る。これをもとの平衡状態に復帰させるために、白金電極上で I_3^- の電解還元が行なわれ、過渡的に図 2 に示すような電流が流れる。その電流-時間曲線を積分することにより I^- と反応した過剰酸素量が求められた。試料投入後、測定に要する時間は電極系が平衡状態に復帰するのに要する時間によって決定されるが、これは主に白金網電極面積と溶液体積によって支配されている。図 2 の場合は、電極面積/溶液体積 $= 1/3 \text{ cm}^{-1}$ に相当しているが、これを 1.66 cm^{-1} に上げることにより 6 分程度の時間内に測定が完了しうることが確かめられている。

実測例として図 3 に、試料として市販特級硝酸ニッケルを 500°C 、空气中で 5 時間焼成急冷して得た NiO 粉末 (100 メッシュ以下) を用い、種々の pH において測定した結果を示した。これ

図 3 pH による過剰酸素測定値の変化

溶液 0.1 mol/l NaI , 300 ml. $\text{HCl} + \text{NaCl}$ (pH > 2), フタル酸水素カリウム + $\text{HCl} + \text{NaOH}$ (pH 3~5), $\text{NaOH} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 6~8), $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (pH > 9) を pH 緩衝剤として含む。
温度: 30°C

によると、測定にかかる過剰酸素量は一般に pH の増大とともに減少する傾向がみられた。pH 0 ないし 4 の範囲ではその変化は小さいが、pH 4 を越えると急速に減少し、pH 11 付近ではほとんど零になった。また、各 pH における値は白金電極の電位によってほとんど変化は認められなかった。

pH 0 ないし 3 の酸性領域で得た過剰酸素の量は 0.012 [ミリ当量/g 酸化物] に達し、在来法による値にくらべ $1/10 \sim 1/20$ となったが、この値は CO_2 の不可逆な化学吸着量として報告されている値⁷⁾ とよく一致した。

在来の滴定法は被滴定液の脱酸素を完全にしないと、とくに酸性領域において、試料とヨード塩の混合の後にも、 I^- イオンの溶存酸素による酸化が起こりうる。著者らの場合は、酸化試料投入前、電解系の制御電流が完全に零になることを目安にして、 N_2 等の不活性ガスを送入し、あらかじめ測定液の脱酸素を行なえばこの種の誤差は完全に排除できる。固体試料はもちろん、試料酸化物を電解セル外で酸に溶解しておき、これをビレットにて投入する方法によって、酸溶解物についてもまったく同様の測定が可能となる。

以上のように、測定操作の簡便さ、測定結果の再現性、測定精度が在来法にくらべ、著しく改善されることが確かめられた。なお、この方法は、 NiO 以外の酸化物、その他にたいしても同様に応用可能と考えられるので、この方向への検討も進めている。

本研究を行なうにあたり、御協力いただいた北海道大学工学部山科俊郎助教授に謝意を表する。なお、研究経費の一部は、昭和 43 年度文部省科学研究費 (試験研究) によった。

7) T. Yamashina, T. Nagamatsuya, M. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2257 (1968).

塩化ビフェニルテトラゾニウムと金属塩の反応によるポリフェニレンの合成

(昭和 43 年 12 月 9 日 受理)

羽 山 茂・新 野 昭 伍・小 葉 松 英 行^{*1}

1 BTC の 単 離

ベンジジン塩酸と水の少ない条件でテトラゾ化し、亜硝酸ナトリウムの大過剰を加えて冷却し、一夜放置すると、結晶が析出した (収率 70%)。

2 ポリフェニレンの合成

BTC の 20 wt% 水溶液に塩化鉄 (II) の 50 wt% 水溶液 (塩化銅 (I) は粉末のまま) を少量ずつ加えて 20°C 以下に保つと、茶色の沈殿ができた。溶液が β -ナフトールと呈色 (ジアゾ基の存在) を示さなくなると、ゆっくり温度を上げた。 50°C になると、激しく発泡して黒褐色の沈殿を生じた。発泡が終ると、 80°C で 30 分保ち、希酢酸を加えてさらに 30 分煮沸した (不純物の除去)。沈殿は十分水洗乾燥後、メタノール溶解成分を除き、ベンゼンに溶かした。不溶解成分をろ過し、石油ベンゼンを少量加

著者らは塩化ビフェニルテトラゾニウム (BTC と略記) と塩化銅 (I) の付加化合物 (錯塩) を単離し、その活性を利用して、試薬の作用で、分子量 10000 のポリフェニレンを合成した。生成物はベンゼンなどの有機溶媒に溶け、耐熱性であったり。

塩化銅 (I) のほかに、塩化鉄 (II)、塩化スズ (II)、塩化チタン (III) も BTC と付加化合物をつくり、その反応性は塩化銅 (I) の付加物と同じであった。しかし塩化スズ (II)、塩化チタン (III) の付加化合物からは重合体を得にくかった。本報では塩化鉄 (II)、塩化銅 (I) の付加化合物をつくった溶液 (pH 4~7) を加熱するだけで、分子量 10000~15000 のポリフェニレンを合成できたので報告する。

*1 Shigeru HAYAMA, Shôgo NIINO, Hideyuki KOBAMATSU
山形大学工学部高分子化学科: 米沢市城南 4 丁目。

1) 羽山, 新野, 工化投稿中, 「塩化ビフェニルテトラゾニウムと塩化銅 (I) の付加化合物からポリフェニレンの合成」。

えて分別体を取り出した。

3 分別体の性状

分別体はベンゼン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、クロロホルムに溶けた。分別体の分子量と組成を表1に示した。分子量は分別体の特級ベンゼンに溶かして、VPO法で測定し、元素分析は柳本製“CHN Corder”を使用して行なった。

表1 分別体の分子量と組成

(BTC 0.02 mol; 20 wt% 水溶液使用)									
還元剤 (0.05 mol)	反応温度 (℃)	収率(%) ^{b)} (ベンゼン溶解物)	分子量	分別体収率(%) ^{b)}	軟化点 (℃)	N (%)	組	成	
Cu_2Cl_2	50	80	10000	7	350<	3.35	127	14	
"	80	60	8500	4	"	2.9	108	11	
$\text{FeCl}_2^{\text{a)}$	50	80	12000	7	"	3.7	152	18	
"	80	80	10000	7	"	3.0	127	13	
Cu_2Cl_2	20→80	40	15000	5	"	3.0	191	19	
$\text{FeCl}_2^{\text{a)}$	"	55	16000	10	"	3.4	202	22	

a) 50 wt% 水溶液で作用させた。

b) ポリフェニレンとしての理論収量に対する割合。

表1のベンゼン核は100~200個となり、窒素はアゾ基と考えると(赤外吸収スペクトル参照)、ベンゼン核9~10個に対してアゾ基1個の割合になった。ベンゼン可溶成分は40~80%、不溶解成分は15~30%であった。付加化合物の純度および加熱方法の改善を検討中である。

赤外吸収スペクトルを図1に示す。測定は回折格子型を用いて、臭化カリウム錠剤法で行なった。図1-(1)に付加化合物(BTC- Cu_2Cl_2)に試薬を作用させてつくったポリフェニレンアゾ化合物のスペクトルを示す¹⁾。表1の分別体の吸収は図1-(2)で、図1-(1)と一致した。さらにベンゼン不溶体の図1-(3)も図1-(1)と一致し、アミンの存在を示さなかった。図1-(4)は μ -フェニレン4量体²⁾のスペクトルである。

分別体は融点をはっきりしないが、350℃で軟化し、400℃以上では再び硬化した。500℃に加熱すると、赤外吸収スペクトルは全体的に吸収が浅くなるが、吸収波形(cm^{-1})は変わらなかった。しかし加熱したものはベンゼンに溶けなくなった。赤外ス

図1 重合体の赤外吸収スペクトル

クトルには現われないほどの微細構造の変化を生じたと考えられる。

分別体のX線回折図には、いずれも三つの回折リングが現われた。それらの面間隔は9.26 Å, 6.4 Å および 3.4~4.5 Å (最高)に相当したが、4.54 Å, 3.96 Å, 3.22 Å^{3,4)}を分離できなかった。

4 反応機構

BTCと塩化鉄(II)あるいは塩化銅(I)の付加化合物は水に溶けず、中性で極めて活性(不安定)であり、加熱すると黒褐色の沈殿を生じ、溶液に Fe^{3+} が検出⁵⁾された。付加化合物が窒素と塩化鉄(III)あるいは塩化銅(II)を放出し、ラジカルとなって、式(1)で示されるポリフェニレンになったと考えられる。

3) C. Marvel, G. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 448 (1959).

4) P. Kovacic, A. Kyriakis, *ibid.*, 85, 454 (1963).

5) 日本化学会編, “化学便覧基礎編II”, 丸善(1966) p.1320.

2) J. E. Stewart, M. Hellman, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 60, 125 (1958).

昭和44年2月5日発行〔定価550円(送料50円)〕

発行兼編集人 東京都千代田区神田駿河台1の5 岩城広吉
印刷人 東京都新宿区市ヶ谷本村町27 岩永吉光
印刷所 東京都新宿区市ヶ谷本村町27 新日本印刷株式会社

発行所 101 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地

社団法人 日本化学会

振替貯金口座 東京 6058 番

電話 東京 (292) 6161(代表)

© 1969 The Chemical Society of Japan

落丁、乱丁がありましたときはお早目にお申し出ください。お取りかえいたします。