

氏 名	姫 野 貞 之
	ひめ の さだ ゆき
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 585 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 11 月 24 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	Electroanalytical Studies of Some Catalytic Reductions due to Metal Ions (金属イオンによる接触還元の電気分析化学的研究)

論文調査委員 (主査) 教授 重松恒信 教授 藤永太一郎 教授 大杉治郎

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の論文は、従来殆んどポーラログラフ的研究の行なわれていない水酸化物を生成する金属の非緩衝性水溶液中の挙動を、パルスポーラログラフ法を活用し、解明したものである。

すなわち、主論文1において鉄(Ⅱ)の電極近傍における加水分解反応を、ヨウ素酸イオンを水酸イオン源として用いて研究している。ヨウ素酸を含む非緩衝性溶液では Fe(Ⅱ) のパルスポーラログラフ波は、初期電位をヨウ素酸イオンの還元電位に設定するとピーク状還元波(第2波)を示すが、溶液に緩衝作用を与えると消失し、また初期電位をヨウ素酸イオンの還元電位よりも正電位に設定した場合には観察されないことから、この第2波はヨウ素酸イオンのため電極近傍に生成した Fe(OH)_2 の還元波であることを確かめた。またこの第2波の得られる pH 範囲の検討から、コロイド Fe(OH)_2 は電極上で還元されるが、沈殿 Fe(OH)_2 は還元されないことを推論し、またサイクリックボルタンメトリーにより生成した Fe(OH)_2 は電極表面に吸着しているものとした。ついでこの Fe(OH)_2 によって塩素酸イオンが接触波を示すことを見出した。 Fe(Ⅱ) と IO_3^- を含む pH4~6.5 の非緩衝性溶液に ClO_3^- を加えると接触波が認められ、その波高は ClO_3^- 濃度に比例するが、 Fe(OH)_2 が電極表面に存在する時にのみ接触波を示し、緩衝溶液中で現われないことから、電極表面に生成した Fe(OH)_2 が ClO_3^- により酸化され、生成 Fe(Ⅲ) が直ちに電極で還元されるという反応機構の接触波であることを明らかにしている。塩素酸イオンからの水酸イオンの生成も認められ、これが Fe(OH)_2 の生成に関与し、この反応を自己接触反応の一種であるとしている。

主論文2で、酸素の溶在する非緩衝性溶液における鉛(Ⅱ)、カドミウム(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)、マンガン(Ⅱ)のパルスポーラログラフ上にピーク状還元波(第2波)を観察、同様にして初期電位で生成した水酸化物の還元に基づくものであることを示した。 Mn(Ⅱ) では酸素から生成する過酸化水素が関与することを示した。また鉄(Ⅱ)の場合と同様に、 Mn(OH)_2 の存在で硝酸イオン、亜硝酸イオンの接触波が認められ、その機構も Mn(OH)_2 が NO_3^- 、 NO_2^- に酸化され、生成した Mn(Ⅲ) が

直ちに電極で還元され、また硝酸イオン、亜硝酸イオンからも水酸イオンの生成があるものと説明している。

主論文3では中性非緩衝性溶液の鉛(II)と過酸化水素のポーラログラフ接触波について検討している。この接触波は Strand によって見出されたが、その活性鉛種については十分わかっていない。溶在酸素の含まれる場合との比較、パルスポーラログラフ法の活用などにより、活性化学種が $\text{Pb}(\text{OH})^+$ で、過酸化水素によって $\text{Pb}(\text{IV})$ に酸化され、 $\text{Pb}(\text{IV})$ が直ちに電極上で還元されるという接触波であることを明らかにしている。また過酸化水素の還元の結果、水酸イオンが遊離されることを認めている。

参考論文7編は、パルスポーラログラフ法、ポーラログラフ法による金属の定量、及び共沈殿に関する研究であって、いずれも電気分析化学的に興味ある知見を得ている。

論文審査の結果の要旨

非緩衝性水溶液中での金属イオンのポーラログラフ的挙動を研究する場合、還元生成物として水酸イオンを遊離する物質の共存する系、あるいは電極反応の結果水酸イオンを生成するような系では電極近傍に金属の水酸化物が生成し、この種の水酸化合物は直流ポーラログラフ法では還元波を示さないためそのポーラログラフ的挙動の検討は殆んどなく、電極反応についての研究は少ない。申請者はこの種の系の電極反応の研究にパルスポーラログラフ法が有効であることを見出し、種々検討を行ない興味ある結果を得ている。

主論文1において鉄(II)の電極近傍における加水分解反応をヨウ酸イオンを水酸イオン源として研究した。ヨウ酸イオンの非緩衝性水溶液では鉄(II)のパルスポーラログラフは、初期電位をヨウ素酸イオンの還元電位に設定するとピーク状還元波(第2波)を示すが、この第2波はヨウ素酸イオンのため電極近傍に生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の還元波であることを確かめている。またこの第2波の詳細な検討から、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ コロイドは電極上で還元されるが、沈殿 $\text{FeO}(\text{H})_2$ は還元されないことを推論し、また吊下げ水銀電極によるサイクリックボルタンメトリーを駆使して、生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ によって塩素イオンが接触波を示すことを見出し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が電極表面に存在するときのみ接触波が現われ、緩衝溶液中では見られないことから、電極表面に生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が ClO_3^- によって酸化され生成した $\text{Fe}(\text{III})$ が直ちに電極面上で還元されるという反応機構の接触波であることを明らかにしている。

主論文2で、酸素の溶在する非緩衝性溶液における種々の金属($\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$)についてもパルスポーラログラム上にピーク状第2波を観察、同様に初期電位で生成した水酸化物の還元に基づくものであること、 $\text{Mn}(\text{II})$ では酸素からの過酸化水素が関与することを明らかにした。また $\text{Mn}(\text{HO})_2$ が存在する時、硫酸及び亜硫酸イオンの接触波が認められ、鉄の場合と同様の機構によるものと説明している。

主論文3では、鉛(II)と過酸化水素のポーラログラフ接触波について検討し、従来明らかでなかった鉛活性種を $\text{Pb}(\text{OH})^+$ と決定し、これが過酸化水素により鉛(IV)に酸化され、直ちに電極上で還元されるという接触波であることを明らかにしている。

以上申請者は非緩衝性水溶液中における金属イオンのポーラログラフ的挙動について新しい貴重な知

見を得ているが、特に電極近傍に生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の存在で塩素イオンが、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の存在で硝酸及亜硝酸イオンがポーラログラフ接触波を示すことを見出し、鉛(Ⅱ)と過酸化水素の接触波と共にそれらの反応機構を明らかにしたもので、電気分析化学の進歩に寄与するところが少なくない。

また参考論文7編は、主論文に関連するパルスポーラログラフ法の研究、ポーラログラフ法による金属定量法の研究、及び共沈殿に関する研究でいずれも分析化学に新しい知見を加えている。また主論文、参考論文を通じて申請者の豊富な知識及び研究能力が認められる。

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。