

tion temperatures is small in [II], and very large in [III] and [IV]. Between [II] and [IV], there appears the transition [IV] in stead of the formers or followed by them. This may be as the result that the phase [III] is sensible to the change of state. Hence, by certain treatment, it is possible to transfer the transition at the both sides of phase [III]. To distort the crystal growth by forming solid solution or mixed crystal, it can change the manner of transition. For example, the ammonium nitrate mixed with potassium nitrate by fusion extinguish the transition of [II] and [IV] entirely. But on our experimental data, we cannot discuss the crystalline problems, so we report the results only. The results are summarised on Table 1, and Table 2.

(Lab. of Explosives, Univ. of Tokyo.)

硝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)

硝酸グアニチンの合成法に關しては種々の研究があり、ロダニ酸グアニチンより出發する法とデシヤンヂアマイドより合成する法に大別出来る。その中工業的にはデシヤンヂアマイドと硝酸アンモンとの共融反應が有望である。デシヤンヂアマイドとアンモニウム鹽との共融反應よりグアニチン鹽を作る反應が、1920年⁽¹⁾ Werner and Bell に依り發見せられて以來其の反應機構については各種の研究があり、硝酸グアニチンの工業的製法の研究も行はれてゐるがその反應條件に付き詳細に研究せられた文獻が少く此等の内で Smith 等の研究が比較的詳細な報告として其の條件が一般に參考とされてゐる。Smith 等は約 160°C 1時間の反應を最適としてゐるが此の條件では多量の反應に於ては試料の熔融のみに1時間以上を要し又温度調節も困難である。硝酸グアニチンの反應生成速度及不溶解物の生成速度を考慮すれば Smith の條件が必ずしも最適とは云ひ得ない。

杉野氏は熔融硝酸アンモン中にデシヤンヂアマイドを投入する案を出されたが大戸氏は更に之れを改良して少量のデシヤンヂアマイドと硝安を溶融し 17°~18°C に保つて殘餘のデシヤンヂアマイドを分割投入する方法で好結果を得たと最近報告してゐる。

筆者の研究は既に昭和18年に行つたもので種々の事情で發表がおくれてゐたが本研究の結果からも大戸氏の方法を推薦すると共に其の反應温度條件は 190°附近がよいといふ結論を得てゐるのであへて發表する

次第である。

本研究に於ては硝酸グアニチンを硝酸アンモンとデシヤンヂアマイドとの熔融に依り合成する際の反應温度の調節法及び反應温度と反應時間と收量との關係に付研究し工業的製造の際に最適と思はれる硝酸グアニチンの製造法要領を決定した。本反應は發熱反應なるを以て反應温度を調節する爲先づ少量のデシヤンヂアマイドを使用して硝酸アンモンと熔融し次に少量のデシヤンヂアマイドを爾後の反應状況に應じて適當量宛添加して反應を完結せしむると温度調節が容易である。熔融反應温度 160°~200°C の間の範圍に於ては硝酸グアニチンの生成量約 80%, 水不溶解物は約 1% にして反應温度及時間には殆ど影響がない。此の温度範圍では温度高くなるに従つて不溶解物は淡黄色となり生成する硝酸グアニチンも僅かに着色する傾向あり反應時間が長くなる時は水不溶解物は僅に増大の傾向あるも硝酸グアニチンの生成量には殆ど影響がない。多量の反應に於ては熔融反應温度を 160°C に保持することは極めて困難で反應温度 160°C も可とする従来の文獻に執着することなく比較的反應容易な 190°附近で行ふのが得策と考へられる。本研究で得た最適と思はれる製造法要領を次に示す。

硝酸グアニチンの工業的製法要項

1. 原 料

* 本報告を窒素化合物に關する第4報とする。

1. デシヤンヂアמיד

粉碎したもので異物の混入しない純度 99% 以上のもの。

2. 硝酸アンモン

工業用の純品粉末で異物の混入しない純度 99% 以上のもの。

ロ. 反 應

特殊鋼製反応容器中にデシヤンヂアמיד及其の4倍量の硝酸アンモンの混合物を入れ加熱溶解して反応させる。反応温度 160°C 以上になると著しく反応進み温度の上昇急激となる故硝酸アンモンに對し4倍重量のデシヤンヂアמידを更に少量宛温度の急激なる上昇を抑へつゝ添加し反応温度を 190°C 前後に保ち同温度で約1時間反応せしめて後反応を完結する。反應中は攪拌してはならぬ。反應を終れば尙然い間に反應容器中の生成物を激しく攪拌して粉狀となして取出し冷却せしむ。

ハ. 精 製

反應容器から取出した粉狀の粗製品は2,3倍重量の水を加へて加熱溶解し濾別して水不溶解物を除き冷却して結晶を析出せしめる。母液は不足量の水を添加して繰返し次の反應物の精製に用ふ。かくの如くして一回の精製で純度約 90~93% の製品を得るを以て更に水精製法を行へば純度約 65% となすことが出来るが水精製法では完全に純粋なるものを得ることは困難である。この程度の製品で充分各種の目的に使用して差支ない。

ニ. 乾 燥

結晶は約 80°C に加温して乾燥させ粉砕する。

以上の方法で得た硝酸グアエチンの諸性質を次に示す

1. 外貌 白色粉狀の結晶
2. 比重 ビクノメーター(容量 50 cc)を用ひヘキサン中で眞比重を測定す。

眞比重 1.44

- (3) 熔 融 點 215°C
- (4) 吸 濕 性 認めず
- (5) 發 火 點 465°C
- (6) 感 度 試 験 ビクリン酸を標準として比較す

薬 種	落 離 感 度 不 爆 點		摩 擦 感 度 不 爆 點	
	cm	kg	kg	kg
ビクリン酸	12		>60	
硝酸グアエチン	40		>60	
記 事	落 離 藥 量	5 kg	試驗溫度	30°C
	藥 厚	0.1 g	試驗溫度	75%
	藥 厚	11.8 mm		
	試驗溫度	1 mm		
	試驗溫度	30°C		
	試驗溫度	75%		

(7) 猛度, 彈道白砲試験

彈 道 白 砲 試 験

薬 名 成 型	假比重	白砲後		比
		退角	1-cos #	
ビクリン酸 手込	0.96	13-41 13-46	0.0285	100
硝酸グアエチン	0.76	12-0.5 12-15	0.0225	79

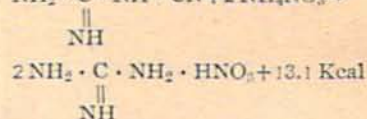
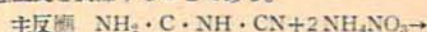
猛 度 試 験

薬 名 成 型	假比重	鋼柱圧縮		比
		鋼柱圧縮力	同 平 均	
ビクリン酸 牛込	0.96	5,649 5,685	5,667	100
硝酸グアエチン	0.76	4,309	4,309	76

實 験

I 反應温度の調節法

硝酸アンモンとデシヤンヂアמידとの共融反應は發熱反應で反應温度及時間を過大にする時は副反應も盛になる故反應の第一の要點は急激な發熱を抑へて反應温度を調節することである。



反應熱を抑へるために硝酸アンモンを溶解して少量宛デシヤンヂアמידを添加する等の工夫も行はれてゐるが筆者は先づ次の4種の方法を比較した。

A 法

硝酸アンモン 2 モル (264 g) とデシヤンヂアמיד 1 モル (126 g) とを混合して加熱し混融して反應させる。120° 附近で兩者溶解し其後極めて徐々に加熱しても 160° 附近で急激に反應を起して温度急昇し 210°C 附近に達することがある。

B 法

硝酸アンモン 2 モルとデシヤンヂアמיד 1/2 モル (63 g) とを混融して後更にデシヤンヂアמידを加へて反應せしめる。本法は温度操作極めて容易である。

C 法

硝酸アンモンを溶解して之れにデシヤンヂアמידを加へて反應させる。本法は製品の純度も低く不溶解分も多い。

D 法

硝酸アンモン 1 モルとデシヤンヂアמיד 2 モルを混融して後 1 モルの硝酸アンモンを加へて反應させる。此の A, B, C, D の4種の方法に依る實驗成績を一括すれば表 1 の如くであり反應時間と反應温度の關係は圖 1, 2, 3 の如くである。圖に於て外温とは加熱油浴の温度, 内温は反應混融物の温度である。表

表 1

製 法	A 法		B 法		C 法		D 法		
	ヂシヤンヂアミド 126g と硝安 264g と混融反應す		ヂシヤンヂアミド63g と硝安 264gを混融し 之れに63gヂシヤンヂ アミドを加へ反應す		硝安 264gを熔融し 之れにヂシヤンヂア ミド 126gを加へて 反應す		硝安 132gとヂシヤ ンヂアミド 126gを 混融し之れに 132g 硝安を加へて反應す		
種目 (番號)	1 回	2 回	1 回	2 回	1 回	2 回	1 回	2 回	
溶解殘渣 (g)	3	9	5	3	65	7	21	14	
生結 成品 した	收量 (g)	180	240	243	270	175	266	220	215
	融點 (°C)	204.7~ 208.8	206.4~ 209.5	208.7~ 210.8	206.5~ 207.6	202.9~ 205.1	207.0~ 210.0	203.0~ 206.1	205.2~ 209.5
	純度 (%)	83.37	90.40	89.37	91.14	74.88	90.81	81.55	90.26
熱濃縮 し 溶解品	收量 (g)	130	82	133	72	80	60	65	68
	融點 (°C)	204.4~ 208.6	186.1~ 201.0	208.7~ 210.0	187.4~ 201.2	158.9~ 185.3	190.3~ 204.0	174.5~ 179.5	172.0~ 195.8
	純度 (%)	97.70	91.46	94.45	92.67	69.44	88.63	70.38	82.93
アル コ ール 精 製 品	收量 (g)	240	272	(1) 176 (2) 90	298	132	270	220	218
	融點 (°C)	213.6~ 213.7	216.1~ 267.1	(1) 209~210 (2) 213~214	212.3~ 214.0	211.8~ 212.9	215.0~ 216.5	208.5~ 210.6	209.4~ 211.8
	純度 (%)	93.57	96.66	(1) 92.94 (2) 96.76	91.22	90.42	90.27	91.22	92.23

註: (1) はメタノール精製 (2) はそれを更にアルコール精製す。

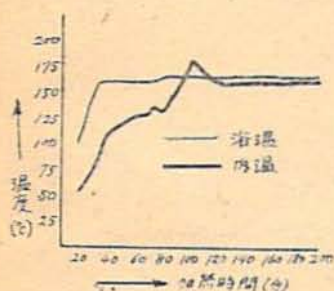


圖 1 (A法)

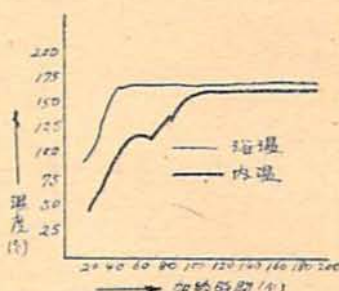


圖 2 (B法)

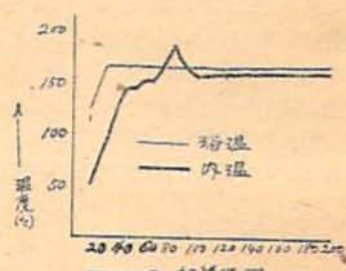


圖 3 (D法)

1の成績よりA及B法が良好であるが温度調節は圖1、圖2より明なる如くA法に比しB法は操作極めて容易である。

II 反應溫度の決定

上記小型實驗に依りB法最も成績が良好であるから此の方法に依つて原料使用量を5倍として反應を行つた。反應溫度と收率の關係を明かにするため160~170

表 2

實驗番號	1	2	3	4
反應溫度 (°C)	160~ 170	170~ 180	180~ 190	190~ 200
熱湯抽出に依る結晶	收量 (g) 1,070 融點 (°C) 204.4~ 206.6	457 206.3~ 209.5	1,143 207.3~ 209.3	1,300 207
母液濃縮に依る結晶	收量 (g) 410 融點 (°C) 202.3~ 206.3	1,023 203.2~ 209.2	442 201.8~ 209.2	300 203~ 207
總收量 (g)	1,480	1,478	1,583	1,600
收率 (%)	81	81	86.6	87.5

°C, 170~180°C, 180~190°C, 190~200°Cの4種の反應を行ひ比較した。その結果は表2の如く190~200°Cの反應が最も收量も良く温度調節も容易である。その反應溫度狀況を圖4に示す。

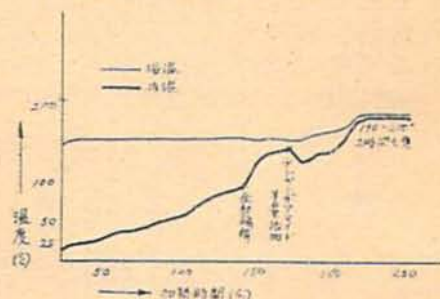


圖 4

■ 各溫度及各反應時間に於ける水溶解物及硝酸ゲアエジンの生成量
硝酸アンモンとヂシヤンヂアミドとの熔融反應温

度 160°, 170°, 180°, 190° 及 200°C の各温度に付各反応時間と反応生成物中の硝酸グアニチンの生成量の関係は温度高き程収率も 2~3% 多い傾向があるが温度及時間には殆んど影響なく何れも 80~83% 位で水不溶解物の生成も約 1% で殆ど一定である。尚硝酸グアニチンの生成反応は硝酸アンモンとデシヤンチアミドの全量を溶解して約 50~60 分で反応は平衡に達し反応時間を長くするも硝酸グアニチンの生成量には殆ど変化がない、次に其の實驗結果を示す。

硝酸アンモン 160g (2 モル) とデシヤンチアミド 42g (0.5 モル) との混合物を油浴中で 160° 附近に熱し混合溶解物の内温が 160°C 附近に到りデシヤンチアミドの残量 42g (0.5 モル) を入れる時は溶解熱を吸収して内温一時降下す。内温が再び上昇して所定の温度に達すれば此の温度に保ち試料を 10 分毎に採取し其の溶解物及硝酸グアニチンの含有量を夫々測定した。反應温度 160°, 170°, 180°, 190°, 及 200° の各種實驗に於ける反應時間と反應温度の狀況は圖 5 の如くであり硝酸グアニチンと水不溶解物の生成狀況は圖 6 の如くである。

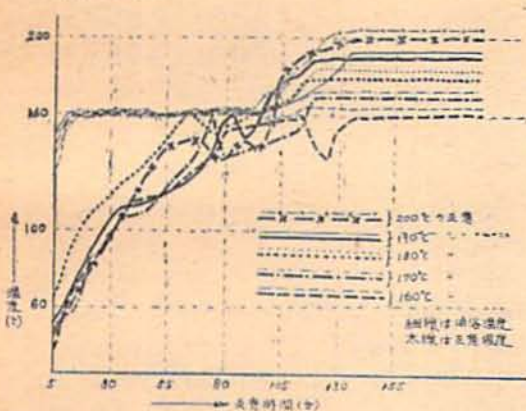


圖 5

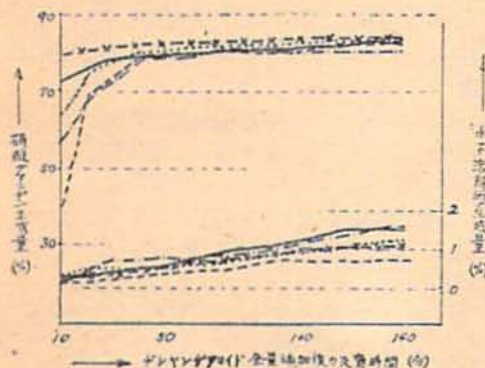


圖 6

IV 中量實驗

以上の研究で硝酸グアニチンの生成は反應温度 160°

~200° の間では殆どその収率に大差がないことが明になつたが基礎研究の結果ではむしろ 190° 附近の反應の方が温度の調節も収率も良好の様である。然し工業的製造法としては反應温度が低い方が望ましい故 Smith 等の示す如き 160°C 附近で反應を行はせようとして種々試みたが薬量が多くなると 160°C に反應温度を保つことは非常に困難であるのに反し筆者の指摘する 190°C 附近では容易に温度調節が可能なが分つた。本研究では反應スケールを 10 倍にして硝酸アンモン 1,680g (20 モル) とデシヤンチアミド 840g (10 モル) の反應を取扱つた。

1. 硝酸アンモン全量と残量のデシヤンチアミドを混合加熱して 160°C になつた後残量のデシヤンチアミドを全部一度に添加す。此の反應では温度を 160°C に抑へることは困難で最高 200°C に達した。

2. 全量の硝酸アンモンと残量のデシヤンチアミドを混合加熱して 160°C になつてから残りの残量を 3 回に分けて加へる。此の方法でも温度を 160°C に保つことは困難で最高 193°C に達した。

3. 全量の硝酸アンモンとデシヤンチアミドの残とを混合加熱して 160°C になつてから残量のデシヤンチアミド残量を少量宛入れて反應温度の上昇を抑へる。此の方法ではデシヤンチアミド添加中は 160°C に温度を保つことが可能であるが添加終了すると温度は 193°C 迄上昇した。

4. 硝酸アンモン全量とデシヤンチアミド残量を混合して反應させ残り残量を少量宛加へて 160°C に保ち温度上昇を防ぐ。此の方法では 3. と同様デシヤンチアミド添加中は 160°C に保つことが出来るが添加終了すると 186°C に達した。

以上 1, 2, 3, 4 の如くデシヤンチアミドの添加量を加減するだけでは反應温度を 160°C に保つことは困難である。

それで更に添加終了後の温度上昇を冷却に依り調節しようと試みた。

5. デシヤンチアミド残量と硝酸アンモン全量とを反應せしめて後残量のデシヤンチアミドを添加し反應容器中の鉛製蛇管に水を通じて冷却し温度調節を行つた。此の反應に依り得たる製品は桃色に着色した。鉛パイプと薬が接觸して反應した模様である。此の反應に鉛容器を用ひることは好ましくない。尚蛇管の表面に結晶凝縮して熱導性を害し冷却効果悪く温度調節困難である。

6. 5 と同じ反應法であるが加熱用油浴中に冷却蛇管を入れ外温を調節して反應温度を 160°C に保たうと試みたデシヤンチアミドの添加終了後の急激なる温度の上昇を油浴の温度降下だけでは調節が無理であつた。

以上の各実験の示す如く薬量が多くなると反応温度を160°Cに固定して反応完結せしむることは極めて困難である。

前述の小型の基礎研究に従ひ190°C附近で反応せしめて豫想通り薬量多くても温度調節が極めて容易なことが分つた。

7. 硝酸アンモン 1,680g とチシヤンヂアマイド 420g とを加熱熔融し170°C附近で少量宛残量のチシヤンヂアマイドを添加して温度上昇を抑へ添加終了後180°C~190°Cの間で反応を完結せしめる。此の反応状況を示せば圖7の如くである。

以上の各実験に依つて得た製品の成績を示せば表3の如くで160°C~200°Cの間の反応ではその收量純度には殆ど大差が認められない。

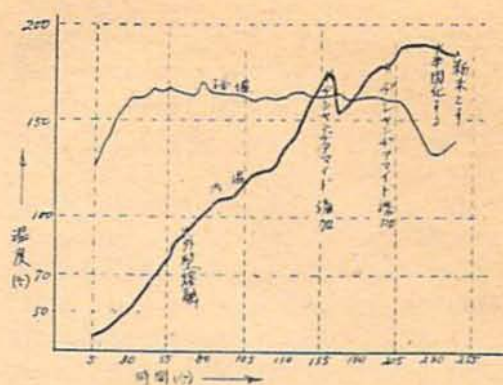


圖 7

表 3

実験番號	粗 製 品		精 製 品			備 考
	收量 (g)	融點 (°C)	收量 (g)	融點 (°C)	純度 (%)	
1	2,450	198.1~202.0	1,350	210.2~214.2	94.3	精製には水2,3倍重量を用ふ
2	2,500	201.9~208.2	2,395	206.0~211.2	95.6	1の母液で精製
3	2,490	201~208	2,400	208.6~214.5	94.4	2の母液及び不足量の水を加へて精製收率98%
4	2,535	201~209	2,090	210~213	92.8	3の母液及び不足量の水を加へる收率82.5%
5	2,550	196~203.2	1,890	203.8~209.8	-	同上收率73%
6	2,490	198.1~240	2,420	200~214	95.7	同上收率97%
7	2,510	200~208	2,400	208~213.8	93.2	同上收率95.5%

V 硝酸グアニチンの精製

前述の方法でチシヤンヂアマイドと硝酸アンモンとの共融反応生成物に水を加へて80°Cで加熱溶解せしめ濾過して不溶解物を除き濾液を冷却して温度を室温迄降下させて析出する結晶を濾別する。此の母液は濃縮することなく其儘次の反応生成物の抽出液として繰返して使用する。此の方法に依り融點201°C附近(純度約95%)のものを90%程度の收率にて得ることが可能である。実験成績を4表に示す。

表 4

番 號	チシヤンヂアマイド (g)	NH ₄ NO ₃ (g)	抽出液 (cc)	收量 (g)	收率 (%)	融 點 (°C)
1	252	528	水 900	432	55.4	210.8~212.2
2	630	1,320	水 4,500	1,306	67.1	210.6~212.2
3	◆	◆	水 4,500	1,105	56.7	211.0
4	◆	◆	(3)の母液+水 4,500	1,649	84.6	211.2
5	◆	◆	水 4,500	1,185	60.8	213.2
6	◆	◆	(4)(5)の母液 4,500	1,855	95.0	210.4
7	◆	◆	(6)の母液+水 4,500	1,388	71.3	212.3
8	◆	◆	(7)の母液+水 4,500	1,224	62.9	212.5

註：* 母液のみで抽出すれば好收率で得られる。

尚更に純度高きものを要すれば約50°Cのアルコールで精製を行へばよい。

硝酸グアニチン100gを3lのアルコールに加熱溶解し不溶解物を除き母液を40°C~50°Cにて減壓し4分溶積になる迄濃縮す。之を冷却し結晶を濾別乾燥すれば精製品を得。收量約95g、精製法は蒸抽出に依る精製品が205~210°C(純度約90~95%)で之れを更に手数を要してアルコール精製するも融點214°C~216°C附近(純度95~98%)で實際問題として純度99%以上のものを工業的に多量得ることは操作困難である。

VI 硝酸グアニチンの純度測定法

試料0.5gを10ccの水に溶解し沈澱劑250ccを攪拌しつゝ加へる。20°Cに6~12時間放置し硝子漏斗で濾過し沈澱劑50ccで洗滌110°Cで乾燥秤量す。重量の1%を減じて之より硝酸グアニチンの純度を計算す。

$$\text{純度} = \frac{\text{沈澱}(1-0.01)}{\text{試料}} \times \frac{122}{288} \times 100$$

沈澱劑はピクリン酸アンモン8gを水に溶解しアンモンニア水を加へてアルカリ性とし之れに硝酸グアニチン0.5gを加へて1lに稀釋し2時間振つて後24時間放置して濾別沈澱劑とす。硝子漏斗は沈澱劑で洗

め洗滌し 110°C で乾燥したものを用ひる。

Ⅶ 水不溶解物の定量法

採取試料 0.5~0.6 g を秤量して 1~5 cc の水を加へ 80°C に温め溶解後残りの秤量したゲーチ培堀で沈澱を濾過し 4 cc の水で洗滌し培堀を 110°C で 5 時間乾燥してデシケーター中に一夜放置後秤量し沈澱物を定量す。

終りに本研究に御協力下さつた難波桂芳助教授並に終始御指導御鞭撻を賜つた千原工學博士に厚く感謝致します。

文 献

- (1) Erelen myer: Ann, 146 (1866), 253; Tousselin: Compt rend, 88 (1880), 1086; Bull Soc. chim [2] 34 (1880), 497; Patard: Mém. Poudr, 13 (1905/6), 155; D. R. P., 209431 (1907); D. R. P. 222552 (1908); Fuedl, 9 (1911) 93; Daris: U. S. P. 1440063; Ewan: J. Soc. chem. Ind., 40 (1921) 109; Blair, Braham: J. A. C. S., 44 (1922), 2342-52; Davis: org. Synthesis, 7 (1927), 46, Smith, Sabett, Seimbach: Ind. Eng. chem., 23 (1931), 1124-9; Burn, Gay, Brit. P. 507498, 日本特許 103633; 128303; 141939; 加藤興五郎: 電氣化學, 昭和 8 年 81 頁
- (2) Werner, Bell: J. chem. Soc., 118 (1920), 1133.
- (3) Bleir, Braham: J. A. C. S., 44 (1922) 2342; 杉野, 日化 60 (昭和 14 年) 35f, 東京工大學報, 第 8 卷 (昭和 14 年) 99.
- (4) Ewan, Young: J. Soc. chem. Ind. 40 (1921) 109.
- (5) Smith, Sebetta, Seimbach: Ind. Eng. chem., 23 (1931), 1124; Davis: U. S. P., 1440063; Burno, Gay: Brit. 507498.
- (6) 杉野: 日本特許 128303, 141939, 日化 60 (昭和 14 年,) 365. (7) 大戸, 昭 21, 4 月, 工業化學會年會講演。

Studies on Nitrogen Compounds (IV)

Preparation of Guanidine Nitrate

By Junzo Noguchi

- 1) Studying in details on melting reaction of ammonium nitrate and dicyandiamide, the producing method of guanidine nitrate was determined.
- 2) Temperatures in the range of 160~200°C and also times did not affect the reaction; under such condition, the products were guanidine nitrate of about 80% and non-soluble matter of about 1%. But in particular, the temperature about 190°C was most favorable for the reaction.

電氣雷管に関する研究

(昭和 24 年 6 月 21 日 受理)

岡 崎 一 正

(東京大學第一工學部火藥學教室)

第三報 白熱電氣雷管の點火時間及び點爆時間の測定に就て

I 緒 言

電氣雷管に電流を通じ始めてから點火藥が發火する迄の時間(點火時間), 點火藥が發火してから點爆藥が爆轟して電橋が切斷される迄の時間(點爆時間)等は

電氣雷管の被點火性及び發爆性に關係する重要な要素である。纖維狀綿藥を點火藥とする我國現用の電氣雷管に對しては電橋が切斷される迄の全時間を基にして間接的な測定から點火時間と點爆時間との概略の値が求められているが個々の試料に就ての兩者の直接測定