HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石灰窒素誘導體に關する研究
Author(s)	大塚, 博; 高田, 善男
Citation	北海道大學工學部彙報, 5, 230-255
Issue Date	1951-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40470
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_230-255.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

石灰窒素誘導體に關する研究

大塚　博
高田善男
(昭和25年10月31日)

Studies on Calcium Cyanamide Derivatives.

By Hiroshi Ohtsuka
Yoshio Takada

I. Preparation of Dicyandiamide from Calcium Cyanamide.

Dicyandiamide was produced by two methods. The one method was called "Indirect method" and the other "Direct method". The latter, modified by the authors, gave better results.

(1) Indirect Method.

Calcium cyanamide is extracted with warm water and the residue is filtered off. The extract is neutralized with sulfuric acid and, at the same time, cyanamide in the solution is polymerized to dicyandiamide by the action of sulfuric acid. After separating calcium sulfate precipitate, the solution is concentrated by careful evaporation to crystallize out dicyandiamide. Calcium sulfate being slightly soluble in water, the dicyandiamide thus produced accompanies small amount of calcium sulfate as an impurity. One example of reaction conditions is shown below:

Calcium cyanamide	100 g	Polymerization temperature	70°C
Extraction water	500 g	Polymerization time	150 min
Extraction temperature	45°C		
Extraction time	50 min		
Yield of dicyandiamide	62.7% (based on N_2-content of calcium cyanamide)		

$$Ca\,CN_2 + H_2\,SO_4 \rightarrow Ca\,SO_4 + H_2\,CN_2$$

$$2H_2\,CN_2 \xrightarrow{(H_2SO_4)} (H_2\,CN_2)_2$$

(2) Direct Method. (Modified by the authors)

Calcium cyanamide is extracted with saturate solution of dicyandiamide. And the solution is gradually neutralized by means of carbon dioxide gas bubling to pH 8.8. Then, cyanamide in the solution is polymerized by heating. After the polymerization is complete, pH of the solution is adjusted to 7 again by carbon dioxide blowing. The solution is filtered hot to separate residue. Dicyandiamide crystallizes out of the

filtrate on cooling. In this operation, concentration of the filtrate is not required to obtain the product. One example of experimental data is shown below:

Calcium cyanamide	100 g	Neutralization temperature	40—50°C
Saturate soltion of dicyandiamide	500 g	Neutralization time	180—240 min
Extraction temperature	45°C	Polymerization temperature	70°C
Extraciton time	50 min	Polymerization time	90—105 min
Yield of dicyandiamide	over 80%		
Melting point of dicyandiamide	205°C		

$$Ca\,CN_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca\,CO_3 + H_2\,CN_2$$
$$2H_2\,CN_2 \rightarrow (H_2\,CN_2)_2$$

II. Preparation of Guanidine Nitrate from Dicyandiamide.

When the mixture of dicyandiamide and ammonium nitrate is heated over 150°C, guanidine nitrate is obtained. We adopted two methods of preparation, method A and B. Method A always gave better results probably due to minimizing the amount of dicyandiamide consumed by side reactions.

(1) Method A.

The mixture of 30 g of ammonium nitrate and 6 g of dicyandiamide is heated to molten state. The temperature of the molten mass is maintained at 180±5°C, and 8 g of dicyandiamide is added in small portions to this mixture. The time required for the addition is 30—40 minutes, The mass, after cooling, is dissolved in small amount of water. From the saturate solution of guanidine nitrate, guanidine nitrate crystal is recovered by usual method. Yield 90.2%.

(2) Method B.

The mixture of 44 g of ammonium nitrate and 20 g of dicyandiamide is heated at 60°C for 3 hours. The product is obtained from the molten mass by the same way as described in Method A. Yield 75—80%.

$$NH_2\,C(NH)\,NHCN + NH_4\,NO_3 \rightarrow NH_2\,C(NH)\,NHC(NH)\,NH_2 \cdot HNO_3$$
$$NH_2\,C(NH)\,NHC(NH)\,HN_2 \cdot NHO_3 \rightarrow 2NH_2\,C(NH)\,NH_2 \cdot HNO_3$$

III. Preparation of Nitroguanidine from Guanidine Nitrate.

Nitroguanidine is prepared by dehydration of guanidine nitrate. The dehydrating agent is concentrated sulfuric acid. In usual method, finely powdered guanidine is added to concentrated sulfuric acid cooled with ice. In the modified method, proposed by the authors, concentrated sulfuric acid is dropped into the vessel containing guanidine nitrate. By so doing, we need no ice-cooling of sulfuric acid and no recrystallizing and fine pulverizing of guanidine nitrate. Moreover, we can reduce the time required for the production.

(1) Usual Method.

To 120 cc of concentrated sulfuric acid (sp. gr. 1.84) cooled at 0—5°C 15 g of finely powdered pure guanidine nitrate is added in small portions. After standing for 6

hours, the solution is poured into ice water. Raw nitroguanidine crystallizes out. This raw product is filtered and recrystallized from hot water. Yield 92%.

(2) Modified Method. (Proposed by the authors)

Fifty cc of concentrated sulfuric acid is added dropwise into the vessel containing 50 g of roughly crushed guanidine nitrate. The reaction temperature is maintained in the range of 20—40°C by cooling the vessel with water. The time required for the reaction is 30—40 min. and at the end of the reaction clear solution is obtained. The solution is poured into ice water to separate raw nitroguanidine.

Nitroguanidine crystallizes from hot water in fine white needles, which melts at 228—230°C under decomposition. Yield 96%.

The molten product mass (described in II.), which contains ca. 67% of guanidine nitrate, can be used as starting material without further purification. But, in this case, yield of nitroguanidine is ca. 90%.

$$NH_2\,C(NH)\,NH_2 \cdot HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} NH_2\,C(NH)\,NHNO_2 + H_2O$$

IV. Preparation of Aminoguanidine from Nitroguanidine.

Nitroguanidine was reduced to aminoguanidine with zinc powder and acetic acid. Based on the results of numerous preliminary experiments, we adopted the following procedure, which gave the highest yield ever reported in the literature.

The mixture of 21 g of nitroguanidine and 75 g of zinc powder, both finely powdered, is well mixed with 50 cc of water to paste. This paste is added in small portions to 27 cc of 1 : 1 acetic acid under stirring. The time required for the addition is 150—170 min., and the reaction temperature is kept below 20°C during the addition. The reaction mass, after standing for 4 hours, is filtered to separate inorganic residue. Aminoguanidine carbonate is precipitated in this filtrate by addition of ammonium chloride and sodium bicarbonate. The raw carbonate is washed with 5% ammonium chloride solution, then with water and finally with 95% ether. Aminoguanidine carbonate thus purified melts at 172°C under decomposition. Yield 70%. Some properties, for example, its fineness, seems to have great influence on yield of the product.

(Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

目　　次

I 緒　言 …… 234
II ヂシアンヂアミドの製造 …… 234
1. 概　説 …… 234
2. 實驗結果 …… 235
(1) 原　料 …… 235
(2) 抽出時間と抽出溫度の決定 …… 235
(3) 重合溫度の決定 …… 236
(4) 重合時間の決定 …… 237

(5) 中和時間の決定…… 238
(6) 抽出殘渣中の窒素の定量…… 238
(7) 洗滌水による抽出の試み…… 239
(8) ヂシアンヂアミド飽和溶液を以て抽出を行い，抽出液を濃縮せずに結晶を得る方法に就て…… 239
(9) 結　論…… 241
(10) 附錄　ヂシアンヂアミドの分析…… 242
Ⅲ 硝酸グアニヂンの製造…… 243
1. 概　說…… 243
2. 實驗結果…… 243
(1) 原　料…… 243
(2) 混合熔融法…… 244
(3) 瞬間反應法…… 244
(i) 反應溫度の決定…… 244
(ii) 硝酸アンモニアに對するヂシアンヂアミドの最初の混和量の決定…… 245
(iii) 硝酸アンモニアに對する全ヂシアンヂアミドの反應量の決定… 246
(iv) 反應凝固物をグアニヂン飽和液で抽出し濾液を濃縮せずに冷却のみによつてグアニヂンの結晶を得る試み…… 246
(v) 硝酸グアニヂンの精製…… 247
(vi) 硝酸グアニヂンの分析法…… 247
3. 結　論…… 248
Ⅳ ニトログアニヂンの製造…… 248
1. 概　說…… 248
2. 實驗結果…… 248
(1) 硫酸使用量の決定（從來の方法に就て）…… 248
(2) 硫酸中に發煙硫酸を添加する試み…… 249
(3) 著者等の改良法…… 249
(4) 未精製硝酸グアニヂンによるニトログアニヂンの製造(改良法)…… 250
3. 結　論…… 250
Ⅴ アミノグアニヂンの製造…… 251
1. 概　說…… 251
(1) 金屬亞鉛末と氷醋酸による還元…… 251
(2) 觸媒を用い高壓水素還元に依る法…… 251
(3) 電氣分解による還元方法…… 251
2. 實驗結果…… 251
(1) 亞鉛末と氷醋酸の使用量の決定…… 251
(2) 亞鉛末の表面に銅を附着したものによる還元の試み…… 252
(3) 反應成分添加時間の影響…… 252
(4) 亞鉛末の種類…… 253
(5) 自然放置時間の影響…… 253
(6) アミノグアニヂンの精製…… 253
3. 結　論…… 254

Ⅰ 緒　　言

我が國に於ける石灰窒素工業は，從來肥料工業として發達し來つたが，最近石灰窒素の基本體であるシアナミドを原料とする合成化學工業が盛んとなり，醫藥品，合成樹脂，其の他多くの工業原料が生産される様になつた。

當研究室に於ては石灰窒素よりヂシアンヂアミドを製造し，更に之れより硝酸グアニヂン，ニトログアニヂン及びアミノグアニヂンを誘導する工業的製造法を檢討し，從來の製造工程に種々の改良を試みた。其の結果操作の簡易化，製品收率の向上等に役立つ様な實驗事實が多く得られたので，之れを此處に發表して關係技術者の參考に資する次第である。

Ⅱ ヂシアンヂアミドの製造

1. 概　　說

石灰窒素よりヂシアンヂアミドを製造する原理は石灰窒素を水で抽出し，抽出液中のシアナミドをヂシアンヂアミドに重合せしめるのであるが，製造方法としては石灰窒素の抽出，抽出液の中和，シアナミドの重合等の操作を同一容器内で行い，最後に殘渣を濾別して濾液の濃縮により製品の結晶を析出せしめる方法と，石灰窒素の抽出液を直ちに殘渣と分離し，濾液に就て中和と重合とを別の容器で行う方法とに大別出來る。前者を直接法，後者を間接法と呼んでいる。

直接法[1]-[4]

石灰窒素に一定量の水を加へ攪拌しながら一定溫度に一定時間加熱して抽出を完了させ，その溫度に於て炭酸ガスを通じて液の pH を 8.8 位に調整する。次いで溫度を重合溫度 (70°C 位) 迄上昇させて一定時間攪拌をつゞけ重合を完了させる。反應終了後液溫を 60°C 以下にして再び炭酸ガスを通じて液の pH を 8.2 に下げ，熱い中に濾別して，殘渣を熱水で洗滌する。濾液，洗液を集めて濃縮すればヂシアンヂアミドの結晶が析出する。

$$\begin{cases} CaCN_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2CN_2 \\ NH=C=NH + H_2N \cdot CN \rightarrow NH_2C=NHNHCN \end{cases}$$

間接法[6]

直接法と同樣にして抽出を完了し，抽出液を殘渣と分離して，濾液に炭酸ガスを通じて pH[5] を 8.8 に調整，溫度を重合溫度に上げて攪拌しながら重合を完了させる。次いで直接法と同樣に pH を 8.2 に下げて，析出した炭酸カルシウムを濾別し，濾液を濃縮してヂシアンヂアミドの結晶を得る。

$$\begin{cases} CaCN_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCN_2)_2 + Ca(OH)_2 \\ Ca(HCN_2)_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_2C=NHNHCN + CaCO_3 \end{cases}$$

直接法[7]に屬すべきもので，石灰窒素を水と共に煮沸し，抽出液を殘渣と分離後濃縮して

結晶を得る方法があるが，豫備實驗の結果，此の方法は收率が悪く（53～55%），煮沸によつてシアナミドがメラミン，アンメリド等に變化する爲，是等の混入により製品の純度が低下する等の欠點があるので，本實驗には採用しなかつた。

2. 實驗結果

(1) 原　料

製造原料である石灰窒素は昭和電工株式會社旭川工場製のものを使用した。本品の窒素含有率は16.9%，シアナミド態窒素は12.5%であつた。此のものを35メツシユの篩にかけて夾雜物を取除き，密閉器中に貯へて試料とした。

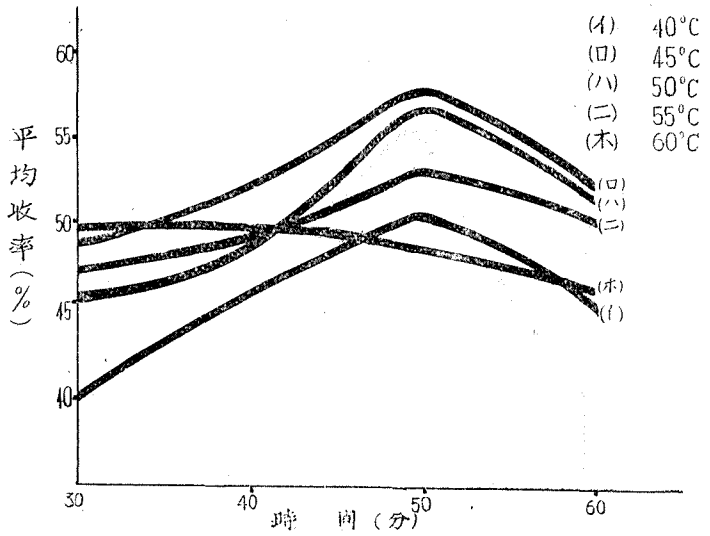
(2) 抽出時間と抽出溫度の決定

之れは直接法，間接法に共通の問題である。試料石灰窒素 100g に對し抽出水 500g を使用して，抽出時間と抽出溫度の影響を觀察した。製造方法としては間接法を用い，抽出液の重合溫度 75°±2°C，重合時間 2 時間，中和時間 2 時間とし，中和には炭酸ガスの代りに硫酸を用いた。

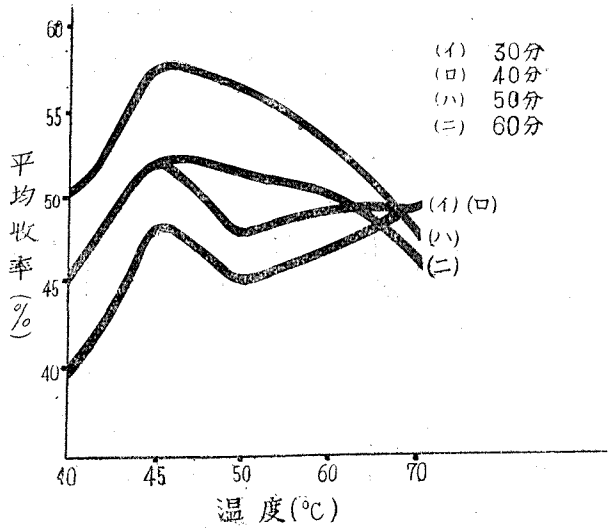
第 1 表　抽出時間と抽出溫度の影響

抽出溫度＼抽出時間	30　分	40　分	50　分	60　分
40°C	39.6%	45.3%	50.5%	45.3%
45°C	48.2	52.0	57.5	52.0
50°C	45.2	48.2	56.5	51.3
55°C	47.0	49.0	53.0	50.0
60°C	49.5	49.5	48.4	46.2

（%はヂシアンヂアミドの平均收率を示す）



第 1 圖　抽出時間と收率との關係

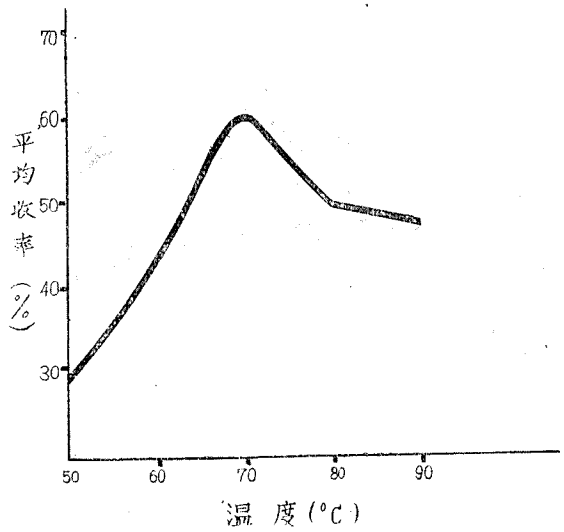


第 2 圖 抽出溫度と收率との關係

實驗結果を總括すれば第1表の如くで，之れを第1圖，第2圖に示せば明らかである如く全窒素に對しヂシアンヂアミドとして固定された%は 45°C に於て50分，50°C に於て 50 分が良く，抽出溫度は抽出時間50分として 45°～50°C がよいが，後述する如く，炭酸ガスで中和する時は，溫度が高いと中和に時間を要する故なるべく 45°±1°C の範圍内で抽出を行う事が望ましい。

(3) 重合溫度の決定

之れも直接法，間接法に共通な問題である。(2)に述べたと同樣な方法で抽出時間50分，抽出溫度 45°～50°C，重合時間 2 時間，中和時間 2 時間として重合溫度を種々に變じてみた。其の結果は下揭の表及び第 3 圖に示す如くで，重合最適溫度は 70°C であると認められる。



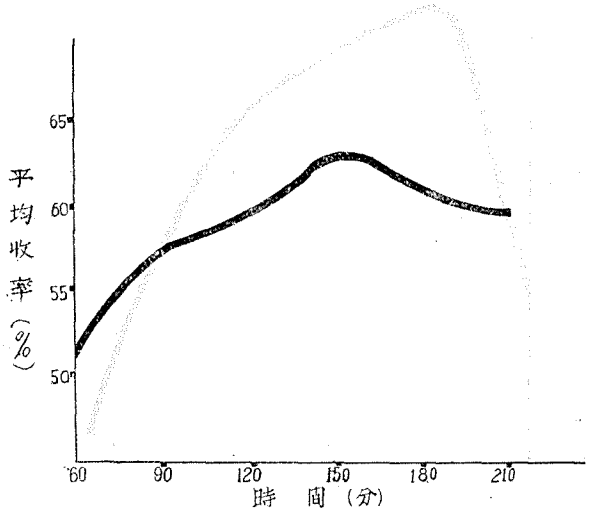
第 3 圖 重合溫度と收率との關係

重合溫度 (℃)	50	60	70	80	90
平均收率 (%)	29.6	43.5	59.3	49.3	46.5

(4) 重合時間の決定

直接法に於ても，間接法に於ても重合時間の多少は收率に影響する。間接法の場合は(2)，(3)と同樣の條件で重合時間のみを變じてその影響を檢した。其の結果を下揭の表及び第4圖に示す。

重合時間 (分)	60	90	120	150	180	210
平均收率 (%)	51.3	57.2	59.3	67.7	60.5	59.2

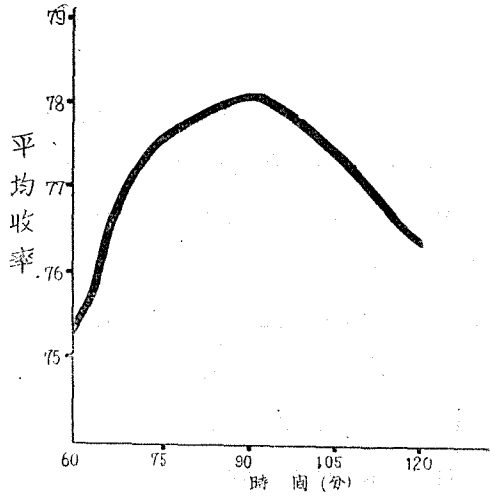


第 4 圖　重合時間と收率との關係 (間接法)

直接法の場合は中和時間を 150 分 ((5) 參照) とし，重合溫度は同じく 70°C として重合時間の影響を觀察した。下揭の表及び第5圖が其の結果である。

重合時間 (分)	60	75	90	105	120
平均收率 (%)	75.3	77.5	78.0	77.3	76.3

實驗結果によつて明らかな如く，直接法の方が間接法に比して最適重合時間が遙かに短かいにも不拘，製品の收率が良好である。故に一般には直接法を採用した方が有利に操業出來るものと結論し得る。

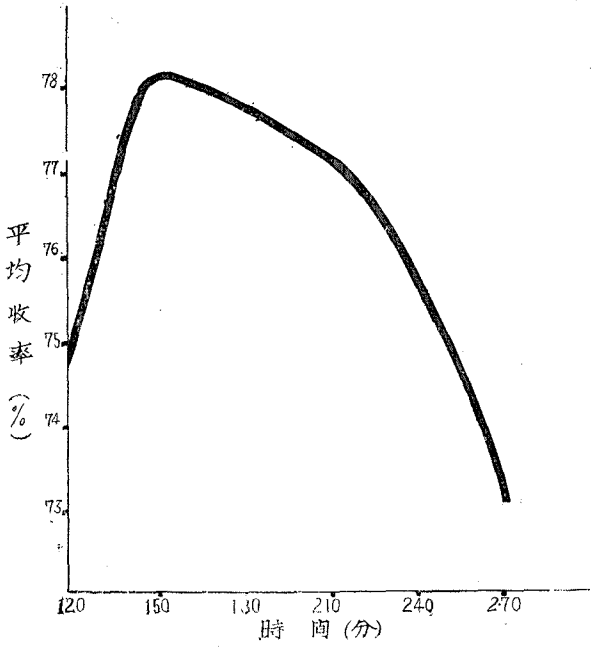


第 5 圖　重合時間と收率との關係 (直接法)

（5） 中和時間の決定

炭酸ガスを使用して直接法で行う場合に中和時間が多少收率に影響する。實驗は間接法で述べた様に抽出時間を50分，抽出溫度45°C，中和溫度40°～45°C，重合溫度70°C，重合時間90分とする。實驗結果を下揭の表及び第6圖に示す。

中和時間(分)	120	150	180	210	240	270
平均收率(%)	74.8	78.0	77.6	77.0	75.5	73.0



第 6 圖 中和時間と收率との關係

中和時間が短い場合に收率が若干低下するのは，抽出が中和時間中にも一部行はれる爲抽出を完成させる爲に或程度以上の時間を必要とする事を意味している。中和を行う場合に溫度を高めると，Bunsen 吸收係數が45°C：0.479,50°C：0.436，60°C：0.359なる數字を示す事によつても明らかな如く，次第に炭酸ガスの吸收が惡くなり，中和時間が長く，炭酸ガスの量が不經濟となる故抽出溫度より低めの溫度で炭酸ガスを吸收させ水酸化カルシウムを炭酸カルシウムとして沈澱させるのが有利である。

（6） 抽出殘渣中の窒素の定量

石灰窒素を抽出し洗滌した後，未だ抽出されずに殘つている窒素の量を檢する爲に，間接法の抽出條件の最高のものゝ濾過物に就てケールダール法に依つて窒素の定量を行つた。

一次殘渣*自然乾燥（空氣中）
平均窒素量1.24%　濾過物の重量85～90g
二次殘渣**自然乾燥（空氣中）
平均窒素量0.49%　濾過物の重量35～38g

一次殘渣をデシケーター中で乾燥したもの
平均窒素量 1.52 %

これ等の窒素はこの%から見ると不溶解性の窒素であり，シアナミド態の窒素は殆んど完全に抽出され，重合せられている故洗滌する場合に殆んど無くなり，上記の様な結果を示した。又抽出時及び中和時にアンモニアの發生をみた故窒素分の若干の損失は免がれない。その外シアナミドのメラミン，尿素等への移行を防止する爲にはなるべく低溫で，且つ短時間に抽出を行う様にしなければならない。

（7）洗滌水による抽出の試み

一次の殘渣*を洗滌した水で抽出を行つた場合は次の様である。

冷水抽出	60.5%
溫水抽出	61.1%（%はヂシアンヂアミドの平均收率を示す）
◎一次殘渣洗滌水抽出	65.6%

二次の洗滌水を抽出に用いた場合は次の結果を得た。

冷水抽出	59.3%
溫水抽出	58.6%
◎二次殘渣洗滌水抽出	59.3%

これ等の結果より一次の洗滌水を抽出に用いた場合，收率は約6%近くの增收が認められた。これよりヂシアンヂアミドの飽和溶液を用いて抽出を行い中和，重合を行つて，過飽和狀態にして溶液を濃縮する事なく冷却のみで結晶を析出せしめる事の可能性が推測されるので次に此の實驗を試みた。尙二次の洗滌水では全然收率には影響がない。尙，同時に示した實驗結果より，抽出を冷水で行つても 40°～50°C の溫水で行つても殆んど收率に差異がない事が知られる。

（8）ヂシアンヂアミド飽和溶液を以て抽出を行い，抽出液を濃縮せずに結晶を得る方法に就て

上述の實驗に基いて，直接法の最適條件を定め，飽和溶液抽出の實驗を行つた。即ち石灰窒素 700g，ヂシアンヂアミド飽和溶液 3500cc を 45°C で 50 分充分に攪拌しつゝ抽出操作を行

* 一次殘渣：石灰窒素を水で抽出し，抽出液を濾別した殘渣。

** 二次殘渣：抽出液を中和した時に生ずる硫酸カルシウム若くは炭酸カルシウムの沈澱（此の實驗の時は硫酸カルシウム）

い，引續き炭酸ガスを150～210分通じる。炭酸ガスを通す場合にpHは8.8に止め，重合を行う様にしなければならぬ。重合時間は75～105分，重合溫度70°Cで重合を行い，終つてから炭酸ガスでpHを8.3位に中和し，濾過し殘渣を熱湯で洗滌し洗液を加へ，兩者の合計が3500ccになる迄洗滌を續ける。此の溶液は過飽和狀態であるから，冷後直ちに結晶が析出して來る。常溫に於て析出する結晶を濾別し，濾液は次回の抽出に用いる。

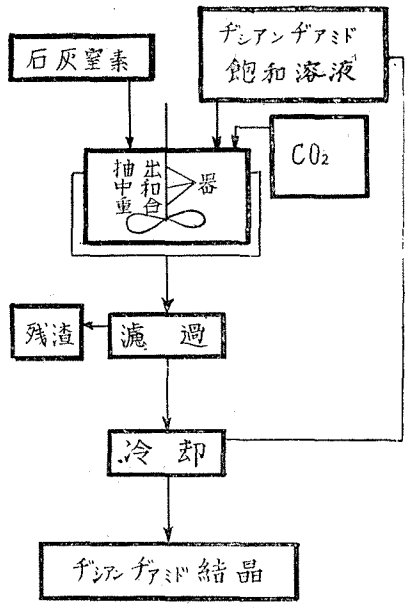
45回の連續實驗を行つた結果を第2表に示す。

第 2 表　飽和溶液抽出直接法によるヂシアンヂアミドの製造

	抽出		中和		重合		中和		pH	ヂシアンヂアミド		備考
No.	時間	溫度°C	時間	溫度°C	時間	溫度°C	時間	溫度°C		g	%	
1	50分	44	200分	42	75分	70	15分	60～42	8.8			
2	〃	45	170	40	〃	〃	〃	〃	〃	96	54	
3	〃	44	200	〃	〃	〃	〃	〃	〃	110	61.9	
4	〃	〃	150	43	〃	〃	〃	〃	〃	117	65.8	
5	〃	〃	175	40	〃	〃	23	〃	〃	138	77.5	溶液稍黄色を呈す
6	〃	46	180	〃	95	〃	〃	〃	〃	132	74.3	
7	〃	45	190	41	105	〃	22	〃	〃	152	85.6	
8	〃	〃	210	40	〃	〃	20	〃	〃	167	94.0	
9	〃	〃	195	〃	〃	〃	〃	〃	〃	150	84.4	
10	〃	〃	195	〃	90	〃	〃	〃	〃	152	85.6	
11	〃	〃	150	43	〃	〃	17	〃	〃	130	73.3	
12	〃	〃	220	〃	〃	〃	〃	〃	〃	146	82.3	
13	〃	46	185	40	105	〃	〃	〃	〃	130	73.3	
14	〃	〃	210	〃	〃	〃	〃	〃	〃	139	77.8	
15	〃	〃	210	〃	〃	〃	15	〃	〃	134	75.1	
16	〃	〃	220	〃	〃	〃	〃	〃	〃	136	76.4	
17	〃	45	250	〃	83	〃	〃	〃	〃	125	70.4	
18	〃	〃	185	〃	〃	〃	13	〃	〃	158	88.8	
19	〃	〃	205	〃	90	〃	〃	〃	〃	132	74.2	
20	〃	〃	222	〃	〃	〃	17	〃	〃	133	74.7	
21	〃	〃	210	41	〃	〃	23	〃	〃	128	72.0	
22	〃	〃	160	〃	105	〃	〃	〃	〃	145	81.5	
23	〃	〃	155	〃	〃	〃	〃	〃	〃	142	79.9	
24	〃	〃	215	42	90	〃	22	〃	〃	125	70.3	
25	〃	〃	245	〃	100	〃	〃	〃	〃	120	67.5	
26	〃	〃	220	44	85	〃	〃	〃	〃	159	89.4	
27	〃	〃	230	〃	80	〃	14	〃	〃	127	71.4	
28	〃	46	200	〃	105	〃	〃	〃	〃	123	69.2	
29	〃	〃	240	〃	〃	〃	21	〃	〃	145	81.5	
30	〃	〃	215	42	90	〃	〃	〃	〃	122	68.6	
31	〃	45	210	〃	75	〃	〃	〃	〃	163	91.5	

No.	抽出 時間	抽出 溫度°C	中和 時間	中和 溫度°C	重合 時間	重合 溫度°C	中和 時間	中和 溫度°C	pH	ヂシアンヂアミド g	ヂシアンヂアミド %	備考
32	50分	45	235分	42	60分	70	21分	60～42	8.8	120	67.5	
33	〃	〃	200	〃	83	〃	〃	〃	〃	124	69.8	
34	〃	〃	160	〃	60	〃	〃	〃	〃	165	93.0	
35	〃	〃	170	〃	90	〃	25	〃	〃	122	68.7	
36	〃	47	175	45	〃	〃	18	〃	〃	120	67.4	
37	〃	〃	220	40	75	〃	21	〃	〃	135	76.0	
38	〃	〃	195	42	105	〃	〃	〃	〃	128	72.2	
39	〃	〃	220	〃	90	〃	〃	〃	〃	133	75.0	
40	〃	45	195	〃	〃	〃	19	〃	〃	121	68.0	
41	〃	〃	220	〃	〃	〃	〃	〃	〃	144	80.8	
42	〃	〃	200	41	75	〃	〃	〃	〃	128	72.1	
43	〃	〃	〃	〃	60	〃	26	〃	〃	136	76.5	
44	〃	〃	230	46	120	〃	15	〃	〃	131	73.6	
45	〃	〃	220	45	90	〃	13	〃	〃	140	78.8	

平均率收　74%



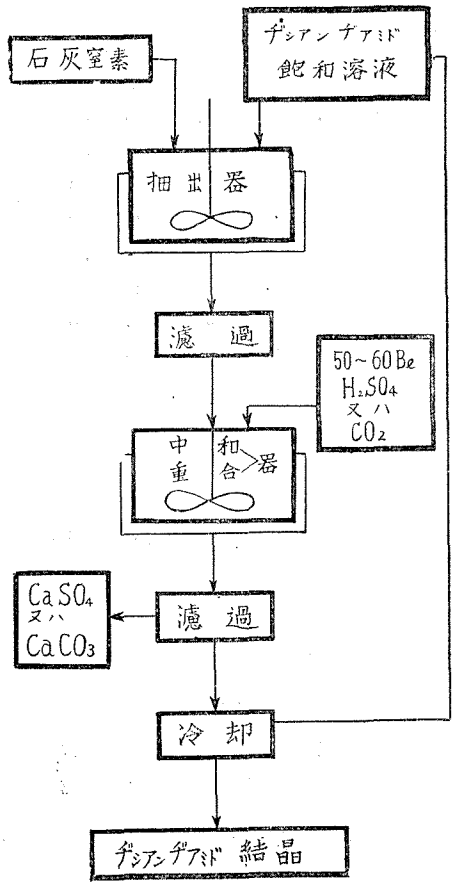
第 7 圖　直接法の製造工程

飽和溶液抽出を45回繰返したが，濾液は數回實驗後黄色に變色して其の後著しい變化はなかつた。又，製品ヂシアンヂアミドの結晶は各回を通じ純白針狀の美麗なもので，融點は常に205°Cを示した。毎回の洗滌用熱水の量は400～500 ccであつた。

(9) 結　論

石灰窒素よりヂシアンヂアミドを製造する方法の諸條件を直接法並びに間接法に就て充分に檢討して見た。

一般に直接法の方が間接法よりも操作が簡單で收率も良好であると結論し得る。但し，直接法の場合は副產物である沈降性炭酸カルシウムを回收する事は困難である。直接法，間接法何れを採用するとしても抽出にヂシアンヂアミドの飽



第 8 圖 間接法の製造工程

和溶液を循環使用する事が有利である。抽出液の中和には炭酸ガスを用いる場合と硫酸を用いる場合とあるが，炭酸カルシウムと硫酸カルシウムの水に對する溶解度を考へても炭酸ガスの方が推奨されるのは當然である。

直接法による最適製造條件は(8)に詳述してある。直接法，間接法の製造工程を系統的に圖示すれば第7圖，第8圖の如くなるであろう。

(10) 附錄 ヂシアンヂアミドの分析[8]

ヂシアンヂアミドの分析にはニツケルグアニル法が用いられる。

指示藥

(i) ニツケルグアニル尿素で飽和せる2%アンモニア溶液

(ii) 100gのマンニツトを溶液(i)にとかして1000ccにしたもの

(iii) 硝酸ニツケル40g，硝酸アムモニア20gとを100ccの溶液(i)に溶解したもの

(iv) 20%苛性ソーダ溶液

(v) 稀アンモニア水 (5cc濃アンモニア/l)

0.1gの試料をN/4硝酸20ccで處理し，硝酸の臭の無くなる迄2時間～2時間半湯煎上で乾燥させる。蒸發殘渣を約40ccの溶液(ii)，約3ccの溶液(iii)に溶かす。其の溶液中に黃綠色が呈する迄溶液(iv)を滴下する。若しヂシアンヂアミドが存在しない時には溶液は綠色に變るが，大量に存在すれば必ず黃綠色に變る。普通此の爲には2～4ccの苛性ソーダ溶液(iv)が必

要である。その溶液はアンモニアの損失を防ぐ爲に密閉しなくてはならぬ。アンモニアの損失は溶液を飽和するに用いたニツケルグアニル尿素は勿論，水酸化ニツケルの部分沈澱を起すからである。沈澱容器としては大きい廣い形の硝子栓の秤量壜を用いると便利である。その溶液は一晩放置される。苛性ソーダが過剰であればある程完全な沈澱を得る爲の時間が必要である。綠色をもつべきその溶液は秤量したグーチ坩堝で濾過せられ，約100ccの溶液(v)で洗滌される。グーチ坩堝は約125°Cで1時間乾燥する。此の操作により結晶水が除かれる。そして沈澱は $Ni(C_2H_4N_5O)_2$ として秤量される。ヂシアンヂアミドの轉換係數は0.645である。

上述は次の樣な反應式を示す。此の分析法はヂシアンヂアミドをグアニル尿素に加水分解し，アルカリ溶液中で硝酸ニツケルによつてグアニル尿素をニツケル鹽として沈澱せしめるもので次の反應式で示される。

$$NH_2\cdot C(NH)NH\cdot CN+HOH+HNO_3\rightarrow NH_2C(NH)\cdot NH\cdot CONH_2\cdot HNO_3$$

$$2C_2H_6N_4O\cdot HNO_3+Ni(NO_3)_2+4NaOH\rightarrow Ni(C_2H_5N_4O)_2\cdot 2H_2O+4NaNO_3+2H_2O$$

III　硝酸グアニヂンの製造

1. 概　說

硝酸グアニヂンの製造法としては，石灰窒素と硝酸アンモニアとを直接反應させる直接法と，石灰窒素より誘導したヂシアンヂアミドと硝酸アンモニアとを反應させる間接法とがある。

直接法[(9)-(11)(24)]は石灰窒素と硝酸アンモニアとの混合物を長時間加熱して次の反應に依り硝酸グアニヂンを生成せしめるものであるが，豫備試驗の結果製品の純度も收率も不良であるので此の方法は本實驗に採用しなかつた。

$$\begin{cases} CaCN_2+2NH_4NO_3\rightarrow H_2NCN+Ca(NO_3)_2+2NH_3 \\ H_2NCN+NH_4NO_3\rightarrow C(NH)(NH_2)_2HNO_3 \end{cases}$$

間接法[(12)-(23)]にはヂシアンヂアミドと硝酸アンモニアを始めから混合して，之れを加熱熔融せしめて反應を完結する所謂混合熔融法と，硝酸アンモニアに少量のヂシアンヂアミドを加へて熔融し，ヂシアンヂアミドの殘量を一定溫度で少量宛熔融物に添加してゆく所謂瞬間反應法とがある。反應經過は何れも次の反應式による。

$$\begin{cases} NH_2C(NH)NHCN+NH_4NO_3\rightarrow NH_2C(NH)NHC(NH)NH_2\cdot HNO_3 \\ NH_2C(NH)NHC(NH)NH_2\cdot HNO_3+NH_4NO_3 \\ \qquad\qquad\rightarrow 2NH_2C(NH)NH_2\cdot HNO_3 \end{cases}$$

2. 實驗結果

(1) 原　料

原料ヂシアンヂアミドは當研究室で調製した融點205°Cの純品を使用した。硝酸アンモニアは市販品を用いたが後述する如く此の純度は製品の純度に非常に影響するので，化學用最純

品を使用する事が望ましい。

（2） 混合熔融法

ヂシアンヂアミド 20g，乾燥した硝酸アンモニア 44g を乳鉢で良く粉砕混和し 500cc のフラスコに入れ油浴上で加熱し，約30分間に 120°～130°C の溫度に到らしめ，これより 170°C に溫度を上げ約3時間加熱，内容物が熔融して次いで凝固する迄に約1時間半を要し反應が終る。

凝固物は 200cc の水を 4 ～ 5 回に分けて加へて溶解し，不溶解物を濾別した後濾液を重湯煎上で濃縮，結晶化する。收量は平均 50g，理論量の86%で再結晶すると70～75%の收率となる。

此の方法はあまり收率が良くなく，且つ不純物の生成が多い。これは急激な反應が一時に起り反應溫度が 200°C 以上になるのを防止し得ないので，ヂシアンヂアミドはメラミンに變化するのみならず，反應時間が長い爲に更に不純物の生成する機會を與へる爲であると考へられる。

（3） 瞬間反應法

此れに二つの方法がある。第一法は次の如くである。

乾燥した硝酸アンモニア 30g を磁性ビーカーに入れ油浴で加熱する。硝酸アンモニアの融點は 168°C であるから 170°～175°C では完全に熔融し，熔融物を 180° ～ 185°C の一定溫度に保つてヂシアンヂアミド 17g を少量宛攪拌しながら添加し瞬間的に反應させる。15～20分すると熔融物は次第に凝固してくる。この物を前回と同樣に水で溶解，濾過，濃縮を行つて結晶を得る。時間は30分間で非常に早く收率は再結晶したものに就て理論量の75～82%を示した。

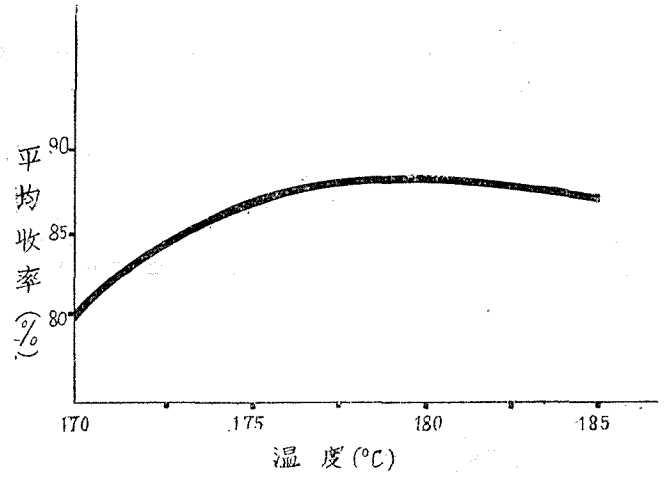
第二の方法は前法を少し變へたもので，硝酸アンモニア中に少量のヂシアンヂアミドを豫め混入して熔融せしめる。急激な反應を起さない程度にヂシアンヂアミドを添加したものは容易に 120°～130°C で熔融する。此の熔融物を 180°～185°C に保ちつゝ殘りのヂシアンヂアミドを少量宛入れて行く，この場合急激に溫度が下り 170°～175°C になる故その際は一時添加を中止し，一定の反應溫度に上昇する迄待つて，又次の添加を行う。此の第二の方法は最も結果が良かつたのでこれに就て各操作條件を檢討して見た。

（i） 反應溫度の決定

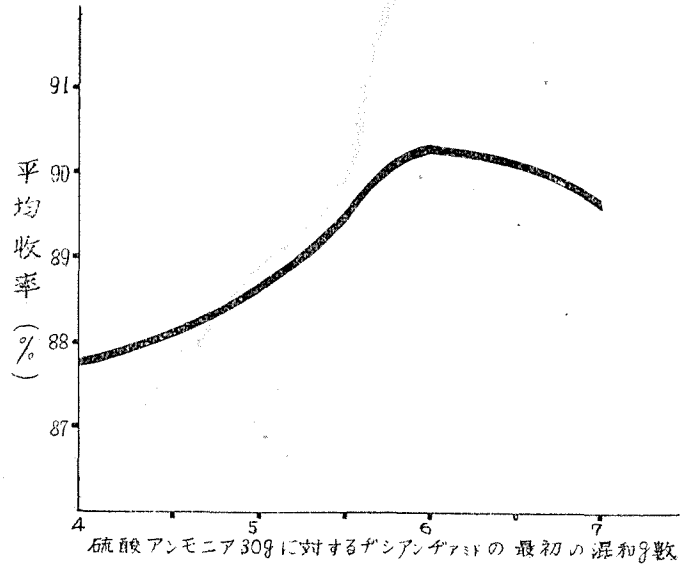
硝酸アンモニア 30g (0.375mol)，ヂシアンヂアミド14g (0.18mol) を取り，反應を充分行わしめる爲に攪拌機を使用し，良く粉碎した乾燥硝酸アンモニア中に始めヂシアンヂアミドの中，4g を添加してビーカー中で反應を行つた。下揭の表及び第 9 圖に示す如く，反應溫度は 180°～185°C 附近が最適であつた。

反應溫度 (°C)	170	175	180	185
平均收率 (%)	80.0	86.5	87.7	87.0

(添加時間，反應時間を50分とする)



第 9 圖 反應溫度と收率との關係



第 10 圖 ヂシアンヂアミドの最初の混和量と收率との關係

(ii) 硝酸アンモニアに對するヂシアンヂアミドの最初の混和量の決定

下揭の表及び第10圖に示す如く，ヂシアンヂアミドの最初の混和量は硝酸アンモニア 30g に對し 6g が最適であつた。

最初の混和量 (g)	4	5	6	7
平均收率 (%)	87.7	88.5	90.2	89.6

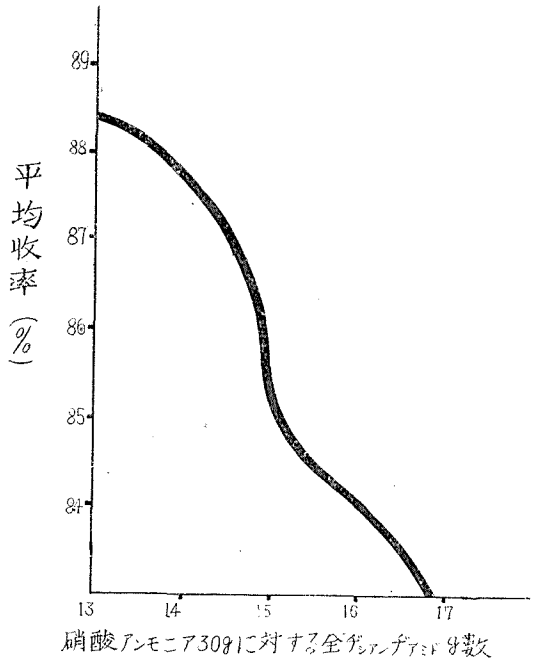
(硝酸アンモニア30g，ヂシアンヂアミド14g，反應溫度180°C)

(iii) 硝酸アンモニアに對する全ヂシアンヂアミドの反應量の決定

硝酸アンモニアの一定量(30g)に對するヂシアンヂアミドの最適添加量を檢した處，下揭の表及び第11圖に示す如く 13g が最適量であるらしい。

全ヂシアンヂアミド量(g)	13	14	15	16	17
平均收率(%)	88.3	87.7	85.1	84.0	82.4

(硝酸アンモニア30g，ヂシアンヂアミド4g混入，反應溫度180°C)



第 II 圖 ヂシアンヂアミドの使用量と收率との關係

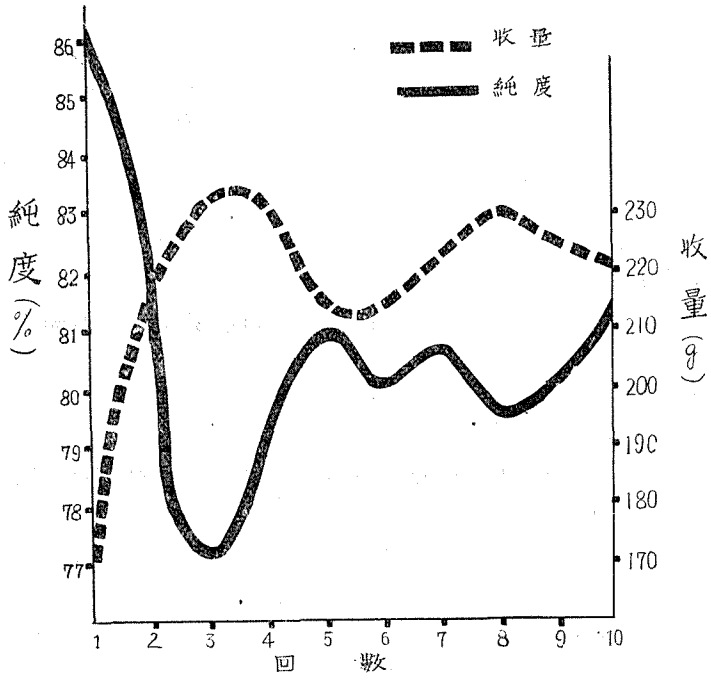
(iv) 反應凝固物をグアニヂン飽和溶液で抽出し，濾液を濃縮せず冷却のみによつてグアニヂンの結晶を得る試み

硝酸アンモニア 180g とヂシアンヂアミド 84g とを以て前述の方法で熔融反應を行い，先づ最初 350cc の溫水で熔融物を抽出し，170g の結晶を得る。第2回目よりは熔融物の抽出に前回の硝酸グアニヂン飽和溶液を用いれば，濾液を冷却するのみで濃縮を行う事なく相當の高收率で硝酸グアニヂンの結晶が得られる。濃縮工程を省き得る事は工業的に大きな利益であるが，飽和溶液を繰返し使用する事が製品の純度を漸次低下してゆくのではないかと言う懸念があつたので，此の方法を10回繰返して行つて各回の製品の純度と收量を觀察してみた。その結果は下揭の表並びに第12圖の如く，製品純度に多少變動はあるが純度が回を重ねるに從つて低下する惧れはない事を確認した。

回　　數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
純　　度 (%)	86.1	83.0	77.2	79.2	81.0	80.0	80.7	79.5	80.1	81.3

(v) 硝酸グアニヂンの精製[24]

前述の方法で製造した硝酸グアニヂンの純度は原料の純度に非常に影響される。原料であるヂシアンヂアミドや硝酸アンモニアの純度が低いと製品の純度も悪い。硝酸グアニヂンの精製にはメタノール若くはエタノールによる再結晶を適用するのが最も便利であるがこの方法によつて不純なグアニヂンの純度を大幅に向上せしめる事は仲々困難である。



第13圖　グアニヂン飽和溶液による抽出法を應用した場合の製品純度及びg數

不純な硝酸グアニヂンの純度は再結晶によつても88%前後で融點は200°~203°Cであつた。化學用硝酸アンモニアを原料とした時には製品の純度は再結晶によつて平均96%程度になり，融點も211°Cに達する。

但し，後述の如く硝酸グアニヂンをニトログアニヂンの製造原料とする場合には必ずしも非常な純度の高い物を必要としないものゝ様である。

(vi) 硝酸グアニジンの分析法[25][31]

グアニヂンをグアニヂンピクレートの形で定量する方法を採用した。

3.75gのピクリン酸を約400ccの水に溶かし，濃アンモニア水を加へてアルカリ性とした後水を加へて500ccとする。之れは0.8%ピクリン酸アンモニア溶液に相當する。又沈澱試藥は生成グアニヂンピクレートの溶解度を考慮してアンモニウムピクレート8g，グアニヂンピクレート0.075g及び比重0.91のアンモニア水5ccを蒸溜水1000ccに溶かしても作られる。

0.5gの硝酸グアニヂン試料をとり5~10ccの水に溶かし，上記の沈澱試藥150ccを攪拌しながら加へる。生成したグアニヂンピクレート ($CN_3H_5 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$) の沈澱は6~12時間20°Cで放置した後，グーチ坩堝又はグラスフイルターで濾別し，50ccの沈澱試藥で洗滌後，110°Cで乾燥，秤量される。グアニヂンピクレートの秤量値より1%を減じて測定値

とする。之れは，此の沈澱が乾燥後に於てもその重量の約1%の洗滌液を吸收保持している事に對する補正である。

3. 結　論

ヂシアンヂアミドと硝酸アンモニアとより硝酸グアニヂンを製造する場合には，豫めヂシアンヂアミドの少量を硝酸アンモニアに添加して反應を開始させる瞬間反應法が最も好結果を示す。ヂシアンヂアミドの最初の混和量並びに兩原料の混合割合等には夫々最適量があるのは當然であるが，特に此の方法では反應溫度を180°C前後に保持する事は極めて肝要である。反應溫度が過高であるとヂシアンヂアミドがメラミンに變じ不溶解殘渣を增すのみならず一部は昇華して亡失する。反應熔融物の抽出に硝酸グアニヂンの飽和溶液を使用する方法は濃縮工程を省き得る點で工業的に甚だ興味あるものと思はれる。

Ⅳ　ニトログアニヂンの製造

1. 概　說

ニトログアニヂンは硝酸グアニヂンの脫水によつて容易に生成せられる[26]~[32]

$$NH_2C(NH)NH_2HNO_3 \rightarrow NH_2C(NH)NHNO_2 + H_2O$$

脫水劑としては濃硫酸を使用する。從來の方法は，よく粉碎した硝酸グアニヂンを濃硫酸中に少量宛入れて行くものである。硝酸グアニヂンを硫酸に添加すれば著しく發熱するから，硫酸容器を寒劑で冷して反應溫度を20°C以下に保つ。硝酸グアニヂンが完全に硫酸に溶解したら此の溶液を氷水中に注ぐ。氷水中には粗ニトログアニヂンの結晶が析出するから之れを濾過洗滌して採取する。

此の方法は廣く用いられている方法であるが，硝酸グアニヂンが完全に硫酸に溶解するのに長時間を要し，又溶解を促進する爲には硝酸グアニヂンをよく粉碎しなければならぬ。特に硫酸グアニヂンの純度が悪い時には溶解がおそい。のみならず，反應溫度を調節する爲に氷若くは寒劑で反應液を冷却しなければならぬ煩しさがある。

著者等が案出した改良法は從來の方法と逆に硝酸グアニヂンに硫酸を滴下するもので，之れによれば反應は短時間で完結し，反應溫度は20°~40°Cで僅かに水冷を必要とするのみである。又，粗製硝酸グアニヂンを使用し得る利點がある。此の方法の詳細に就ては實驗の部で記述する。

ニトログアニヂンの收率は何れの方法によつても極めて良好である。又，粗ニトログアニヂンは蒸溜水より再結晶すれば美麗な針狀結晶の純品が得られ，此のものは228°~230°Cで分解しながら熔融する。

2. 實驗結果

(1) 硫酸使用量の決定（從來の方法に就て）

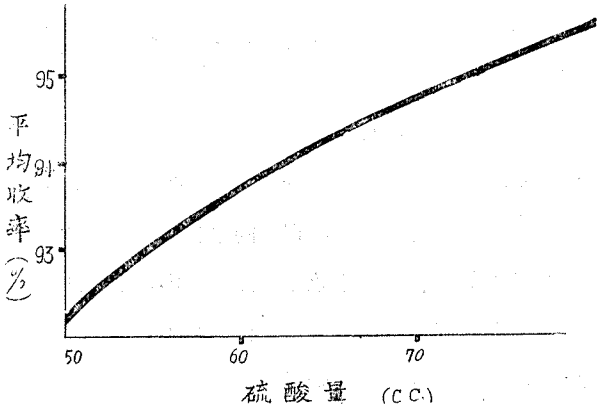
硝酸グアニヂン50gを種々の量の硫酸に溶解せしめた處，下揭の表及び第14圖に示す如く50~80ccの範圍では硫酸量が多い程製品の收率もよく，又溶解が速い。然し，此の硫酸は氷水中に注がれて稀釋されるものであるから，硫酸使用量には自ら經濟的限度がある。

硝酸グアニヂン	硫酸量	生成ニトログアニヂン	硝酸グアニヂン	硫酸量	生成ニトログアニヂン
50 g	50cc	平均 92.2%	50 g	70cc	平均 94.8%
50	60	平均 93.7	50	80	平均 95.7

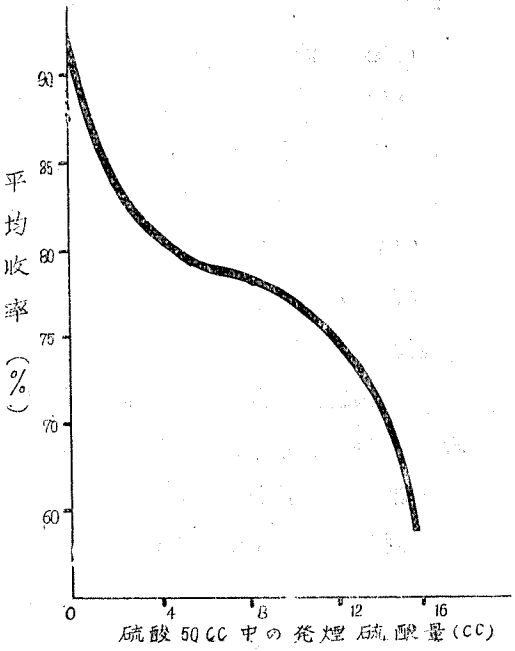
（2） 硫酸中に發煙硫酸を添加する試み

濃硫酸の脱水能力を增加する目的で，濃硫酸に遊離 SO_3 21.1 %の發煙硫酸を添加してみたが，下揭の表及び第 15 圖に示す如く結果は却つて悪かつた。

發煙硫酸(cc)	0	4	8	12	16	備考 硫酸 50 cc 中
平均收率(%)	92.2	80.2	78.3	75.0	63.7	



第14圖　硫酸使用量と收率との關係



第15圖　發煙硫酸添加量と收率との關係

これは恐らく發煙硫酸の爲に製品の一部がスルフオン化され，水に可溶性の物質が生じたのではないかと思はれる。

（3） 著者等の改良法

從來の方法では反應容器の周圍を氷で冷却し，20°C 以下で脱水を行つた。若しこの場合に氷を使用せずに行うと猛烈な反應が起り溫度は 90°C 以上にも急昇する。

著者等の改良法に就ては硝酸グアニヂン中に硫酸を少量宛滴下し，反應時間は 20～30分間である。硝酸グアニヂン 50g に對し硫酸 50cc を使用し，先ず硫酸 5cc 位入れると攪拌し易く

なるからこの時に反應液の溫度が20°～40°Cの範圍内になる様に水で反應容器の周圍を冷却する。

第 3 表 改良法によるニトログアニヂンの收率

硝酸グアニヂン	硫酸	ニトログアニヂン		硝酸グアニヂン	硫酸	ニトログアニヂン	
50 g	50cc	33.5 g	94.2%	100 g	100cc	67.3 g	94.1%
100	100	68.0	95.0	100	100	68.0	95.0
100	100	67.2	94.0	100	100	69.1	96.3

此の方法は從來の方法より反應溫度が高く，20° ～ 40°Cである爲硝酸グアニヂンの脫水が速く，反應が簡單に終つてしまい，反應終了迄に1～2時間を要するのみである。然も收率は良好で，工業的に非常に便利な方法である事を推奬したい。

唯硫酸を滴下する場合に多量を一度に添加してはならない。但し反應液の流動性が增してからは稍多く入れても良い様である。反應液を水で冷却する時期は，液が充分流動狀態になつた後であつて，若し始めから冷却すると溶解しつゝあるグアニヂンが底部に固まつて脫水時間が長くなる故注意しなければならぬ。

（4） 未精製硝酸グアニヂンによるニトログアニヂンの製造（改良法）

67%未精製硝酸グアニヂンを使用した。硫酸は96%である。この實驗を行うに先立つて，不純物として相當量含有されていると考へられるメラミンと硫酸との反應を觀察してみた。メラミンを硫酸に添加すれば冷却下に於ても猛烈に反應し，反應物を氷水中に注いだ處，全然沈澱を生ぜず可溶性の物が生じたので，メラミンを含む粗製硝酸グアニヂンを使用してもメラミンと硫酸との反應物はニトログアニヂンの沈澱中には混入しない事を確認した。

下揭の表に示す如く，改良法によれば67%純度の粗製硝酸グアニヂンを使用しても充分高收率でニトログアニヂンが得られ，且つ反應時間も短かい。

硝酸グアニヂン	純度	硫酸量	ニトログアニヂン	
50 g	67%	50cc	26.1 g	86.6%
100	67	100	54.2	87.5
150	67	150	85.0	91.3

3. 結　論

實驗結果の示す如く，著者等の改良法は從來の方法にくらべてあらゆる點で優つている。即ち平均收率が94%内外で良好であるのみならず，原料の粉碎の要なく，反應は僅か1～2時間で完了する。又，此の方法は極めて純度の低い硝酸グアニヂンをも直接原料となし得る利點がある。

V アミノグアニヂンの製造

1. 概 說

アミノグアニヂンはニトログアニヂンを還元して得られるが，從來行はれている主な製造法としては次の如きものがある。

(1) 金屬亞鉛末と氷醋酸に依る還元[33]-[37][41]

ニトログアニヂンと亞鉛末を混合し微粉碎したものを水で練る。そしてこの物をペースト狀にし，氷醋酸を滴下して還元する方法である。この方法にも硫酸銅，醋酸銅を觸媒とする方法，醋酸亞鉛を使用して硫酸銅を觸媒とする方法等があり，平均收率は60%內外である。

(2) 觸媒を用い高壓水素還元に依る法[38][39]

ニトログアニヂンを15%氷醋酸と白金の存在で水添する方法，水とラネニツケルの存在，又はメチルアルコールとラネニツケルの存在で水添する方法等がある。反應溫度は 0°～100°C，水素壓力は 125 氣壓位である。

この方法は反應溫度が高くなれば收率が急激に悪くなる。白金で反應溫度 0°～10°C，水素壓力 125 氣壓で最高收率85%が得られている。他の物を使用すれば更に收率が悪い。

(3) 電氣分解に依る還元方法[40]

5%硫酸アンモニア溶液にニトログアニヂンを懸濁せしめて陰極液とし，有孔鉛板を陰極として隔膜を用いて攪拌しながら殆んど中性で還元する方法である。收率60～67%

著者等は氷醋酸と亞鉛末による還元に就て實驗を行つたのでこれに就て詳細に述べる事にする。

2. 實驗結果

(1) 亞鉛末と氷醋酸の使用量の決定

氷醋酸と水との 1:1 醋酸溶液でニトログアニヂン粉末をよく練り，之れに少量宛亞鉛末を添加してゆく。添加時間は30～40分，溫度は 20°C 以下に保つ。亞鉛末の添加が終つたら60～110 分で溫度を自然に 70°C 前後迄上昇させる。反應の終點は硫酸第一鐵の飽和溶液と10%苛性ソーダ溶液を反應液の少量に添加する事によつて知られる。檢試液が綠色を呈すれば完了した事を示し，赤褐色ならば反應未完結である。反應完結すれば反應物を濾過充分に洗滌し，濾液に鹽化アンモニアと重曹を入れてアミノグアニヂンをその炭酸鹽の形で沈澱させる。

亞鉛末による還元を此の方法で行う時は反應物の溫度上昇が極めて激しく，特に亞鉛末の添加を速めると溫度が急激に昇る。溫度が急昇したら反應物中に氷片を投入して溫度を下げるのであるが，その調節は仲々困難である。

實驗結果は第4表に示す如く，ニトログアニヂン 10.4g に對し，亞鉛末 37.5g，1:1 醋酸溶液 13.5cc を使用した時が最も好結果を收めたが收率は辛うじて50%程度であつた。

第 4 表 亜鉛末，醋酸溶液使用量の影響

ニトログアニヂン使用量	亜鉛末使用量	1:1醋酸溶液使用量	アミノグアニヂン炭酸塩平均收率	ニトログアニヂン使用量	亜鉛末使用量	1:1醋酸溶液使用量	アミノグアニヂン炭酸塩平均收率
10.4g	32.5g	12.5cc	42.2%	10.4g	35.0g	13.5cc	47.3%
10.4	32.5	11.5	38.6	10.4	37.5	12.5	45.1
10.4	32.5	13.5	43.8				
10.4	35.0	12.5	41.8	10.4	37.5	11.5	39.3
10.4	35.0	11.5	40.2	10.4	37.5	13.5	49.0

(2) 亜鉛末の表面に銅を附着したものによる還元の試み

前回と同じ方法で亜鉛末の表面に銅を附着したものを添加するだけである。

硫酸銅 5g を水で溶解し，亜鉛末 35g を入れ銅を附着させ，これを乾燥させて使用した。醋酸量 12.5cc，ニトログアニヂン 10.4g，亜鉛末添加時間は 15～20 分の條件で，最高溫度は 70°～80°C迄上昇した。反應は稍激しかつた。平均收率 41.8 %

同樣に硫酸銅 10g を使用して他の條件を全く同一にして還元を行つた。反應は緩慢であつたが收率も悪く，平均38.6%に過ぎなかつた。

本節の實驗は亜鉛末のみによる還元があまり猛烈に起るので，反應を調節する意味で亜鉛末に銅を添加して行つてみたものであるが，銅の添加により反應は緩慢になるものゝ，アミノグアニヂンの收率も低下するので結果としては失敗であつた。

(3) 反應成分添加時間の影響

(1)に於てはニトログアニヂンの一定量を還元するに必要な亜鉛末と醋酸の最適量を決定したが，本節に於ては是等の反應成分の一方に他方を添加してゆく速さが製品收率に及ぼす影響を觀察した。即ち，(1)に於て決定した割合に從い，ニトログアニヂン 21g，亜鉛末 75g を乳鉢中で充分粉碎し，50cc の水でよく練つてペースト狀にする。之れを 20°C 以下に冷却してある1:1醋酸溶液 27cc の中に攪拌下に少量づゝ添加してゆく。ペーストの添加時間を 90～255 分の間で變じてその影響を見れば下揭の表の如くなる。

ペースト添加時間	添加後放置時間	アミノグアニヂン平均收率
90分	90～110分	51.6%
100	90～110	51.9
150	90～110	52.0
255	90～110	58.0

(放置後反應未完結の場合は40°Cに少時間加熱する)

實驗結果の示す如く，反應成分の添加は少量宛可及的長時間に亘つて行つた方が好結果をもたらす樣である。尙，(1)に於てはニトログアニヂンと醋酸との混合物に亜鉛末を添加した

が，本節の如き順序で行う方が攪拌が充分に行はれ溫度調節が樂である。

（4） 亞鉛末の種類

之れまでに述べた實驗に於ては全部同一の亞鉛末を使用した。然し，亞鉛末の性狀が還元に影響する事は當然考へられるので，別種の亞鉛末を使用して（3）と同じ實驗を行つてみた。其の結果は下揭の表の如く，亞鉛末の性狀は著しく製品收率に影響する事が判明した。前回迄に使用した亞鉛末を1號亞鉛末，今回始めて使用したものを2號亞鉛末と假稱する。

反應成分添加時間	添加後放置時間	アミノグアニヂン平均收率
100分	90～110分	60.8%
240	90～110	62.6
300	90～110	63.2

實驗結果は今回使用した2號亞鉛末の方が良好な成績を示す事を物語つているが，1號亞鉛末と2號亞鉛末の性狀を比較すれば次の如くである(42)

種　　類	純亞鉛分	粒　　度
1號亞鉛末	61.0%	150メッシュ篩を通らぬものが相當ある
2號亞鉛末	54.2	全部150メッシュ篩を通る

此處に示す範圍の比較では亞鉛末の粒度と還元能との關係を論ずるには極めて不充分と思はれるが，少なくも，亞鉛末の粒度がその還元能に相當影響するらしい事は認められる。

（5） 自然放置時間の影響

（3）に於て反應成分の添加を長時間に亘つて行うのが有利である事が知られたが，之れを若干短縮して放置時間の方を長くしても反應の完結に役立つ筈であり，且つ作業もこの方が樂なので自然放置時間を延長する事を試みてみた。其の結果次に示す如く豫期した通り放置時間の延長は好結果をもたらした。但し，各實驗共放置後數分間30°～40°Cに加熱して反應を完了せしめた。本實驗に使用した亞鉛末は第2號である。

反應成分添加時間	自然放置時間	アミノグアニヂン平均收率
150～170	240分	65.1%
150～170	410	69.1

（6） アミノグアニヂンの精製

アミノグアニヂン炭酸鹽はその生成直後は水酸化亞鉛を不純物として伴つている。故に粗アミノグアニヂン炭酸鹽の結晶を5%鹽化アンモニア溶液で洗滌して，水酸化亞鉛を鹽化亞鉛とアンモニアに變じて水溶性とする。此の處理によつて精製した結晶を更に水洗し，最後に95%エーテルで洗滌する。精製後の結晶は172°Cで分解しながら熔融する。炭酸鹽20gに對し，

5%鹽化アンモニア溶液40cc，水40cc 2回，95%エーテル40ccを使用した。製品の結晶の乾燥は減壓下に於て25°～30°C以下で行はねばならぬ。

3. 結　論

ニトログアニヂンの亞鉛末と醋酸とを使用する還元に就て諸般の操作條件の影響を觀察した。反應成分の割合は，ニトログアニヂン21gに對し，亞鉛末75g，醋酸(1:1)27ccの場合が最もよかつた。亞鉛末とニトログアニヂンは共によく粉碎して微粉の形で使用しなければならぬ。この兩者を水で練つてペーストとして醋酸に加へてゆく方法が最も簡單で，攪拌も充分に行はれ，反應溫度を調節し易い。反應を完全に行い，且つ急激な反應を防ぐ事は最も肝要であるから，ペーストを醋酸に添加する時間，並びに添加後反應物を放置する時間が相當收率に影響する。

前記の反應成分の割合の場合，ペーストの添加を150～170分で行い，約4時間放置した時が最も好結果を收めた。又，亞鉛末の良否も還元能力に相當影響するから良品の選擇が必要である。但し，その選擇の規準に就ては更に檢討を要する。最適條件下に於て製品の收率は約70%で文獻所載のものよりは好成績を收めたが，亞鉛末還元法によつて，之れ以上大巾に收率を向上させる事はあまり期待出來ないものと思はれる。

（本研究は文部省科學研究費によつて行つたものである）

ヂシアンヂアミドの製造に關する文獻

1) John L. Osborne (A. C. Co.), U. S. P. 2,416,542 (1947)
2) Bayerische Stickstoff Werk A. -G., Ger. 722, 174 (1942)
3) John L. Osborne (A. C. Co.), U. S. P. 2, 337, 488 (1943)
4) Luigi, Galimberti, Chem. Zentr., **1**, 2488 (1942)
5) Buchanan, Barsky, J. A. C. S., **52**, (1930)
6) Hetherington and Braham, J. Ind. Chem., **15**, 1060 (1923)
7) Söll, Stützei, Ber., **42**, 4532 (1909)
8) Garby, Ind. Eng. Chem., **17**, 266 (1925)

硝酸グアニヂンの製造に關する文獻

9) Gockel, Angew. Chem., **47**, 555 (1934)
10) Marvin P. Schmidt, Ibid., 97-9 (see 1942 C. A., P. 2486)
11) Herring, Ind. Eng. Chem., **38**, 1315 (1940)
12) Davis, J. A. C. S., **43**, 2234 (1921)
13) Euan, Young, J. S. C. I., **40**, 109 T (1921)
14) Smith, Braham, J. A. C. S., **44**, 2342 (1922)
15) Smith, Sabatta, Steinbach, Ind. Eng. Chem., **23**, 1124 (1931)
16) 杉野，日化，**60**, 271 (昭和14)
17) Davis, Org. Synth., **7**, 47 (1927)
18) Davis, U. S. P. 1,417,369 (1922)
19) Ibid., 1,440,063 (1923)

20) G. B. L. Amith, Ibid., 96-7 (see C. A., P. 2489, (1942))
21) J. H. Paden, K. C. Martion (A. C. Co.), Ind. Eng. Chem., **39**., 952 (1947)
22) Charles E. Funk, Jr. (A. C. Co.), Can. P., 427、508 May 15 (1945)
23) Wrener, Bell, J. C. S., **118**, 1133 (1920)
24) Charles E. Funk, Jr. (A. C. Co.) Can. P., 569, 399 May 22. (1945)
25) Vozarik, Angew. Chem., **15**. 670 (1902)

ニトログアニヂンの製造に關する文献

26) Jousselin, Compt. rend., **88**, 814, 1087 (1879)
27) Jousselin, Compt. rend., **85**, 548 (1878)
28) Pellizzari, Gazz. Chim. Ital., 21 (11), 406 (1891)
29) Ewan, Young, J. S. C. I., **40**, 1091 (1921)
30) Davis, Ashdown, Couch, J. A. C. S., **47**, 1063 (1925)
31) Smith, Sabatta, Stienbach, Ind. Eng. Chem., **23**, 1124 (1931)
32) Organic Syntheses, 1, 436

アミノグアニヂンの製造に關する文献

33) J. Thiele, Ann., 270, 22 (1892)
34) J. Thiele, Ann., 302, 332 (1898)
35) A. P. 1, 990, 511
36) A. P. 2, 123, 032
37) Pryglad Chemiczny, 2, 699
38) E. Lieber, J. A. C. S., **58**, 2170 (1936)
39) E. Lieber, J. A. C. S., **59**., 1834 (1937)
40) D. R. P. 167, 637
41) R. L. Shriner, Fred W. Neumann, Org. Synth., 26, 7 (1946)
42) J. Rosin, Reagent Chemicals and Standards (1937)