

グアニジン塩



日本カーバイド工業株式会社

緒 言

資源の貧困な我が国に於て、原料全部が国内資源によって賄われるカーバイド工業は、カーバイドを基調とする応用面が極めて広汎で且日常生活に密接欠くべからざるものが多い点から誠に重要な化学工業でありまして、弊社が創立以来常に業界の先達としてカーバイド工業の総合的企業化に着々と歩を進めて来た所以も亦茲にある訳であります。

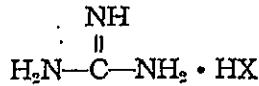
本冊子に記載するチシアンチアミド並にグアニジン塩は、石灰窒素を母体とするシアナミド化学工業に於ける基本的物質で、需要量は年々増大して参りましたが、未だその応用面は未開拓分野が非常に多いので、之が啓発の一助として業界各位の御参考に供する為不備乍ら編輯した次第です。

目 次

グアニジン塩	10
弊社グアニジン塩の規格	10
グアニジン塩の製法	10
グアニジン塩の性状	10
グアニジン塩の構造	11
グアニジン塩の反応	12
グアニジン塩の純度分析法	15
グアニジン塩の用途	15
文 献	20

グアニジン塩

Guanidine Salts



弊社グアニジン塩の規格

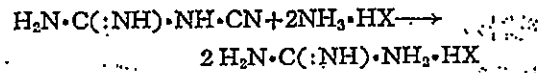
弊社では塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、燐酸グアニジンの4種の工業用グアニジン塩を市場に供給している。それぞれの弊社販売規格は次の通りである。

	塩酸グアニジン	硝酸グアニジン	炭酸グアニジン	燐酸グアニジン
外 観	白色又は淡褐色顆粒	白色顆粒	白色結晶	白色結晶又は粉末
純 度	92%以上	94%以上	96%以上	96%以上
灰 分	0.1%以下	0.05%以下	—	—
水 分	—	0.5%以下	—	—
4%水溶液のpH			11.2 ±0.2	8.4 ±0.4
尚、実際の純度分析結果は次のような値を示している。				
	92~94%	94~95%	98%前後	97~98%

〔註〕 燐酸グアニジンにはモノグアニジン塩、ジグアニジン塩、トリグアニジン塩の三種があるが、弊社製品は $(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ の分子式で示される燐酸ジグアニジンである。このものは本来は1分子の結晶水を持つているが、弊社製品は無水塩である。

グアニジン塩の製法

デシアンチアミドとアンモニウム塩を温度170~230°Cで熔融し、次式の反応によつて製造する。



グアニジン塩の性状

遊離のグアニジン $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2$ は最強の有機塩基であり、その塩基性の強さは実に無機の苛性アルカリのそれに近い。しかしこのものは不安定且つ取扱い不便な物質であるため、通常安定な塩の形で取扱われている。遊離グアニジンを必要とする場合は使用時において遊離化処理を行う。

各種グアニジン塩類の性状は次頁の表の通りである。塩酸グアニジン、硝酸グアニジンのような強酸のグアニジン塩は略々中性であるが、燐酸グアニジンは弱アルカリ性であり、又炭酸グアニジンは無機の炭酸ソーダに類似して、かなりのアルカリ性を示す。

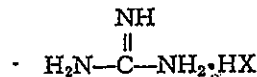
〔* 燐酸グアニジンは本パンフレット中では、燐酸ジグアニジンを指す。尚、燐酸ジグアニジンは1分子の結晶水を、又硫酸グアニジンは $\frac{1}{2}$ 分子の結晶水を持つが、ここには無水物としての値を記載した。〕

グアニジン塩水溶液の安定性——塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、燐酸グアニジン及び硫酸グアニジンの水溶液は煮沸によつても安定であるが、炭酸グアニジンは80°C以上において徐々に加水分解を受け、アンモニアを発生して尿素を生成する。遊離グアニジン水溶液の分解はかなり速かで、先づ尿素とアンモニアを生成し、更に炭酸ガスとアンモニアにまで分解する。

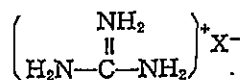
	塩酸グアニジン	硝酸グアニジン	炭酸グアニジン	磷酸グアニジン	硫酸グアニジン	
分子式	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HNO}_3$	$\left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \right) \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$	$\left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \right) \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	$\left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \right) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	
分子量	95.54	122.09	180.17	216.14	216.22	
融点(°C)	184	214	変化 350 以下不融	246	268°Cで溶け始め 280°Cで発泡分解	
密度(30°C)	1.34	1.44	1.25	1.48	—	
pH(25°C 4%水溶液)	—	—	11.2~11.3	8.3~8.4	—	
水に対する 溶解度 g/100g水	20°C	200	12.5	42	15.5	300
	50°C	285	41	59	46	—
	80°C	383	99	75	117	—
メタノール に対する 溶解度 g/100gメ タノール	20°C	76	5.5	0.55	<0.1	<0.1
	40°C	105	9.4	1.11	<0.1	<0.1
	60°C	140	15.6	—	<0.1	<0.1
エタノール に対する 溶解度 g/100gエ タノール	20°C	24	<1	—	<0.1	<0.1
	50°C	43	3.5	—	<0.1	<0.1
	76°C	64	12	—	<0.1	<0.1
アセトン ベンゼン エーテル	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	

グアニジン塩の構造

我々は通常グアニジン塩の構造式を

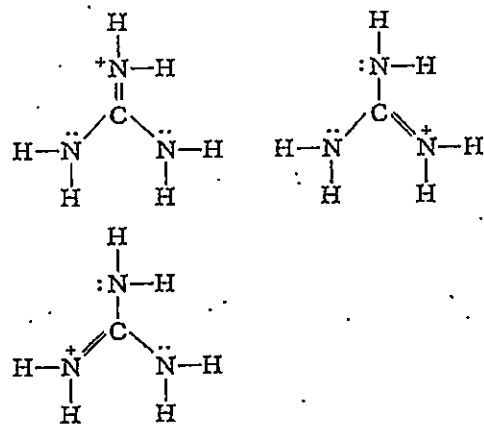


と記述するが、より妥当な構造式は次のようなイオン構造式である。

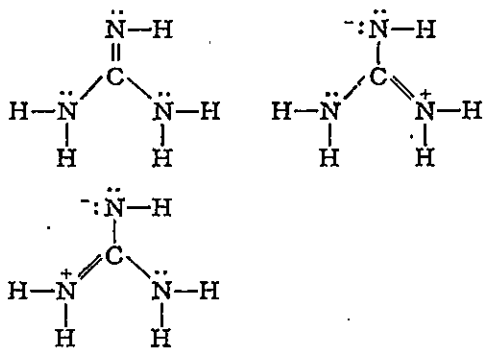


この式はグアニジンが塩基性であることを示しているが、このグアニジンの塩基性については Pauling により次のように説明されている。⁽²³⁾ 即ちグアニジニウムイオンは次の三つの構造の間に共鳴している。これらの構造はすべて同等

なものである。

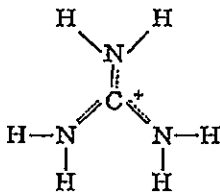


しかるにグアニジン自身は次の三つの構造の間に共鳴しており、これらの構造は同等ではない。



両者の共鳴エネルギーの差は大體6から8 kcal/モル程度のもつて見積ることができる。これよりグアニジンは安定なグアニジウムイオンの形をとりやすく、従つて強塩基性を呈するのである。

X線分析の結果は、⁽²⁴⁾グアニジウムイオンのC原子に結合する三個のN原子は全く同等で、そのC—Nの原子結合距離は1.34 Åであり、更にラマン及び赤外吸収スペクトル⁽²⁵⁾から⁽²⁶⁾もすべての原子が同一平面上にあるD_{3h}構造(次式)を有することが明かにされている。

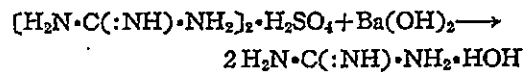


グアニジンの反応

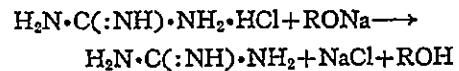
グアニジンを用いて行われる多くの反応のうち、比較的好く知られているものについて簡単に述べる。

1. 遊離グアニジンの調製

硫酸グアニジン又は炭酸グアニジンの水溶液に水酸化バリウム溶液を加えれば酸根はバリウム塩として沈澱し、遊離グアニジン溶液が得られる。この溶液は強アルカリ性を呈する。

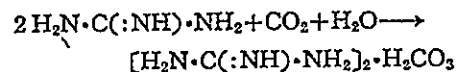


塩酸グアニジンのアルコール溶液にソジウムアルコレートを加えれば、次式により食塩が析出し、遊離グアニジンのアルコール溶液が得られる。



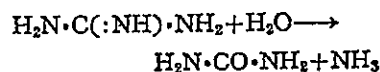
ソジウムアルコレートの代りに金属ソーダを加えるときは、発生する水素によつてグアニジンの一部が還元を受けるので、この方法は避けるべきである。

遊離グアニジンアルコール溶液を強い減圧下で、徹底的にアルコールを蒸発させれば遊離グアニジンそのものがシラップ状で得られるが、これの結晶化は相当困難である。遊離グアニジンは吸湿性極めて大きく、又容易に空気中の炭酸ガスを吸収して炭酸グアニジンとなる。



2. 水との反応

遊離グアニジン水溶液は不安定であり、常温において徐々に、加熱によつて比較的速やかに加水分解を受けてアンモニアを発生し尿素を生成する。



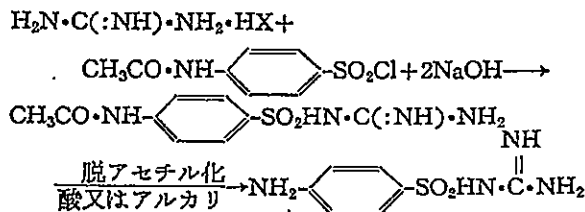
尿素の一部は更にアンモニアと炭酸ガスに分解する。



グアニジン塩の水溶液は、炭酸グアニジンのような弱酸の塩を除き、一般に安定で、煮沸によつて変化を受けない。炭酸グアニジンは煮沸によつて徐々に加水分解を受け、アンモニア及び炭酸ガスを発生して尿素を生成する。

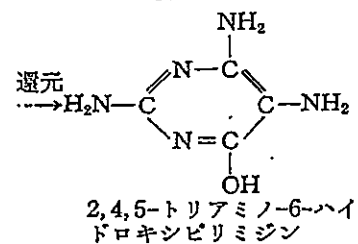
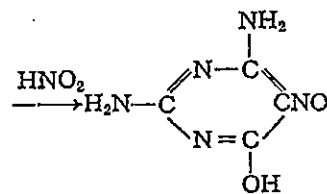
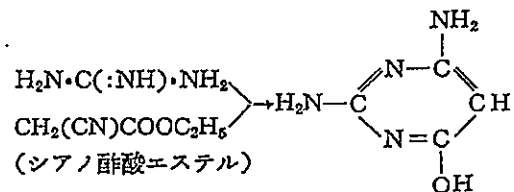
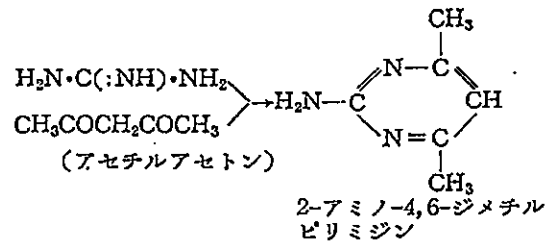
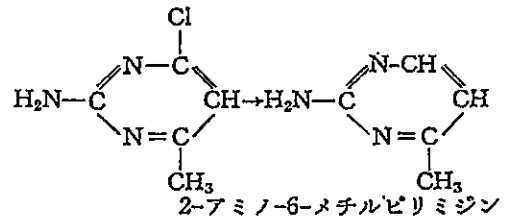
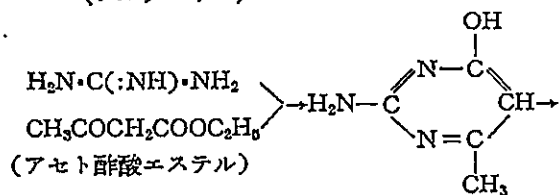
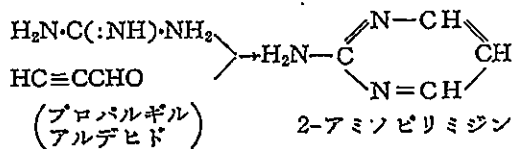
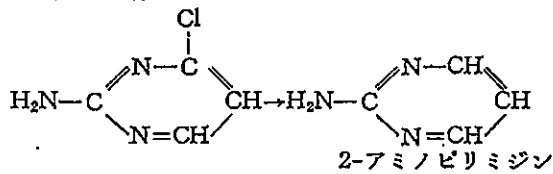
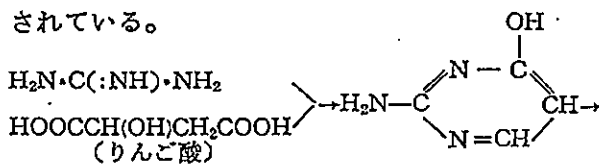
3. スルファグアニジンの製造

スルファグアニジンの有力な一製法は、グアニジン塩とアセチルスルファニルクロライドを原料として次の行程で行なう。



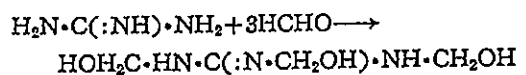
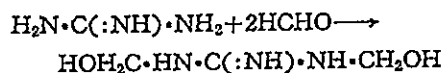
4. 2-アミノピリミジン類の合成

スルファダイアジン、スルファメラジン、スルファメサジン等のスルファ剤合成原料である2-アミノピリミジン、2-アミノ-6-メチルピリミジン、2-アミノ-4,6-ジメチルピリミジン、又薬酸の合成原料である2,4,5-トリアミノ-6-ヒドロキシピリミジン等は、いずれも有用な2-アミノピリミジン類であり、これらはグアニジン为原料の一として次のようにして合成される。この種合成反応については従来多くの研究がなされている。



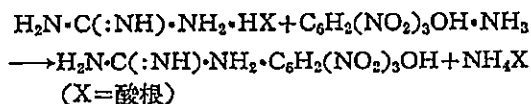
5. ホルムアルデヒドとの反応

グアニジンはホルマリンによつてメチロール化物を生成する。ホルムアルデヒドは通常グアニジン1モルに対し3モルまで附加することが知られている。メチロール化物は更に縮合して樹脂状物を生成する。



6. アズール類の生成

を用いて濾別し、乾燥後秤量する。



実験例として塩酸グアニジンの純度分析操作を以下に示す。他のグアニジン塩の場合も略々同様の方法でよい。

〔実験例〕 試料(塩酸グアニジン)約3gを精秤し、メスフラスコで250ccの水溶液とし、その25ccを正確にとり(不溶分のある場合は濾過して濾液の25ccをとる)、300ccのビーカーに移す。これに濃アンモニア水0.1ccを加えた後、40~50°Cに加熱した1%ピクリン酸アンモニウム溶液150ccを攪拌しながら加え、グアニジンピクレートの黄色沈澱を生成せしめる。これを温度15±1°Cで1時間以上放置後、重量既知の1G-4ガラスフィルターを用いて吸引濾過する。

濾液を用いて沈澱を完全にフィルター内に移し、グアニジンピクレート飽和溶液(温度15±1°C)で5cc宛2回洗滌する。洗液がなくなつてから更に5分間吸引した後、ガラスフィルターを漏斗管より取り外し、フィルターの外部に附着せる洗液等を濾紙で拭きとり、これを105~110°Cの乾燥器中で2時間乾燥した後、デシケーター中で約40分間放冷し秤量する。これに補正值0.0144を加え、次式に従つて純度の百分率を算出する。

$$\frac{[\text{ピクレート}(\text{g}) + 0.0144] \times 0.3315 \times 10}{\text{試料}(\text{g})} \times 100 = \text{純度}(\%)$$

グアニジン塩の用途

1. 防炎剤

紙、木材等の防炎加工剤としては、従来磷酸

アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩が多く用いられているが、この目的に対しグアニジン塩はより有効である。中でも磷酸グアニジンは防炎効果が大きく、吸湿性少く、且つ鉄の腐蝕を防止する性質があるため特に有効である。

2. 爆薬

硝酸グアニジンの誘導体には優れた爆薬が多い。

硝酸グアニジンを硫酸で脱水して得られるニトログアニジンは光、熱の発生量が少ないため、発射薬として特に価値がある。

グアニジンの硝酸塩⁽²⁷⁾、ピクリン酸塩、塩素酸⁽²⁸⁾塩、過塩素酸塩⁽²⁹⁾等は爆薬、炸薬の混合成分に用いられる。又起爆薬としてはテトラゼン(Guanynitrosoaminoguanyltetrazene)、ニトロアミノ⁽³⁰⁾グアニジン鉛、テトラゾール⁽³¹⁾類が優れた性能を持つている。

その他特殊用途としてグアニジン系爆薬の混合物は爆破薬⁽³²⁾、ロケット噴射薬⁽³³⁾としても応用出来る。

3. 医薬品

前述の如くグアニジンが2-アミノピリミジン系スルファ剤及びスルファグアニジンの合成原料として用いられることは周知のことである。この外抗貧血剤として著名な薬酸の合成にもその原料の一として用いられる。

4. 繊維加工

グアニジン誘導体は布地を汚染しないすぐれた仕上げ処理剤として知られており、又柔軟剤、湿潤剤としてグアニジン又はアミノグアニジン、アリルグアニジン等と有機酸、有機酸化物、澱粉、アルデヒド等との化合物が用いられる。木綿、レーヨン、ナイロン等のサイジン⁽³⁴⁾

グ、仕上げ処理剤として、例えばステレンと無水マレイン酸との共重合体にアンモニア又はグア=ジン等を加えたものが用いられる。⁽³⁵⁾

尿素、メラミン又はグア=ジンのアルデヒド樹脂と尿素誘導体との混合物を布地に浸漬した後キユアリングを施すと、防火効果が得られる。⁽³⁶⁾ グア=ジン塩、特に磷酸グア=ジンは織物に耐燃性を与え、且布地を傷めない。⁽³⁷⁾

チシアンチアミド又はグア=ジン誘導体とエチレンオキサイドとの反応物は、織物の柔軟剤として用いる事が出来る。⁽³⁸⁾

グア=ジン又はアリルグア=ジンとホルムアルデヒドの縮合物は染料の染着性を増加させる。⁽³⁹⁾ グア=ジン水溶液はレーヨン等の溶剤として回収に利用出来る。⁽⁴⁰⁾ 又セルローズエステルの鹼化に使用される。⁽⁴¹⁾

5. 合成洗剤

アルキルアリルスルホン酸ソーダ系の清浄剤(所謂ソープレスソープ)は相当吸湿性であるが、重量で5~20%の炭酸グア=ジンを添加することにより、耐湿性の製品が得られると同時に洗滌能力を非常に増加する。即ち毛織物に対する洗滌力増加は、炭酸グア=ジンを洗剤に対し10~15%添加した時に最高を示し、約60%位上昇する。但しそれ以上に加えると洗滌能力は低下する。又綿織物の洗滌には殆ど効果が得られない。

以上の用途とは別に、合成洗剤に対して、グア=ジンの強塩基性が利用されている。

即ちこれらの合成洗剤は硫酸根を苛性ソーダで中和する為、副生する芒硝の関係で、界面活性剤としての濃度を40%以上に上げる事が出来ない。

処が中和剤として炭酸グア=ジンを使用する

と濃度を上げる事が出来る。

6. 石 鹼

グア=ジンの利用で興味あるものの一としてグア=ジン石鹼がある。エタノール又はアセトン中で炭酸グア=ジンと脂肪酸を反応させると容易に且つ定量的にグア=ジン脂肪酸塩即ちグア=ジン石鹼が出来る。⁽⁴²⁾

グア=ジン石鹼はすぐれた乳化剤であつて、石鹼及び清浄剤として用途が見出されている。

グア=ジン石鹼の洗滌能力は、洗濯用としてはソーダ及びカリ石鹼と同程度であるが、脱凝集力はアルカリ石鹼の44.5%、乳化能力は20%も大きいと云われている。

アルキルグア=ジン、⁽⁴³⁾ アルキロールグア=ジン⁽⁴⁴⁾は清浄剤としてすぐれている。

グア=ジン石鹼は鉱物油の潤滑性能を増加し⁽⁴⁵⁾ 水一油系のエマルジョンの安定剤となる。⁽⁴⁶⁾

逆にグア=ジン誘導体の或る物は、水一油系のエマルジョンの破壊に用いられる。⁽⁴⁷⁾

グア=ジン石鹼は、次の様な特色を持つている。

(1) 水に溶解易い (2) 皮膚に対する刺激性がない (3) 乳化力が大きい (4) 白布を汚損しない (5) 金属を腐蝕しない

7. 酸化防止剤, 防蝕剤

織物、⁽⁴⁸⁾ 石鹼、⁽⁴⁹⁾ 油脂等の酸化防止剤として、グア=ジン化合物はかなり使用されている。安定剤としてアルデヒド、⁽⁵⁰⁾ 芳香族アミン、⁽⁵¹⁾ アルキレングリコール、⁽⁵²⁾ 炭酸アルカリ、⁽⁵³⁾ 塩素化炭化水素、⁽⁵⁴⁾ ポリビニール樹脂に使用して効果がある。⁽⁵⁵⁾

液冷エンジン冷却用の非凍結剤にグア=ジン脂肪酸塩を添加すると、金属の腐蝕が著しく防止される。⁽⁵⁶⁾

銀製品の曇りの防止に炭酸グア=ジンのコー

ティングが有効である。⁽⁵⁷⁾

グアニジン⁽⁵⁸⁾を硫化水素とホルムアルデヒドとで処理した縮合物は、鉍酸による金属の溶解を阻止する。

ゴムに対しても、グアニジン化合物は酸化防止、老化防止剤として効果がある。⁽⁶⁰⁾

ジアリルグアニジンは塗料の耐酸化剤、耐蝕剤として用いられる。⁽⁶¹⁾

8. 染料, 塗料

グアニジン誘導体は、染料の中間体或は副原料として価値ある事が多くの文献に報告されている。

シアナミド、グアニジン等のヒドロキシルアルキル誘導体或はシアナミド、チシアンチアミドとヒドロキシナフチルアミンとの縮合物は、ジアゾ化合物と反応してアゾ染料を作る。⁽⁶³⁾

エチレンジアミンとグアニジンとの縮合物は、バット染料として用いられる。⁽⁶⁴⁾

アリルグアニジンからアルコール可溶の染料が得られる。⁽⁶⁵⁾

グアニジン、チシアンチアミド、メラミン等の何れかとホルムアルデヒドとの樹脂は、染料及び顔料の堅牢性を増加する。⁽⁶⁶⁾

更に醋酸ビニール又は塩化ビニールとカルバミッドホルムアルデヒド型の樹脂の混合物に顔料を加えエマルジョンにしたものは、ガラス繊維の染着に用いられる。⁽⁶⁷⁾

其他、ジ及びトリフェニルグアニジンは硫化染料、メタクローム型染浴を始め、酸性染料、ホキシアゾ染料の沈澱剤として有効である。⁽⁶⁸⁾

9. 写 真

簡単なグアニジン化合物の中には、写真現像液の性能改善に使用されるものがある。⁽⁶⁹⁾

グアニジンチオサルフェイト等のアミジン塩⁽⁷⁰⁾は定着液に対し同様の目的に使用される。

アミノグアニジン誘導体は感光乳剤に用いて乳化安定性を損わない増感剤に用いられる。⁽⁷¹⁾

ジフェニルグアニジンステアレート等はフィルム面に塗布して静電気の帯電を防止する。⁽⁷²⁾

シアノアセチルグアニジンは、着色剤として使用出来る。⁽⁷³⁾

フェリシアン化グアニジン及びフェロシアン化グアニジンは青写真に用いられる。⁽⁷⁴⁾

10. 分析化学

アリルグアニジン、炭酸グアニジンは、酸滴定、アルカリ滴定の際のスタンダードとする事が出来る。⁽⁷⁵⁾

蓚酸グアニジンは定性分析に於てカルシウムをストロンチウム及びバリウムから分離するのに用いられる。⁽⁷⁶⁾

ニトロソグアニジンはニッケル、鉄、パラジウム等の陽イオンの定量に用いられる。⁽⁷⁷⁾

グアニジンは、硝酸イオンの定量に用いられる。⁽⁷⁸⁾

ベンゾイルグアニジンはナフチルアミンスルホン酸の定量に使用出来る。⁽⁷⁹⁾

11. 皮 革

硫黄を含むグアニジン化合物は皮の脱毛剤となる。⁽⁸⁰⁾

アルキロールグアニジン、アルキルアルキロールグアニジンは、革の仕上げ処理に用いられる。⁽⁸¹⁾

12. 冶 金

グアニジンの誘導体(例えばアルキル置換体)⁽⁸²⁾は、鉍石の浮遊選鉍剤として硫化鉍、閃亜鉛⁽⁸³⁾鉍及び塩基性鉍物から酸性物質の除去に使用される。⁽⁸⁴⁾

13. 合成樹脂

グアニジンとアルデヒド類、特にホルムアルデヒドとの縮合物は熱硬化性樹脂を作るが、場合によつては他の反応性物質を添加したりして、モールディング、コーティング、積層材等に用いられる。⁽⁸⁵⁾

メラミン、ホルムアルデヒド縮合物に更にグアニジンを縮合したものはアニオン交換樹脂となる。⁽⁸⁶⁾

又グアニジンはアニオン交換樹脂の再生剤として使用出来る。⁽⁸⁷⁾

グアニジン、メラミン又はシアヌール酸とリグニンスルホン酸又はそのアルカリ塩とホルマリン又はフルフルールとを縮合させたカチオン交換樹脂がある。又紙、ガラス、織物等の仕上げ処理に用いられる。⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾⁽⁹⁰⁾

アシルグアニジンから誘導されるグアナミン⁽⁹¹⁾は熱硬化性樹脂の製造、及びキュアリングの促進剤として用いられる。⁽⁹⁰⁾

成型用樹脂は、グアニジンとシエラックとの混合物及びグアニジンとアクリロニトリルより得られる。⁽⁹²⁾⁽⁹³⁾

ハロゲン化アシルグアニジンはアミノ樹脂の硬化を促進する。⁽⁹⁴⁾

ベンゼンスルホン酸、グアニジン塩は尿素・ホルムアルデヒド樹脂生成の触媒として用いられ、又セルローズのニトロ脂肪酸エステル生成の促進剤に用いられる。⁽⁹⁵⁾⁽⁹⁶⁾

グアニジンとグリコールとの反応により線状高分子が得られる。⁽⁹⁷⁾

ジアリルグアニジンはニトロセルローズ可塑物に耐炎性を与え、顔料の製造に用いられる。⁽⁹⁸⁾⁽⁹⁹⁾

炭酸グアニジンのメタノール溶液は、ポリ醋酸ビニールの加水分解に使用される。⁽¹⁰⁰⁾

14. 殺虫剤類

グアニジン誘導体の中でグアニジンフェリサイアナイド、グアニジンアンモニウムフェロサイアナイドは魚の駆除に用いられる。⁽¹⁰¹⁾

モノ、ジカルボン酸のグアニジン塩は防虫剤となる。⁽¹⁰²⁾

グアニジン誘導体には殺虫剤、殺鼠剤、殺菌剤、寄生虫駆除剤等に使用されるものがある。⁽¹⁰³⁾⁽¹⁰⁴⁾

更にサリチルアミノグアニジンは、D. D. T. の熱分解に対する安定剤となる。⁽¹⁰⁵⁾

15. 紙

グアニジン塩は、紙のサイジングに用いる澱粉の流動性を増加する性能が非常に高く、尿素、デシアンチアミドより効果がある。⁽¹⁰⁶⁾

磷酸グアニジンで処理すると、紙が非常に燃え難くなるので障子紙、襖紙等に利用出来る。

16. 蛋白質

ケラチンは、塩酸グアニジンによつて分解される。⁽¹⁰⁷⁾

ケラチン質繊維は、グアニジンサルファイトにより弛緩するので、パーマネントウェーブに用いられる。⁽¹⁰⁸⁾

炭酸グアニジンはカゼインの精製に用いられる。⁽¹⁰⁹⁾

適当な条件下で、グアニジン塩は蛋白質の分解に使用される。⁽¹¹⁰⁾

17. ゴム

ジフェニルグアニジンがゴムの加硫促進剤としてすぐれている事が、1922年に発見されて以来、フェニルグアニジン及びアリルグアニジン誘導体は加硫促進剤並に合成ゴムの可塑剤として、グアニジンの工業的用途中重要な地位を占めている。⁽¹¹¹⁾

中でもジアリルグアニジン、ジフェニルグア

ニジンフタレート⁽¹¹³⁾、塩化亜鉛を附加したジオル
ソトルイルグアニジン⁽¹¹⁴⁾は特に有効である。

18. 其 他

グアニジンヒドロサイアナイドは、青酸カ
リ、青酸ソーダに代つて銀メッキ浴に用いられ

⁽¹¹⁵⁾
る。

硝子粉末とグアニジン塩を含む物質をよく混
合して熔融し、泡を充分且均一に発生せしめた
後冷却すると、多泡ガラス⁽¹¹⁶⁾が出来る。

文

献

- 1 Hetherington, Braham, J. Am. Chem. Soc. 45, 824(1923)
- 2 Hughes, J. Am. Chem. Soc. 62, 1258(1940)
- 3 Jones and Oriville-Thomas, Trans. Faraday Soc. 55, 193(1959)
- 4 杉野, 日化 60, 267, 351(1939)
- 5 杉野, 日化 60, 411(1939)
- 6 B. P. 642,409(1950)
- 7 U. S. P. 2,537,840(1951)
- 8 特公 昭28-1947
- 9 日特 195,463(昭27); 日特 198,530(昭27); 日特 198,972(昭28)
- 10 日特 226,357(昭28)
- 11 日特 198,529(昭27)
- 12 特公 昭28-1442
- 13 U. S. P. 2,106,938(1938); 日特 198,530(昭27)
- 14 日特 198,530(昭27)
- 15 日特 242,593(昭28)
- 16 U. S. P. 2,106,938(1938)
- 17 U. S. P. 2,010,224(1935)
- 18 U. S. P. 2,282,364(1942)
- 19 U. S. P. 2,445,975(1948)
- 20 G. P. 456,345 (1928); B. P. 280,595 (1928); F. P. 826,017(1937); U. S. P. 2,349,557 (1945); 2,375,012(1945)
- 21 U. S. P. 2,389,718(1945)
- 22 U. S. P. 2,404,774(1946)
- 23 Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" 1939, P. 198
- 24 Drenth et al, Acta Cryst. 6, 424(1953)
- 25 Otvos and Edsall, J. Chem. Phys. 7, 632(1939)
- 26 山口, 日化 78, 672(1957)
- 27 U. S. P. 1,409,963(1922)
- 28 Marckwald and Struwe, Ber. 55B, 457(1922)
- 29 G. P. 309,297; 309,298(1921)
- 30 U. S. P. 2,251,101(1941); 2,405,189(1946)
- 31 Hofmann, Hock, Ber, 43, 1866(1910)
- 32 U. S. P. 2,470,082(1949)
- 33 U. S. P. 2,434,872(1948)
- 34 U. S. P. 2,277,202(1942); 2,320,225(1943); 2,375,124(1945); 2,389,723(1945); 2,427,242(1947); B. P. 520,394(1940); 565,675(1944); Swiss P. 238,330(1945)
- 35 F. P. 792,846(1936)
- 36 U. S. P. 2,344,259(1944); 2,446,864(1948)
- 37 U. S. P. 2,286,308(1942); 2,461,538(1949); B. P. 569,040(1945); 日特 195,463(昭27); 198,529(昭27); 205,639(昭29)
- 38 U. S. P. 2,574,510(1951)
- 39 U. S. P. 2,121,337(1938); 2,364,726(1944); 2,375,124(1945); 2,417,312(1947); 2,418,696(1947); 2,448,448(1948); B. P. 611,235(1948)
- 40 U. S. P. 1,771,460(1930)
- 41 B. P. 476,229(1937); F. P. 826,947(1938)
- 42 Poliakoff, Smith, Ind. Eng. Chem. 40 335 (1948); 井上, 三益, 草野, 工化 57, 330(1954); U. S. P. 2,350,453 (1944); 2,459,818 (1949); B. P. 581,799(1946)
- 43 B. P. 422,461(1935)
- 44 F. P. 792,846(1936); U. S. P. 2,114,280(1938)
- 45 U. S. P. 1,830,970(1931)
- 46 U. S. P. 2,422,075(1947)
- 47 U. S. P. 2,400,394(1946); 2,400,395(1946); B. P. 574,881(1946)
- 48 F. P. 863,604(1941)
- 49 U. S. P. 2,469,377(1949); Dan. P. 64,773(1946)
- 50 U. S. P. 2,419,499(1947)
- 51 U. S. P. 2,469,745(1949)
- 52 U. S. P. 2,441,795(1948)
- 53 U. S. P. 2,380,620(1945)
- 54 Can. P. 377,115(1938)
- 55 U. S. P. 2,410,775(1946); B. P. 569,383(1945)
- 56 U. S. P. 2,401,733(1946)
- 57 Russell et al, J. Am. Chem. Soc. 71, 474(1947)
- 58 U. S. P. 2,384,467(1945)
- 59 U. S. P. 1,902,005(1933)
- 60 U. S. P. 1,496,792(1924)
- 61 Can. P. 364,797(1937)
- 62 U. S. P. 2,287,986(1942)