蒸留乾固し、恒量とした。このうちから一定量 (100 mg) を取り出し、蒸留水 50 ml を加えて 2 時間煮沸し、加水分解を行なった。別して沈殿を除き口液を 0.01 N の水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、ブロム化合物から生成した臭化水素を定量した。なお蒸留水中での加水分解でジフェニルカルビノールが生成することを、融点、赤外スペクトルで確認した。ジフェニルカルビノールの粗収量は滴定値よりやや少ない値を示した。

3・4・3 トリフェニルメタンの臭素化 *N*-ブロム体、トリフェニルメタンを各 1 mmol, BPO 5 mg を四塩化炭素 5 ml 中で 15 分間煮沸した。反応後の処理はジフェニルメタンの場合と同様に行ない生成物を定量した。トリフェニルカルビノールの確認も行なった。

3・4・4 シクロヘキサンの臭素化 シクロヘキサン、*N*-ブロム体各 1 mmol と、AIBN 4 mg を四塩化炭素 4 ml 中で 40 分間煮沸した。沈殿物を別し少量の四塩化炭素で洗い口液を得た。ガスクロマトグラフィー (110°C) で、3-ブロムシクロヘキサンと 1,2-ジブロムシクロヘキサンの定量を行なった。

3・4・5 ナフタリンの臭素化 封管に、ナフタリン 128 mg (1 mmol) と *N*-ブロム体 1 mmol, 四塩化炭素 5 ml を加え、減圧下で封じ 80°C のふりまぜ恒温槽で 60 時間加熱した。沈殿を別し、口液中の α -ブロムナフタリンを、ガスクロマトグラフィー (180°C) で定量した。臭化水素添加の反応では 5 ml 中に 0.05 mmol の臭化水素を含む四塩化炭素溶液を用いて行なった。

3・4・6 シクロヘキサノールの酸化 シクロヘキサノール 100 mg (1 mmol), *N*-ブロム体 (1 mmol) をジオキサン-水 (10:1) の混合溶媒 5 ml 中、30°C で 3 時間反応させた。反応後内容をエーテル (沈殿剤) 25 ml に投入しポリマーを別して口液を得た。口液から窒素気流下減圧でエーテルを留去、エタノール

を加えて 20 ml の溶液とした。この溶液を、1.5 mmol の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを含む 2 N 塩酸に投入すると、橙赤色の沈殿を生成した。この沈殿を別し、塩酸、次いでエタノールで洗浄、乾燥し粗収量とし、この粗収量から、反応率を求めた。なお粗生成物を 95% エタノールから再結晶し融点から、シクロヘキサノンの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (mp 160°C) であることを確認した。

3・5 高分子 *N*-ブロム体の安定性

NBS, P_1 -Br それぞれ 100 mg を BPO 5 mg, 四塩化炭素 5 ml とともに 7 時間煮沸後冷却、*N*-ブロム体を別回収したものにつきヨウ化カリウム-チオ硫酸ナトリウム法で活性臭素を滴定した。煮沸前に比較して NBS は 74.7%, P_1 -Br は 96.5% の活性臭素含有率を示した。

3・6 高分子 *N*-ブロム体の反復使用

イミド型高分子の臭素化、その脱臭素のくり返しを行ない、高分子 *N*-ブロム体の反復使用可能性を検討した。臭素化は 3・3 の方法で行なった。脱臭素は過剰のヨウ化カリウム-酢酸水溶液に一昼夜浸して行なった。別、洗浄、乾燥後、活性臭素のほとんどないポリマーを得た。表 6 にはくり返し臭素化実験における、反応率を示した。イミド型高分子は P_3 ポリマーを用いた。

表 6 くり返し臭素化

実験番号			臭 素 化 回 数		
			1	2	3
1	{	反応率 (%)	33.7	26.4	46.7
		再生率	—	0.80	1.35
2	{	反応率 (%)	17.3	24.0	14.6
		再生率	—	1.35	0.85

(昭和 43 年 5 月, 第 17 回高分子学会年次大会講演)

主鎖にフェルダジル構造を含むオリゴマーの合成^{*1,2}

(昭和 43 年 12 月 3 日 受理)

栗 栖 安 彦・吉 田 晴 雄・大 河 原 信^{*3}

超安定ラジカルであるフェルダジルを主鎖中に持つ高分子化合物を合成する目的で、1,4-ジヨードブタン、4,4'-ジクロルメチルジフェニルエーテル、*p*-キシリレンジブロミドなどのビスハロメチル化合物と 1,4-ビス-[*N,N'*-ジフェニル-ホルマジル-(C)]-ベンゼンをバリウム塩、空気存在下、ジメチルホルムアミド中で反応させた。

反応条件の選択、生成物の構造を推定するために二、三のモデル化合物の合成も検討した。その結果、この反応は大過剰のハロメチル化合物を用いる必要があり、したがって上記の反応では高分子量のものを得ることは期待できないが、実際に得られた緑色粉末状の生成物は二量体程度のオリゴマーであった。元素分析、酸滴定、赤外吸収、電子スピン共鳴吸収スペクトルなどの検討から、このオリゴマー中にはフェルダジル構造のほかにフェルダジリウム塩構造を含むことがわかった。

1 緒 言

従来安定ラジカルとしてトリフェニルメチル、*N,N*-ジフェニル-*N'*-ピクリルヒドラジル (DPPH) などがその代表的なものと

して知られてきた。しかし最近、蒸留や再結晶が可能で、空気中の酸素ともほとんど反応しないほど安定な、いわば超安定ラジカルともいふべきものが合成されてきた。たとえば Rozantzev ら¹⁾ のニトロキシド類、Kuhn ら²⁾ のフェルダジルなどである。これ

*1 本報を「官能性高分子化合物の合成と反応に関する研究 (第 47 報)」とする。

*2 前報 (第 46 報), 秋山雅安, 柳沢靖浩, 大河原 信, *J. Polymer Sci.* 投稿中。

*3 Yasuhiko KURUSU, Haruo YOSHIDA, Makoto OKAWARA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) E. G. Rozantzev, L. A. Krinitzskaya, *Tetrahedron*, 21, 491 (1965)。

ら超安定ラジカルのあるものは、酸化防止剤や重合禁止剤、あるいはスピンラベリング剤⁹⁾などとして有用であるばかりでなく、有機化学的にみても極めて興味ある活性化化合物である。一方、これら安定ラジカルの高分子化については、Braun ら⁴⁾のトリフェニルメチル、DPPH 型ポリマーラジカル⁵⁾の合成が知られていた。しかし超安定ラジカルの高分子化についての報告はこの1, 2年以來であり、ニトロキンド⁶⁾の数例、またフェルダジル⁷⁾について著者ら⁸⁾および木下ら⁹⁾の研究がある。著者らは(I)、木下らは(II)に示すようなフェルダジル構造をポリスチレンのフェニル核に導入することに成功した。しかしこれらはすべてポリマーの側鎖中にラジカルを含むものであって、主鎖中にラジカル構造をもつ高分子フェルダジルについての報告はない*⁴。そこで著者らは、フェルダジル単位を主鎖に含む高分子の合成を企画した。

2 結果と考察

フェルダジルの合成方法は Kuhn らによりいくつかの報告がされているが、高分子を合成しようとする場合、次の三つの方法が考えられる。

(A) 官能基(エトキシカルボニルなど)を含むハロメチル化合物とビスホルマザンとの反応により、二官能性のビスフェルダジルを得て、ついで他の二官能性化合物との重縮合などでポリマーを合成する。

(B) 官能基を有するビスホルマザンからビスフェルダジルを得、(A)と同様にしてポリマーとする。

(C) ビスハロメチル化合物とビスホルマザンからフェルダジル構造をつくりながら高分子にする。

上記の三方法について、その可能性を調べるために種々のモデル実験を行ない検討を加えた。(A)についてはハロメチル化合物としてエチレンブROMヒドリン、β-ブROMプロピオン酸エチルなどを選びこれとホルマザンの反応、(B)についてはビスホルマザンとして1,4-ビス[N-フェニル-N'-(p-エトキシカルボニルフェニル)ホルマジル-(C)]ベンゼン(III)を選びヨウ化メチルとの反応を試みたが、いずれもフェルダジルは得られなかった。

しかし、(C)による方法ではフェルダジルが得られた。したがって、この反応が高分子合成のために適したものであるかどうかについての検討を行なった。

2・1 1,3,5,6-テトラフェニルフェルダジル(IV)の合成

(1)式の反応条件についての検討はまだ行なわれていないので、その検討を簡単に行なった。その結果を表1に示す。

表1 ホルマザン(For)^{a)}とベンジルクロリド(BzCl)の反応

モル比 For/BzCl	反 応 条 件			フェルダジルの収率 ^{b)} (%)
	温度	BaO / Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O(g)	時間(hr)	
1/1	室温	5/1	120	微量
1/3	"	"	88	5.1
1/10	"	"	24	35

a) 1,3,5-トリフェニルホルマザン

b) 1,3,5,6-テトラフェニルフェルダジル

反応はジメチルホルムアミド(DMF)中で行ない、全体が緑色溶液となった後、無機物をろ別し、DMFを減圧で留去し、残留物をベンゼンで抽出し、1,3,5,6-テトラフェニルフェルダジル(IV)(R=-C₆H₅)を得た。ここで用いた反応条件では生成する(IV)の収率はあまり高くならず35%程度である。この時ベンゼンで抽出されないものがかかなりある。これは水に易溶、過塩素酸ナトリウムで白色沈殿を生ずる構造未詳の有機塩である。このことから(1)式の反応によれば、副生成物としてかなりの量の有機塩を生成すること、および収率良く(IV)を得るためには過剰のベンジルクロリドを必要とすることがわかった。

2・2 ビスホルマザンとビスハロメチル化合物の反応

2・1の事実より(1)式を応用する反応(前述の(C)法)では高重合度の生成物を得ることは期待できない。しかし、一応、ビスホルマザンとして1,4-ビス[N,N'-ジフェニル-ホルマジル(C)]ベンゼン(V)を選び、ビスハロメチル化合物として、1,4-ジ-ヨードブタン、4,4'-ジクロルメチルジフェニルエーテル、p-キシリレンジブロミドを用いて反応を行ない、それぞれフェルダジル化合物を合成した。反応はモデル化合物と同様DMF中、酸

2) R. Kuhn, H. Trischmann, *Angew. Chem.* 75, 294 (1963); *Monatsh. Chem.*, 95, 457 (1964).

3) W. L. Hubbell, H. M. McConnell, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, 61, 12 (1968).

4) 例えば、D. Braun, R. J. Faust, *Angew. Chem.*, 78, 905 (1966) など。

5) Y. Kuru, H. Yoshida, M. Okawara, *Tetrahedron Letters*, 31, 3595 (1967).

6) M. Kinoshita, R. C. Schultz, *Makromol. Chem.*, 111, 137 (1968).

*⁴ 本研究の終了後、F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *J. Polymer Sci. B*, 6, 255 (1968) により

NH₂(p) とシジソシアネートの反応で不溶性のポリ尿素形フェルダジルを得たことが報告された。

表 5 フェルダシル化合物の IR スペクトル (KBr 法)

化合物	实测值 meq/g	计算值 ^{a)} meq/g
VI	2.60	2.85
VII	0.66	0.68
IX	1.01	0.91
X	0.60	0.71

a) 表3の推定構造式にもとづく.

化合物	ν_{NH}	ν_{CH_2}	$\nu_{\text{N}=\text{N}^+}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 核	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 核	$\nu_{\text{C}_{\text{arom}}-\text{N}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}_{\text{aliph}}-\text{N}}$	δ_{CH} 隣接 2 H	δ_{CH} 隣接 5 H
VI	—		(1670) ^{a)}	1590	1490	1385		1250	850	685
VII	—		(1700) ^{a)}	〃	〃	1390		1250	—	690
VIII	3400	{ 2925 2850	1660	〃	〃	1380		1245	850	690
IX	3400		1655	〃	1480	1380	{ 1235 990	1250	870	680
X	3350		1600	〃	1490	1370		—	850	690

a) 非常に弱い吸収. 単位 cm^{-1} .

を求めることができることを明らかにした⁵⁾。この方法を用いて(Ⅷ)～(X)の酸化還元滴定を行なった。その結果を表4に示す。

表中の計算値は先の表3に示した推定構造式に基づくものであるが、実測値と計算値の良い一致が見られる。なお、表4にはモデル化合物の滴定結果も併記した。

IR スペクトルはそれぞれ KBr 錠剤で測定した。特性吸収を一括して表 5 に示す。また、代表例として (Ⅵ), (Ⅶ) の IR スペクトルを図 1, 図 2 に示した。

図 1 (V) の IR スペクトル (KBr 法)

図 2 (X) の IR スペクトル (KBr 法)

(Ⅴ), (Ⅵ)はそれぞれ 1670, 1700 cm^{-1} に弱い吸収を示しているが、これは分子内あるいは分子間で一部電子移動が起こり、(7)式、(8)式に示すような構造をとるために生じた $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ による吸収と思われる。

(7) 式のように分子内で電子移動が起こり、キノイド型構造をとる例としてはチチバピン炭化水素⁷⁾の例が知られており、ま

た(8)式のように分子間での電子移動の例としては Kuhn⁸⁾の報告がある。さらにこのことは(VI), (VII)からハロゲンが検出されず、また ν_{NH} の吸収のないことから支持される。しかし、(VIII)~(X)の場合には、合成時に生成する塩構造が分子中に含まれ、モデル化合物の場合と異なり、除去が困難であり、IR スペクトルに明瞭に示されている(表5)。そして、このことは(VII)を6N 塩酸で処理すると((3)式にしたがって反応が進み) 3350 cm^{-1} に ν_{NH} の吸収が、また 1690 cm^{-1} に $\nu_{\text{N}=\text{N}^+}$ の吸収が現われることから支持される。

モデル化合物 (N), (V), (VI), および (VIII), (K), (X) のベンゼンあるいは DMF 溶液の ESR スペクトルを図 3~8 に示した。

(Ⅳ)は4個のN原子により分裂されたN[•]の9本の超微細構造が明瞭である。しかし(Ⅴ), (Ⅵ)では1本の鋭い吸収と数本のブロードな吸収となる。(7)式のように(Ⅴ)はキノイド構造をとり不對電子が分散する結果と考えられる。類似の構造のフェルダジル類について Kuhn ら⁸⁾も同じような現象を報告している。(Ⅵ)ではキノイド構造をとりえないが、分子間で電子移動が起こり((8)式)、塩構造の寄与がブロード化の原因と思われる。一方、(Ⅷ), (Ⅸ), (Ⅹ)では超微細構造がみられ、モデル化合物のように大きな不對電子の移動は認められない。生成物の構造はそれ自体が複雑で厳密な議論はできないが、不對電子が塩構造によ

図 3 (N) の ESR スペクトル
(ペンゼン中)

図 4 (V) の ESR スペクトル (DMF 中)

図 5 (VII) の ESR スペクトル (DMF 中)

図 6 (VIII) の ESR スペクトル (DMF 中)

7) E. Mülber, I. Müller-Rodloff, *Ann.*, 517, 134 (1935).

8) R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatsh. Chem.*, **97**, 525 (1966).

図 7 (K) の ESR スペクトル (DMF 中)

図 8 (X) の ESR スペクトル (DMF 中)

り不規則に隔てられていてキノイド構造もまた分子間の不対電子の交換も起こり難く、孤立したラジカルの寄与が強く現われたものと解釈される。

なお、各フェルダジルの ESR の分離定数 a_N (gauss) は (V) 5.28, (VI) 5.21, (VII) 5.21, (VIII) 5.77, (K) 6.30, (X) 5.21 となる。 $a_N = Q\rho_N$ (ρ_N : N 原子上の不対電子密度, Q : 定数) とすれば、オリゴマー (少なくとも (VIII), (K)) において不対電子密度の大きいことも上記の推定を支持する。

3 実 験

3・1 モデル化合物の合成

3・1・1 1,3,5,6-テトラフェニルフェルダジル (IV) 1,3,5-トリフェニルホルマザン 1.2 g (4 mmol) を DMF 40 ml に溶かし、酸化バリウム 5 g, 水酸化バリウム 8 水和物 1 g, ベンジルクロリド 5.1 g (40 mmol) を加え、24 時間かきまぜると溶液は深紅色から深緑色に変化する。無機物をろ別した後、ロ液にベンゼン、水を加え二層に分離させる。ベンゼン層を水でよく洗い、ボウ硝で乾燥する。乾燥後、ベンゼンを留去し、石油エーテルを加えると緑色の固体が得られる。収量 540 mg (ホルマザンに基づく収率, 34.7%) ベンゼン-メタノールから再結晶したものは mp 182~183°C である。

先の水層部に過塩素酸ナトリウム溶液を加えると白色沈殿を生ずる。収量 210 mg。エタノールより再結晶したものは mp 175~176°C である。元素分析値 C: 70.35%, H: 7.79%, N: 5.22%。この化合物の構造は未詳である。

他の条件のものもほぼ同様の方法により行なった。結果は表 1 のとおりである。

3・1・2 ビスフェルダジル (VI, VII) 1,4-ジヨードブタンは市販 1 級品を蒸留して用い、4,4'-ジクロルメチルジフェニルエーテルは文献記載⁹⁾の方法によりジフェニルエーテルから合成した。また *p*-キシリレンジブロミドも文献記載¹⁰⁾の方法を応用して *p*-キシレンから合成した。

1,4-ビス-[*N,N'*-ジフェニル-ホルマジル-(C)]-ベンゼン (V) は秋山ら¹¹⁾の方法を用いて合成した。すなわち、テレフタルアルデヒドビスフェニルヒドラゾン 13.5 g を、メタノール 60 ml, DMF 300 ml, ピリジン 30.8 g の混合溶媒に溶かし、0°C でア

ニリン塩酸塩と亜硝酸アミルとから調製した固体のジアゾニウム塩 19 g を徐々に加える。加え終わってからこの温度で一夜放置するとビスホルマザンが生成し、沈殿するからろ別し、メタノール、水でよく洗い、乾燥する。収量 9.4 g (収率 42.2%)。このものは mp 226~227°C を示した。トルエンより再結晶したが融点の移動は認められなかった。

1,4-ビス-[1,5,6-トリフェニル-フェルダジル-3-イル]-ベンゼン (VI) (V) の 0.51 g (0.97 mmol) とベンジルブロミド 0.37 g (2.2 mmol) を DMF 50 ml に溶かし、酸化バリウム 1 g, 水酸化バリウム 8 水和物 0.5 g を加え、2 時間かきまぜる。全体が緑色になった後、さらに 25 分間空気を吹き込み反応を完結させる。無機物をろ別し、DMF を減圧で留去する。濃縮残渣を 100 ml の水に加え、緑色粉末を得る。ベンゼンから再結晶して 0.18 g の濃緑色生成物を得た。mp 183~184°C。

元素分析 $C_{46}H_{36}N_8$ 計算値 C: 78.83%, H: 5.17%

実測値 C: 78.21%, H: 5.57%

(VII) の IR スペクトルを図 1 に示す。

1,4-ビス-[1,3,5-トリフェニル-フェルダジル-3-イル]-ベンゼン (VII) 1,3,5-トリフェニルホルマザン 0.58 g (1.93 mmol), *p*-キシリレンジブロミド 0.46 g (1.76 mmol) を DMF 50 ml に溶かし、酸化バリウム 1 g, 水酸化バリウム 8 水和物 0.5 g を加え室温でかきまぜると 10 分後に全体が緑色となる。さらに 50 分かきまぜ、一夜放置した後、無機物をろ別し、DMF を減圧で留去し、残留物を 200 ml の水にあげ、緑色生成物を得る。収量 0.5 g, ベンゼンから再結晶して mp 135°C のものを得る。

元素分析 $C_{46}H_{36}N_8$ 計算値 C: 78.83%, H: 5.17%

実測値 C: 76.51%, H: 5.58%

3・2 フェルダジオリゴマーの合成

オリゴマー (VIII) (V) の 0.85 g (1.1 mmol), 1,4-ジヨードブタン 3.0 g (9.7 mmol) を 30 ml の DMF に溶かし、酸化バリウム 3 g, 水酸化バリウム 8 水和物 0.5 g を加え、室温で約 3 時間かきまぜると全体が緑色になる。さらに 1 時間かきまぜ、無機物をろ別し、ロ液を濃縮する。DMF に再溶解し、水にあげて沈殿を得る。収量 0.5 g。

オリゴマー (IX) (V) の 0.99 g (1.9 mmol), 4,4'-ジクロルメチルジフェニルエーテル 0.8 g (3.1 mmol) を DMF 50 ml に溶かし、酸化バリウム 5 g, 水酸化バリウム 8 水和物 1 g を加えて空気を吹き込みながら 9 時間かきまぜる。さらに 1 時間かきまぜ、無機物をろ別した後、DMF-エーテル系で再沈殿精製する。収量 0.7 g。

オリゴマー (X) (V) の 0.99 g (1.9 mmol), *p*-キシリレンジブロミド 0.6 g (2.3 mmol) を DMF 50 ml に溶かし、酸化バリウム 5 g, 水酸化バリウム 8 水和物 1 g を加え、室温で 6 時間かきまぜる。一夜放置後、無機物をろ別し、DMF を減圧で留去する。DMF-エーテル系で再沈殿精製をする。収量 0.3 g。

3・3 フェルダジル化合物の酸化還元滴定

試料を精秤し、DMF に溶かした後、窒素雰囲気中で酢酸の DMF 溶液 (0.01 規定) で電位差滴定を行なった。次にその一例を示す。

試料 VIII 13.7 mg

滴定溶液 酢酸の DMF 溶液 (0.01 規定 $f=1.004$)

終点までに 0.90 ml を要したから試料 1 g 中のフェルダジル

9) 富田真雄, 高橋孝三, 薬誌, 73, 760 (1953).

10) "Organic. Syntheses", Coll. Vol. 4, 984 (1963).

11) 秋山明胤, 1964 年度東京工業大学修士論文.

当量は次のとおりである。

$$0.01 \times 1.004 \times \frac{0.90}{1000} \times \frac{1}{13.7 \times 10^{-3}} = 0.659 \text{ meq/g}$$

一方(3)式に示したようにラジカル2個で酸の1モルが消費されることから、(Ⅷ)が表3のような、 $n=1$ (分子量 1586.21, フェルダジル当量 1.5) 41% と、 $n=0$ (一方が塩構造で分子量 1011.52, フェルダジル当量 0.5) 59% の混合物から成り立つとすれば、その1g中のフェルダジル当量は

$$\frac{1}{1586.21} \times 0.41 \times 1.5 + \frac{1}{1011.52} \times 0.59 \times 0.5 = 0.680 \text{ meq/g}$$

となる。他のオリゴマーについても同様の計算を行ない、モデル化合物についての結果も併せて表4に示した。

IR スペクトルの測定は日立赤外分光光度計 EPI-S 2 型を用い、また ESR スペクトルの測定は日立電子スピン共鳴装置 MES-4001 型を用いた。

(昭和 43 年 5 月, 高分子学会第 17 回年次大会講演)

最後に本研究の元素分析を行なって頂いた東京工業大学資源化学研究所齊藤豊治氏に感謝します。また ESR スペクトルの測定に御便宜を給いました三共株式会社に御礼申し上げます。

アンモニアガス濃度測定用膜電極の基礎特性

(昭和 43 年 10 月 16 日 受理)

岡田 勝・松下 寛^{*1}

1 緒 言

著者ら¹⁾は、さきに高分子膜とガラス電極を組合せて炭酸ガスの分圧を連続的に測定し、その基礎特性を検討した。この方法は電解質さえ適当に選べば原理的に酸性または塩基性ガスの濃度測定に利用しうる可能性がある。本報ではアンモニアガス濃度の測定に利用した場合の電極の基礎特性を検討した。

2 測定原理

本研究に使用した電極の原理図を図 1(a) に示す。被検ガス中のアンモニアは高分子膜を透過して一定組成の電解質溶液中に溶け込み、被検ガス中のアンモニア濃度 (V_{NH_3}) と溶液中のアンモニア濃度 (C_{NH_3}) の間には一定の平衡関係を生じ、Henry の法則：

$$k = V_{\text{NH}_3} / C_{\text{NH}_3} \quad (1)$$

が成立する。一方、電解質に溶解したアンモニアガスは、 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ のように電離し、電離定数を K とすれば、

$$K = a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{NH}_3} \quad (2)$$

となる。ここで a は活量である。 $C_{\text{NH}_3} \approx a_{\text{NH}_3}$ とすると、(1)、(2) 式より、

$$\text{pH} = \log V_{\text{NH}_3} - \log [kK_{\text{w}} \cdot a_{\text{NH}_4^+} / K] \quad (3)$$

となる。ここで K_{w} は水の電離定数である。(3) 式より電解質溶液中に多量の NH_4^+ が存在すれば pH と $\log V_{\text{NH}_3}$ の間に直線関係が成立することがわかる。ガラス電極を用いて pH を測定するときは電位差は

$$E = E_0 + (2.303 RT / F) \text{pH} \quad (4)$$

で与えられるから (3)、(4) 式より

図 1 (a) 膜電極の原理図

図 1 (b) 電極構造

A: pH 応答性ガラス電極
B: 電解質溶液
C: 高分子膜
D: ガス
1: アクリル樹脂製ボディー、2: ガラス電極、
3: 固定リング、4: 高分子膜、5: セロファン紙、
6: pH 応答性ガラス膜、7: 電解質溶液、
8: 塩橋 (3.3N 甘汞電極へ)、9: リード線

$$E = \left\{ E_0 - \frac{2.303 RT}{F} \log \left[\frac{kK_{\text{w}} a_{\text{NH}_4^+}}{K} \right] \right\} + \frac{2.303 RT}{F} \log V_{\text{NH}_3} \quad (5)$$

となる。すなわち、この種の電極では被検ガス中のアンモニアガス濃度の対数に比例した出力電位差が得られることになる。

3 実験結果と考察

3.1 高分子膜の材質

使用した電極の構造を図 1(b) に示す。高分子膜と pH 応答性ガラス膜との間の電解質溶液の厚みを一定にするために、前報¹⁾と同様に電解質溶液を含浸させた厚み 0.02 mm のセロファン紙を挿入した。セロファン紙の応答速度への影響は高分子膜に比し無視しうる程度であった。ガラス電極支持管 (1) とアクリル樹脂製ボディー (2) の間には間隙があり、電解質溶液はこの間隙を通してセロファン紙 (5) に通じている。また、膜電極の部分は pH 応答性ガラス膜 (6) にセロファン紙 (5) を、その上に高分子膜 (4) を均一に密着して、それぞれガラス電極支持

^{*1} Masaru OKADA, Hiroshi MATSUSITA 中部工業大学工業化学科：愛知県春日井市松本町。

1) 松下 寛, 遠藤治郎, 弘中博二, 丸山 博, 上西健二, 昭和 38 年第 6 回自動制御連合講演会要旨集, No. 410, p. 341.