

過鹽素酸グアニチンの製法

(昭和 24 年 5 月 10 日 受理)

野 口 順 藏

(大阪大學理學部化學教室)

過鹽素酸グアニチンの合成法に關しては種々の研究があるが、デシヤンヂアミドと過鹽素酸アンモンとの反應が工業的には有望で杉野氏に依れば此の反應速度は遅いので 210°C 約 2 時間近く反應させると收量 90% 以上になると報告されてゐる。硝酸アンモンとデシヤンヂアミドとの反應の際には 160°C 附近から急激な發熱が起り温度が急に上昇するが上の場合には反應速度が遅いので此の様な現象もなく共應反應の温度調節も容易である。杉野氏の研究は試料約 5g に付て行つた少量の結果である故之を基礎として更に多量の實驗を行ひ工業的製造法を決定し更に本化合物の爆藥的性質を明かにした。尙過鹽素酸グアニチンはデオキサンと結合して無色透明の板狀結晶を作り之は容易に風解して白色高純度の過鹽素酸グアニチンとなることを見出しデオキサンに依る精製法を得たので茲に報告する。

過鹽素酸グアニチンの製法

1) 反應：デシヤンヂアミドと過鹽素酸グアニチンとを 1 モル：2 モルの比に採取し兩者をよく混合する。特殊鋼製の熔器を豫め 220°C に加熱保温しておき此の中へ混合試料を投入して熔融反應させる。168°C 附近で糊狀となり熔融しても温度上昇は緩やかである。内温 210°C に達すれば約 1 時間 30 分其の温度に保ち反應を完結する。次に熔融状態の内容物を速に平面皿に流し込み冷却すると板狀に凝る故之を木槌で破碎し約 1 cm³ 大の粒狀とす。

註* 危險防止のため金槌を用ひないこと及び軽く處理すること摩擦感度は比較的鋭敏なる故金屬で摩り取つてはならぬ。

2) 精製：粒狀薬を秤量して之と同重量の水を加へ

て溶解器中で加温溶解させる。溶液は濾紙バルブ層を通過させて濾過し冷却すれば結晶析出す。母液は要すれば必要量の水を追加して次の粒狀薬の抽出に使用する。以上の操作で得られる第一回精製品は純度約 86% 更に第一回精製品を過鹽素酸グアニチンの飽和水を溶劑として 50~60° で溶解して冷却結晶析出させると第二回精製品を得。純度約 90~95%、水溶液精製では 95% 以上の純品を得ること困難である。

更に純度の高い製品を得るには第二回精製品を約 2 倍重量のデオキサンに溶解して再結晶を行ひ結晶を乾燥する。

各種性質

本品は純白色の針狀又は粉末狀の結晶で眞比重は 1.45 (ピクノメーター容量 50 cc, 正ヘキサン中で測定する) である。室内に放置して殆ど吸湿性を認めない。

- 1) 發火點：520~525°C で比較的高い。
- 2) 感度試験：ピクリン酸を標準として測定した。

	落錘感度不燃點*	摩擦感度不燃點**
ピクリン酸	12 (cm)	>60 (Kg)
過鹽素酸グアニチン	19	50

註：* 落錘 5 kg, 藥量 0.1 g, 藥徑 11.3 mm, 藥厚 1 mm, 試驗温度 25°C, 試驗湿度 32%

** 試驗温度 25°C, 試驗湿度 78%

即ち落錘感度は鈍感であるが摩擦感度は比較的鋭敏である。

- 3) 猛度及び彈道白砲試験；

表 1 に示す如く威力は略ピクリン酸と同等である。

表 1

成 型	眞比重	彈 道 白 砲 試 驗				猛 度 試 驗			
		白砲後退角度	1-cos θ	比	眞比重	鋼柱壓縮	同平均	比	
ピクリン酸	手込	13-41 13-46	0.0285	100	1.00	5,610 5,740	5,623	100	
過鹽素酸グアニチン	〃	14-46 14-35	0.0327	104	0.87	5,520 5,544	5,544	98	

*) 本報を窒素化合物に関する研究第 6 報とする。

ピクリン酸	鑄造	1.38	14-32 14-20 14-22 14-45	0.0315	100	1.67	8,118 8,179 8,188 7,021	8,162	100
過鹽素酸 グアニジン	*	1.74	14-55	0.0334	106	1.55	6,877 6,872 6,955	6,931	85

4) 殉爆試験: 殉爆感度は比較的鋭敏で不爆距離と完爆感度とは互に接近した性質を示す。

	假比重	完爆距離 (cm)	不爆距離 (cm)
過鹽素酸 グアニジン	手込 1.00	35	37

實 験

デシヤンチアמידと過鹽素酸アンモンとの反應溫度

表 2

デシヤンチア アמיד (g)	過鹽素酸アン モン (g)	過鹽素酸グアン チンの收量 (g)	融 點 (°C)	純 度 (%)	不 溶 解 分 (%)	記 事
84	235	第一回結晶 母液よりの結晶 134 107.5	208.9 184.5	86.4 55.0	6.8	同量の水を用ひ て抽出す
*	*	第一回結晶 母液よりの結晶	210.9 184.3	87.1 61.3	6.5	
*	*	第一回結晶 母液よりの結晶	207.0 185.0	86.1 65.0	7.0	
420	1,175	第一回結晶 母液よりの結晶	203.9 182.5	84.0 57.5	8.5	過鹽素酸グアニ ジン飽和水で抽 出す
*	*	1,432	205.0	86.1	7.5	
*	*	1,415	203.0	84.0	6.0	
*	*	1,395	204.0	85.2	8.3	

次に表2で得られた粗製の過鹽素酸グアニジンをも更に過鹽素酸グアニジン飽和水で 50~60° に於て溶解再結晶して表3に示す如く純度約 90%~95% 程度のものを得た。然し水溶液精製ではこれ以上の高純度のものを得ることは困難である。

表 3

試料 (g)	再結晶溶剤(cc) (過鹽素酸グア ニジン飽和水)	收量 (%)	融 點 (°C)	純 度 (%)	精 製 温 度 (°C)
300	300	291	207~ 216.7	91.3	50~60
*	*	272	205~ 217	90.17	50~60
*	*	268	216~ 223.5	94.9	50~60

水精製の際の溶解溫度を高くすると難溶性の不純物が多少溶けるのみならず高温で長時間處理する時は過鹽素酸グアニジンが更に分解して不溶解物に變ずる傾向ある故 50°C 附近で精製するのがよい。

更に高純度のものをデオキサン精製で容易に得ることが出来た。過鹽素酸グアニジンとデオキサンとは附

は略油浴の溫度に平行し反應溫度の調節は容易である。各實驗の成績を一括して表2に示す。

容器中の反應生成物を其の儘冷却すると容器中に堅く固着して取出すことが出来ない故熔融薬は冷却することなく直ちに平面バット中に流入して板状として冷却すると爾後の操作が容易である。

加化合物を作る模様でデオキサンで精製すると低融點の無色透明板状結晶となり之れを空中で乾燥するとデオキサンは揮散して白色粉状の高純度過鹽素酸グアニジンが得られる。

表 4

試料 (g)	デオキサン (c.c.)	收 量 (g)	融 點 (°C)	純 度 (%)
200	200	120	239	99.4
200	200	100	238.5	99.3

要 約

1) デシヤンチアמידと過鹽素酸アンモンとを 210° 附近で熔融反應させる杉野氏の方法を基礎として工業的製造法を決定した。

2) 本化合物の爆薬的性質を明かにした。

3) デオキサンを精製溶劑に使用して容易に高純度の過鹽素酸グアニジンを得ることが出来た。

終りに本研究を行ふに當り終始御援助御報謝を賜つた千藤三千造工學博士に厚く感謝致します。

文 獻

- 1) S. Micerley: Z., 11, 379 (1930); O. R. P., 309207; D.R.P., 309298; E.P., 155627 (1921); 加藤, 杉野, 小泉: 日本特許公報第 996 號 (昭和 8 年)
- 2) 杉野 電氣化學, 4, 396 (昭和 11年)
- 3) Chatterjee: J. Chem. Soc., 115, 1010 (1919); Stettbacher: Schiess und Sprengstoffe (1933) Po, 298.

過鹽素酸メチルグアニジン

(昭和 24 年 5 月 10 日 受理)

野 口 順 藏

(大阪大學理學部化學教室)

過鹽素酸鹽は爆薬原料として工業的に重要な化合物であるが其の融點が一般に高く熔融鑄造することが困難である。現在迄に知られてゐるものでは過鹽素酸グアニジンが鑄造可能であるがそれでも融點は 245°C で非常に高く實際には種々の難點を有する。實用上には湯浴で熔融出来る 60~80°C 位の融點のものがあれば望ましい。本研究に於ては過鹽素酸メチルグアニジンを合成してその諸性質を明らかにした。本化合物は融點 66.5°C の結晶で 100°C 以下で熔融する過鹽素酸鹽を始めて合成することが出来た。過鹽素酸グアニジンは殆ど吸濕性がないのに反し此れは吸濕性が著しく室内に放置すれば溶解する。爆薬的性質はピクリン酸に比し感度は著しく鈍感であるが威力は之れと略同等で發火點は多少低い。

實 験

メチルグアニジン硫酸鹽

s-メチルチオ尿素 35 g を 230 cc の水に溶かし 30% メチルアミン水溶液 40 g を加へて湯浴上で 70°C に 3 時間加温後更に 1 時間半煮沸して後濃縮して結晶が液の表面に析出して後放冷して完全に結晶させる。濾別して水に加熱溶解しアルコールを加へて後放冷

して結晶させる。羽毛狀の結晶で收量 23.0 g 收率 75.4% (理論) 融點 245°C。

過鹽素酸メチルグアニジン

硫酸メチルグアニジン 224 g を水 400 cc に加熱溶解して過鹽素酸バリウム ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 390 g を水 400 cc に溶解したものを加へる。ゼラチン狀の白色沈澱となり暫くすると乳狀になる。湯浴上で温めて濾紙ペルプ層を通じて濾過し沈澱はよく水洗して濾液及び洗滌液を合して蒸發濃縮し冷却すれば白色の結晶析出する。少量の水で再結晶する。融點 66.5°C 收量 294 g 收率、理論の 84.7%。

分析: 一試料: 3.425 mg; 1.740 mg CO_2 , 1.012 mg H_2O

試料: 3.267 mg; 0.680 cc N_2 (17°C, 765 mm)

實測値: C=13.84%, H=3.29%, N=24.21%

計算値: C=14.05, H=2.93, N=24.60

水溶液にピクリン酸アンモンを加へてビクラートを作る。融點 202°C, メチルグアニジンビクラートの融點 203°C。

爆薬的性質: ピクリン酸を標準として比較した。

感 度

彈道白砲

薬 種	感 度			彈道白砲			
	落 錘 (cm)	摩 擦 (kg)	發火點 (°C)	白砲後 退 角	$1 - \cos \theta$	平 均	比
ピクリン酸	12	>60	505	13°-52° 13-45	0.0291 0.0286	0.0289	100
過鹽素酸メ チルグアニジン	>50	>60	470	13-52 13-50	0.0291 0.0290	0.0290	101

註: 彈道白砲試験, 傳爆薬テトリール 2g, 供試薬 8g, 成型手込

終りに本研究に多大の御援助を賜つた千歳三千造工學博士に厚く感謝致します。

文 献

- 1) Wheeler, Tamieson, C. I. 1468 (1908)

* 本報を窒素化合物に関する研究第 7 報とする。