氏　　　名　松　田　十　四　夫（まつ だ と し お）

学位の種類　理　学　博　士

学位記番号　論理博第604号

学位授与の日付　昭和53年3月23日

学位授与の要件　学位規則第5条第2項該当

学位論文題目　**A Study of Electroanalytical Chemistry of Chloramine-T**
（クロラミン—Tに関する電気分析化学的研究）

論文調査委員　（主査）教授 藤永太一郎　教授 重松恒信　教授 大杉治郎

## 論 文 内 容 の 要 旨

酸化還元反応を用いる分析化学においてクロラミン—T（N—クロロ—p—トルエンスルホンアミドのナトリウム塩）は有機酸化剤の代表的なものの一つであり，この物質の電気化学的性質を明らかにすることは基礎応用の両面において重要であると考えられる。

申請者は，松田十四夫は本論文において滴下水銀電極および白金回転電極を用い，酸性からアルカリ性にわたる広い溶液組成において，クロラミン—Tのポーラログラフ的挙動を研究している。

まず主論文1では，滴下水銀電極におけるクロラミン—Tの挙動をpH 2～13のBritton-Robinson緩衝溶液中において研究し，この領域においてクロラミン—Tは水銀溶出波に連らなる2段の還元波を示すが，全波の限界電流は2電子過程に相当し，＋1価の塩素が−1価の塩素イオンに還元されることを明らかにするとともに，その過程がpH 5を境として異なっているとして詳細な検討を行なっている。すなわち酸性溶液中においては，クロラミン—Tの非解離分子$CH_3C_6H_4SO_2NHCl$（$RSO_2NHCl$と略記）は次のような電極反応を行ない，

$$RSO_2NHCl+H^++2e^-\rightleftarrows RSO_2NH_2+Cl^- \quad (1)$$

$$2Hg+2Cl^-\rightleftarrows Hg_2Cl_2+2e^- \quad (2)$$

(1)と(2)の反応が電極表面において連続しておこるため2段波となること，またアルカリ性溶液中においては，

$$RSO_2NCl^-+2H_2O+2e^-\rightleftarrows RSO_2NH_2+Cl^-+2OH^- \quad (3)$$

$$Hg\rightleftarrows Hg^{2+}+2e^- \quad (4)$$

$$Hg^{2+}+RSO_2NH_2+2OH^-\rightleftarrows RSO_2N\cdot Hg+2H_2O \quad (5)$$

の反応が連続しておこり，生じた$RSO_2N\cdot Hg$が電極表面に吸着する過程を含むこと，を定電位電解による傍証をも含めた各種の検討を通して明らかにしている。なお限界電流に及ぼす極大抑制剤の効果について詳細な実験を行ない，アルカリ性溶液中における方が酸性溶液中におけるより安定しており，

定量分析に際して pH の選択が重要である事を指摘している。

主論文2および3では，回転白金電極におけるクロラミン— T の挙動を研究し，そのうち主論文2では酸性溶液を取扱い，還元波はやはり2電子過程であることを明らかにしている。しかし白金の酸化物膜が生成している条件下では1段波を，還元された電極表面では p —トルエンスルホンアミド $RSO_2NH_2$ が吸着されるため 2段波を，生じる事を正逆2方向の電位走査によるポーラログラフィーによって示している。なおまた酸性溶液中では次に示すような不均化反応が生じる事，

$$2RSO_2NHCl \rightleftarrows RSO_2NCl_2 + RSO_2NH_2 \qquad (6)$$

しかし生じるジクロラミン— T は吸着されない事を除いては電極反応過程はクロラミン— T と同様である事を明らかにしている。主論文3ではアルカリ性溶液中の電極反応を検討し，その結果2電子過程の1段波が生じその電極反応は滴下水銀電極の場合と同様，式(3)であらわされること，還元生成物の一つである p —トルエンスルホンアミド が不活性化された電極の場合には吸着されて反応の非可逆性が増すこと，などを明らかにしている。なお定量分析化学の立場からは限界電流のより安定な酸性溶液中の方が適しているとしている。

参考論文20篇のうち1)～8)は各種の酸化剤，還元剤のポーラログラフ的研究，10)～18)は四酢酸鉛を用いる電位差滴定法などの研究であって主論文に密接に関連している。参考論文9)はガスクロマトグラフ分析法の研究であり，18)～20)は電気分析法に関する研究の総説である。

## 論文審査の結果の要旨

クロラミン—T（N—クロロ—p—トルエンスルホンアミドのナトリウム塩）は分析化学，特に容量分析における有用な酸化剤として比較的よく知られている物質であるが，電気化学的性質については，ほとんど検討されていなかった。

申請者は，3編からなる主論文において，このクロラミン—Tをとりあげ，滴下水銀電極と白金回転電極を指示電極とするポーラログラフィーおよび水銀面を作用電極とする定電位電解法によって，酸性中性，アルカリ性の溶液中におけるその電極反応機構を明らかにし，さらにその分析化学的応用について論じている。

まず，主論文1では，滴下水銀電極におけるポーラログラフィーにおいて，クロラミン—Tが pH2～13 の広い範囲内で2段波を示し，全波は2電子還元に相当し，p—トルエンスルホンアミドと塩素イオンが生成する電極反応であることを明らかにすると共に，アルカリ性溶液中では解離分子の還元であるために酸性溶液中におけるより還元電位が相対的に負であること，限界電流もより安定しているために定量分析に際して有利であることなどの重要な知見を得ている。

また，主論文2と3では白金回転電極におけるポーラログラフィーから，滴下水銀電極の場合のように塩素イオンによる水銀の溶出波が関与しないが，電極表面状態の変化による吸着過程が関与する電極反応であることを明らかにすると共に，白金回転電極の場合には酸性溶液中の限界電流の方が安定であって分析化学的目的に有利であること，特に電流滴定法への応用に適している事を見出している。

なお，主論文全体にわたって定電位電解による傍証などを行って，単に電極反応機構の解明に止まら

ず，酸性溶液中におけるクロラミン—Tの不均化反応，還元生成物質の電極界面への吸着現象などを詳細に検討して貴重な知見を得ている。

このように，申請者はクロラミン—Tのポーラログラフィーにおいて，綿密な実験と優れた観察を行ない，その電極反応機構などを明らかにしたものであって電気分析化学の分野に寄与するところが少なくない。また参考論文20編も同分野におけるすぐれた研究能力と学識を示すものである。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。