム溶液1滴とを夫々の試験管に加えてから、一方に塩化パラジウムの塩酸溶液1滴と他方に同濃度の塩酸溶液1滴とを加えて両者のモリブデン青生成速度の差を比較することによりパラジウムの検出法を検討した。点滴試験に用いたスポイトの1滴の容量は0.05 ccである。
2. 試薬の調製 試薬は何れも一級を用い、特に塩化パラジウムは特級を用いた。結晶モリブデン酸アモニウムを水に溶かし、塩化パラジウムは1規定塩酸に溶かし、夫々褐色びんに貯え使用の都度希釈して用いた。次亜リン酸ナトリウムはその都度水に溶かして用いた。
3. 検出 パラジウムを含有するものとししないものについてモリブデン青の生成速度の差が60分以内に明瞭に認められた時のパラジウムの最小濃度より検出限界

および限界濃度を決定した。

4. 試薬の濃度と検出結果. 4%モリブデン酸アムモニウム溶液に対し次亜磷酸ナトリウム溶液の濃度を4, 8, 12, 16, 20%と変えて最もパラジウムの検出に鋭敏な次亜磷酸ナトリウムの濃度を求めた。塩化パラジウムは規定塩酸溶液として用いた故白試験にも1規定塩酸を用いた。その結果は第1表に示す通りである。

表中—の記号はモリブデン青の生成が60分以内で認められなかったことを示し、+の記号はモリブデン青の生成を認めたことを示す。+の横の数字は検出判定に要した時間（分）を示す。

第1表 パラジウムの検出

NaH ₂ PO ₃ 溶液 Pd ²⁺ の濃度(%) の量	4	8	12	19	20
.11γ	+	+	+	+	+
0.09	+	+	+	+	+
0.07	—	—	+60	+60	+15
0.06	—	—	—	+60	+15
0.05	—	—	—	—	+60
0.04	—	—	—	—	—
0.00	—	—	—	—	—

第1表より4%モリブデン酸アムモニウム溶液に対し20%の次亜磷酸ナトリウム溶液を用いた場合がパラジウムの検出に最も鋭敏であることを知り次の結果を得た。

モリブデン青生成によるパラジウムの微量検出

検出限度：0.05 γ

限界濃度：11×10⁶

かように本反応を利用してパラジウムの 0.05 γ 以上を検出出来ることを知った。

III パラジウムの微量定量

光電光度計を用い、反応の進行と共に生成するモリブデン青の次第に濃厚となる速度を測定し、微量パラジウムの定量に利用し得る反応速度とパラジウム量との関係を求めた。

実験結果

1. 装置および試薬 モリブデン青の濃度を測定するに自作の光電光度計を使用し、その液槽には直径7cm, 容量110ccのビーカーを用いた。濾光には写真用橙色フィルター（中心波長620mμ）を用いた。試薬は一級品を用い、塩化パラジウムは特級品を用いた。結晶モリブデン酸アムモニウムを水に溶かし、塩化パラジウムは1規定塩酸に溶かして使用の都度希釈して用いた。次亜磷酸ナトリウムはその都度水に溶かして用いた。

2. 実験方法 光度計の液槽に蒸留水、モリブデン酸アムモニウム溶液、次亜磷酸ナトリウム溶液、塩化パラジウムの塩酸溶液の順に加えて攪拌後液槽を光電光度計に移しメーターの指針を100μAにしストップウォッチを押しモリブデン青の発色による指針の振れが4μAになる迄の時間（分）を測定した。

3. 次亜磷酸ナトリウムの濃度. 次亜磷酸ナトリウムの濃度はモリブデン青の生成速度に著しい影響があるので適当な濃度を実験により求めた。すなわち4%モリブ

デン酸アムモニウム溶液1cc, 種々の量の次亜磷酸ナトリウム, 塩化パラジウムの1規定塩酸溶液1cc (Pd²⁺460γ/cc) を添加全容積を水で100ccとして、液温24°Cおよび28°Cにおいて上記の方法で反応時間を測定した。その結果は第2表並びに第1図に示す通りであって、4%モリブデン酸アムモニウム溶液1ccに対し4%次亜磷酸ナトリウム溶液4ccを用いるのが適当と認めた。

第2表 次亜磷酸ナトリウムの濃度の影響

液 温 24 °C		液 温 28 °C	
4%NaH ₂ PO ₃ の量	反 応 時 間 2回測定平均	4%NaH ₂ PO ₃ の量	反 応 時 間 2回測定平均
3.0 cc	7.95 分	3.0 cc	5.45 分
3.5	7.11	3.5	5.30
4.0	7.10	4.0	5.11
4.5	7.31	4.5	5.40
5.0	8.15	5.0	5.55

第1図 次亜磷酸ナトリウムの濃度の影響

4. 塩酸の濃度 本反応に対する塩酸の濃度の影響を実験により検討した。4%次亜磷酸ナトリウム溶液は4ccとし、1規定塩酸を0～1.0cc添加して前記の条件で液温25°Cにおいて同様反応時間を測定した。その結果は第3表および第2図に示す通りで、更に塩酸を添加することは反応を抑制することが判った。

5. 温度 本反応に対して温度が著しく影響するのでこれを実験により検討した。前述の条件（ただし1N HClは添加せず）で同様の実験法により種々の温度における反応時間を測定した。その結果は第4表および第3図に示す通りで22～31°Cの温度の変化と反応時間との関係はほとんど直線で表わされることが判った。

第3表 塩酸の濃度の影響

添加 1N-HCl の量	反 応 時 間
0 cc	6.69 分
0.2	6.98
0.4	7.00
0.6	7.55
0.8	7.80
1.0	7.96

各2回測定平均

第2図 塩酸の濃度の影響

第4表 温度の影響

温 度	反応時間
22 °C	9.01 分
23	8.50
24	7.54
25	6.76
26	6.03
27	5.55
28	5.02
29	4.50
30	4.03
31	3.12

各2回測定平均

第3図 温度の影響

6. パラジウムの量と反応速度 以上の実験で定めた条件（モリブデン酸アムモニウムと次亜リン酸ナトリウムの量の比=1:4）でパラジウムの量を種々に変化させて反応時間とパラジウムの量との関係を求めた。ただし他の光電光度計を使用し、液槽は容量 10 cc 厚さ 20.0 mm のものを用い、濾光するのに波長 600 mu のフィルターを用いた。

液槽に 4 % モリブデン酸アムモニウム溶液 0.5 cc, 4 % 次亜リン酸ソーダ溶液 2.0 cc, 0.1 N 塩酸 x cc ($x=0.0 \sim 2.5$ cc), パラジウムの濃度 46 γ /cc の溶液 (2.5- x) cc の順に加え全容 10.0 cc で 24°C において透光率が 100% から 40% 迄減少するのに要した時間を測定した。測定結果は第5表に示す通りで、測定した時間の逆数を

求めこれを縦軸に、パラジウムの量を横軸にとって図示すると第4図に示す如くになった。すなわちパラジウムの量と測定した反応時間の逆数とは 24°C において直線関係にあることを知った。また Q をパラジウムの量 (γ /cc), T を反応時間の逆数 (1/分) としてこの直線を式で表わすと式 (1) の如くに表わされた。

$$Q = 29 (T - 0.115) \quad (1)$$

それ故条件を同一にして反応時間を測定するならば直に第4図または式 (1) からパラジウムの 4~11 γ を定量し得ることを知った。

7. 他種イオンの影響. この反応に及ぼす他種イオンの影響を知るために実験条件は前と同一でパラジウムを 4.6 γ /cc を含有させそれに種々の量他種イオンを添加して 30°C において透光率が 100% から 40% に減少する間の時間を測定した。Zn²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, NH₄⁺, は塩化物, Ni²⁺ は硫酸塩, Pt⁴⁺ は塩化白金酸, SCN⁻

第5表 パラジウムの量と反応速度

Pd ²⁺ の添加量	反 応 時 間	反応時間の逆数
3.2 γ /cc	4.11 分	0.243 分 ⁻¹
4.6	3.44	0.290
5.8	3.22	0.310
6.9	2.96	0.338
8.1	2.65	0.377
9.2	2.35	0.426
10.4	2.14	0.465
11.5	1.92	0.521

各2回測定平均

第4図 パラジウムの量と反応速度

第6表 他種イオンの影響 (1)

イオンの添加量	反 応 時 間 (分)	
	NH ₄ ⁺	Zn ²⁺
0 mg	2.76	2.70
10	2.62	2.76
20	2.58	2.85
30	2.60	2.80
40	2.59	2.81
50	2.56	2.83

第7表 他種イオンの影響（2）

イオンの添加量 (γ)	反 応 時 間 (分)			
	Hg ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	SCN ⁻
0	2.75	2.71	2.72	2.73
10	3.96	2.22	2.74	1.85
20	5.12	1.93	2.37	1.26
30	6.00	1.77	—	0.76
40	7.35	1.72	—	1.50
50	9.47	1.50	—	4.20

第8表 他種イオンの影響（3）

イオンの添加量 (γ)	反 応 時 間 (分)	
	Pt ⁴⁺	Co ²⁺
0	2.74	2.70
100	3.01	—
200	3.39	—
300	4.35	2.73
400	5.61	—
500	7.86	2.54

はカリウム塩の各溶液が使用した。その結果は第6～第8表に示す通りである。いずれも2回測定を行った平均値を示す。

以上により NH₄⁺、Zn²⁺ の影響は微弱で、Hg²⁺ およ

び SCN⁻ の 10 γ 以上の存在は反応に影響を与え、Fe³⁺、Ni²⁺ の 20 γ および Co²⁺ の 300 γ 以上は反応を促進し、Pt⁴⁺ は 100 γ 以上で反応を妨害することを知った。

IV 要 約

- (1) モリブデン酸アモニウムを次亜磷酸ナトリウムにより還元してモリブデン青が生成する反応に於て微量のパラジウムの存在は著しく反応速度を促進させ、またこの反応は他の共存イオンによる影響を受け難い。
- (2) 本反応を利用してパラジウムの 0.05 γ 以上の微量を検出し得る。
- (3) 本反応を利用し、すなわち一定の条件の下でモリブデン青生成の速度を測定し、その反応時間とパラジウム含有量との関係を求めて微量のパラジウムを定量出来ることを知った。パラジウムの 4～11 γ の微量定量が可能であることが明かになった。

（昭和27年4月、日本化学会第5年会にて講演）

文 献

- 1) 2) Paal, L. Friederici : *Ber.*, **64**, 1766, 2561 (1931).
- R. Scholder, H. L. Hahn : *Ber.*, **64**, 2870 (1931).
- F. Feigl, E. Fränkel : *Ber.*, **65**, 540 (1932).

第2報 タングステン青生成接触反応による微量パラジウムの分析

I 緒 言

次亜磷酸ナトリウムによる還元反応にパラジウムの接触作用を利用した新しい反応として、モリブデン酸アモニウムの次亜磷酸ナトリウムによる還元の際にパラジウムの存在でその還元速度が著しく大となるのを見出し、このモリブデン青生成反応を利用して微量のパラジウムの検出および定量が出来る事については（第1報）に報告した。筆者等は引きつづいて磷タングステン酸或いは珪タングステン酸の次亜磷酸ナトリウムによる還元の際に微量のパラジウムの存在はその反応速度を大にすることを認めた。また本反応において白金、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、砒素、バナジウム、ジルコニウム等は斯様な接触作用を示さないことを認め、本反応を利用して微量のパラジウムの検出および定量法を検討した結果を報告する。

II パラジウムの微量検出

実験結果

1. 操作。点滴反応のため容量 10 cc の試験管を用いた。2本の試験管をとり、一方でパラジウムの接触作用を試み、他方でパラジウム不含の時の白試験を試みて両者の反応速度を比較した。すなわち磷タングステン酸溶液 1 滴と次亜磷酸ナトリウム溶液 1 滴とを夫々の試験管に加えてから、一方に塩化パラジウムの塩酸溶液 1 滴と他方に同濃度の塩酸 1 滴とを加えて両者のタングステン青の生成速度を比較することによりパラジウムの検出を試みた。点滴試験用のスポイトは 1 滴の容量 0.05 cc の

ものを用いた。珪タングステン酸についても同様にしてパラジウムの検出を試みた。

2. 試薬の調製。試薬は何れも一級を用い、特に塩化パラジウムは特級を用いた。結晶磷タングステン酸および珪タングステン酸を夫々水に溶かし、塩化パラジウムは 1 規定塩酸に溶かし、各溶液は褐色びんにたくわえその都度稀釈して用いた。次亜磷酸ナトリウムはその都度水に溶かして用いた。

3. 検出。パラジウムを微量含有させたものと不含のものとのタングステン青の生成速度の差が 60 分以内に明瞭に認められ、かつパラジウムの検出に最も鋭敏な条件において検出限界および限界濃度を決定した。

4. 試薬の濃度および検出結果。磷タングステン酸溶液の濃度は 4 % のものを用いた。これに対し次亜磷酸ナトリウム溶液は 4, 8, 12, 16, 及び 20 % の溶液を用いてパラジウムの検出に最も鋭敏な次亜磷酸ナトリウム溶液の濃度を検討した。塩化パラジウム溶液は 1 規定塩酸溶液を用いた故白試験にも 1 規定塩酸を用いた。珪タングステン酸についても同様の濃度のものを用いて検出を行った。その結果は第 1 表 (A) および (B) に示す通りである。表中—の記号はタングステン青が 60 分以内に認められなかったことを示し、+の記号は認められたことを示す。+の横の数字は検出判定可能であった時間 (分) を示す。

第 1 表 (A) から 4 % 磷タングステン酸溶液に対して 20 % 次亜磷酸ナトリウム溶液を用いた場合がパラジウムの検出に最も鋭敏であることを知り次の結果を得た。

第1表(A) 麟タングステン酸の還元
によるパラジウムの検出

Pd ²⁺ の量	NaH ₂ PO ₂ 溶液の濃度				
	4 %	8 %	12 %	16 %	20 %
0.19 γ	—	+	+	+	+
0.17	—	—	—	+	+
0.14	—	—	—	—	+80
0.13	—	—	—	—	+80
0.11	—	—	—	—	+80
0.10	—	—	—	—	—
0.00	—	—	—	—	—

第1表(B) 珪タングステン酸の還元
によるパラジウムの検出

Pd ²⁺ の量	NaH ₂ PO ₂ 溶液の濃度				
	4 %	8 %	12 %	16 %	20 %
0.18 γ	—	—	+	+	+
0.17	—	—	+	+	+
0.13	—	—	—	+	+
0.09	—	—	—	+	+
0.08	—	—	—	—	+80
0.07	—	—	—	—	+80
0.06	—	—	—	—	+60
0.05	—	—	—	—	—
0.00	—	—	—	—	—

(A) 検出限度: 0.11 γ

限界濃度: $1:4.5 \times 10^4$

また第1表(B) から珪タングステン酸についても上記と同様な濃度関係の時パラジウムの検出に最も鋭敏であることを知り次の結果を得た。

(B) 検出限度: 0.06 γ

限界濃度: $1:8.3 \times 10^4$

以上の結果からこれ等反応を利用してパラジウムの微量検出が可能であることを知り、かつ珪タングステン酸の接触還元反応による場合の方が著しく鋭敏であることを認めた。

III パラジウムの微量定量

麟タングステン酸あるいは珪タングステン酸を次亜リン酸ナトリウムで還元する時、パラジウムの量を変えてタングステン青の生成速度を光電比色計により測定し、得られた反応時間とパラジウムの量との関係を求めて夫々パラジウムの微量定量法に応用した。

実験結果

1. 装置および試薬 島津光電比色計を用い、比色用液槽は容量 10 cc 厚さ 20.0 mm のものを用い、濾光するに波長 600 mμ のフィルターを用いた。

試薬は検出の際に用いたものと同規格のものを用いた。結晶麟タングステン酸および珪タングステン酸を水に溶かし、塩化パラジウムは1規定塩酸に溶かし夫々褐色びんにたくわえその都度希釈して用いた。次亜リン酸ナトリウムはその都度水に溶かして調製したものを用いた。

2. 実験方法 第1報と同様にして液槽に各試薬を順次加えて全容積を 10.0 cc とし、光電比色計により透

光率の減少に要する時間を測定した。

3. 次亜リン酸ナトリウムの濃度 次亜リン酸ナトリウムの濃度はタングステン青の生成速度に著しい影響があるので適当な濃度を実験から求めた。すなわち2%麟タングステン酸溶液、5%次亜リン酸ナトリウム 1.0~3.0 cc, パラジウム 100 γ の順に添加して全容 10.0 cc とし 20°C において透光率が 100 % から 10 % 迄減少するに要した時間を測定した。

珪タングステン酸についてはその2%溶液 0.5 cc, 4%次亜リン酸ナトリウム溶液 1.5~3.0 cc, 0.1 N 塩酸 0.5 cc, パラジウム 7 γ を添加し全容 10.0 cc とし 18°C において透光率が 90 % から 20 % 迄減少するに要した時間を測定した。以上の結果は夫々第2表(A), (B) および第1図の曲線 A, B に示す通りである。

第2表(A) 麟タングステン酸の還元速度

5 % NaH ₂ PO ₂ 溶液の添加量	反応時間2回測定平均
1.0 cc	>10.0 分
1.5	2.53
2.0	0.98
2.5	1.94
3.0	2.43

第2表(B) 珪タングステン酸の還元速度

4 % NaH ₂ PO ₂ 溶液の添加量	反応時間2回測定平均
1.5 cc	2.54 分
2.0	1.66
2.5	0.94
3.0	1.40

第1図 次亜リン酸ナトリウムの濃度の影響

以上第2表(A) および(B) と第1図から2%麟タングステン酸溶液 1.0 cc に対し5%次亜リン酸ナトリウム 2.0 cc が適当でまた珪タングステン酸 0.5 cc に対し4%次亜リン酸ナトリウム 2.5 cc が適当であることを認めた。

4. 塩酸の濃度の影響 塩酸の濃度による反応速度の影響を検討した。2%麟タングステン酸溶液 1.0 cc, 5%次亜リン酸ソーダ溶液 2.0 cc, パラジウム 50 γ および 0.1 N 塩酸 1.0~3.5 cc を含有させ全容 10.0 cc として透光率が 100 % から 10 % になる迄の時間を測定した。測定

第 3 表 (A)

0.1 N HCl 添 加 量	反応時間
1.0 cc	2.32 分
1.5	2.03
2.0	1.84
2.5	1.94
3.0	2.00
3.5	2.13

第 3 表 (B)

0.1 N HCl 添 加 量	反応時間
0 cc	1.16 分
0.5	0.95
1.0	>5.00

いずれも 2 回測定平均

結果は第 3 表 (A) に示す通りである。

珪タングステン酸については、2%珪タングステン酸溶液 0.5 cc, 4%次亜リン酸ナトリウム溶液 2.5 cc, パラジウム 47 γ および 0.1 N 塩酸 0~1.0 cc を含有させ全容 10.0 cc として透光率が 90% から 20% になる迄の時間を測定した。測定結果は第 3 表 (B) に示す通りである。第 3 表 (A) 及び (B) から上述の条件で珪タングステン酸の場合は 0.1 N 塩酸 2.0 cc, 珪タングステン酸の場合は 0.1 N 塩酸 0.5 cc 含有させるのが適当と認められた。

5. 温度の影響。本反応に対する温度の影響を検討した。珪タングステン酸については 4. の最適条件でパラジウム 25 γ を含有させ液温を 18~30°C の種々の温度にして同様に透光率が 100% から 10% 迄減少するのに要した時間を測定した。その結果は第 4 表に示す通りである。

珪タングステン酸の場合は 4. の最適条件で透光率が 90% から 20% 迄減少するに要した時間を測定した。液温が 20°C 以上では反応速度著しく大で再現性ある値が得られなかった。17°C 以下では反応速度が小さ過ぎ適当でなかった。18°C において適当な反応速度を示し再現性も良好であった。

6. パラジウムの量と反応速度

A) 珪タングステン酸の接触還元

以上の実験で定めた条件でパラジウムの量を種々に変化させて反応時間とパラジウムの量との関係を求めた。

第 4 表 温度の影響 (珪タングステン酸)

液 温	反応時間
18°C	4.07 分
20	3.88
22	3.70
24	3.55
26	3.30
28	3.11
30	2.91

いずれも 2 回測定平均

すなわち比色用液槽に 2%珪タングステン酸溶液 1.0 cc, 5%次亜リン酸ナトリウム溶液 2.0 cc, 0.1 N 塩酸(3.0-x) cc, 塩化パラジウム xcc (パラジウムの濃度 = 50 γ /cc, x < 1) の順に添加全容積を 10.0 cc とし, 20°C で透光率が 100% から 10% になる迄の時間を測定した。その結果は第 5 表 (A) に示す通りで図示すると第 2 図の如くである。

第 5 表 (A) パラジウムの量と反応速度
(珪タングステン酸)

Pd の添加量	反 応 時 間 2 回測定平均	反応時間の逆数
10 γ	4.44 分	0.225 分 ⁻¹
15	4.42	0.227
20	4.05	0.247
25	3.86	0.259
28	3.75	0.266
30	3.47	0.288
35	3.11	0.322
40	2.73	0.366
45	2.46	0.407
50	2.23	0.448

第 2 図 パラジウムの量と反応速度
(珪タングステン酸)

第 2 図で直線 (1) はパラジウムの添加量が 28~50 γ において成り立ち、直線 (2) はパラジウムの添加量が 10~28 γ において成り立っているが、この直線を式に表わすと夫々次の如く表わされた。

すなわち Q_1, Q_2 をパラジウムの添加量 (γ) および T_1, T_2 を反応時間の逆数とすると

$$Q_1 = 125 (T_1 - 0.044) \quad (1)$$

$$Q_2 = 423 (T_2 - 0.200) \quad (2)$$

の如く表わされる。故に同一条件で反応時間を測定すれば第 2 図または式 (1) および (2) を利用してパラジウムの 10~50 γ の微量を定量出来ることを知った。

B) 珪タングステン酸の接触還元

A) の場合と同様にしてパラジウムの量と反応速度との関係を求めた。すなわち 2%珪タングステン酸溶液 0.5 cc, 4%次亜リン酸ナトリウム溶液 2.5 cc, 0.1 N 塩酸 0.5 cc およびパラジウム 2~3 γ を含有させ水で全容 10.0 cc とし 18°C において透光率が 90% から 20% に

減少する時間を測定してパラジウムの添加量との関係 sought. その結果は第5表(B)に示す通りでこれを図示すると第3図の如くなり、パラジウムの添加量 3~7 γ にわたって直線関係を得た。

第5表(B) パラジウムの添加量と反応速度
(珪タングステン酸)

Pdの添加量	反応時間 2回測定平均	反応時間の逆数
2 γ	7.44 分	0.234 分 ⁻¹
3	2.04	0.490
4	1.60	0.625
5	1.30	0.769
6	1.07	0.960
7	0.94	1.064
8	0.64	1.563

第3図 パラジウムの量と反応速度
(珪タングステン酸)

Q をパラジウムの添加量 (γ), T を反応時間の逆数 (1/分) とすると第3図の直線は

$$Q = 6.85 (T - 0.040) \quad (3)$$

の如く表わされた。故に同一条件で反応時間を測定すれば第3図或いは式(3)を使用してパラジウムの 3~7 γ の範囲にわたり微量定量が可能であることを知った。

7. 他種イオンの影響 他種イオンの影響を知るために種々の金属イオンを添加して次の実験を行った。珪タングステン酸については 6. と同一の条件で、10.0 cc 中にパラジウムの 25 γ を含有させ、種々の金属イオンを添加して透光率が 100% から 10% 迄減少する時間を測定した。

水銀、鉄、コバルトおよびニッケルは塩化物、銅は硫

第6表(A) 他種イオンの影響

イオン添加量	反応時間(分) 2回測定平均			
	Pt ⁴⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺
0 γ	3.84	3.85	3.87	3.85
1	4.43	4.01	3.20	3.23
2	4.80	3.83	3.09	2.61
3	5.33	3.55	2.83	2.25
4	5.68	3.11	2.62	2.03
5	6.16	2.86	2.40	1.78

酸塩そして白金は塩化白金酸を用いた。その結果は第6表(A)および(B)に示す通りである。第6表(A)から白金、水銀イオンはその1 γ で反応を抑制し、鉄および銅イオンはその1 γ で反応を促進することを知った。また第6表(B)表からコバルトおよびニッケルイオンの5 γ は反応を抑制することを知った。珪タングステン酸についても同様の他種イオンの影響がみられた。

第6表(B) 他種イオンの影響

イオン添加量	反応時間(分) 2回測定平均	
	Co ²⁺	Ni ²⁺
0 γ	3.87	3.86
5	4.10	4.19
10	4.53	4.43
20	5.02	4.60
30	6.45	4.91
40	9.13	5.35
50	12.09	—

IV 要 約

- (1) 磷モリブデン酸或いは珪タングステン酸を次亜磷酸ナトリウムで還元して何れもタングステン青を生成させる反応において微量のパラジウムの存在は著しく反応速度を促進させ、かつこの反応はパラジウム独特のものであることを知った。
 - (2) これ等反応を利用して微量のパラジウムの検出を行った。磷タングステン酸による場合ではその0.11 γ 程度の微量を検出出来た。珪タングステン酸による場合はその0.06 γ 程度の微量を検出出来た。
 - (3) これ等反応を利用して微量のパラジウムを定量出来ることを知った。磷タングステン酸による場合は10~50 γ の範囲にわたり微量定量が可能であった。珪タングステン酸による場合はその3~7 γ の範囲にわたり微量定量が可能であった。
- (昭和28年4月、日本化学会第6年会にて講演)