報 文

(信越化学工業株式会社直江津工場*) (昭和28年7月7日受理)

石灰窒素分析法の研究(第3報)

加圧硝酸分解による尿素の迅速定量法

稲 葉 栄 也

Studies on Analysis of Calcium Cyanamide. III.

Rapid Estimation of Urea by Decomposition with Nitric Acid and Pressure

HIDEYA INABA

(Naoetsu Plant of Shin-Etsu Chemical Industries Company)

Urea is present, together with dicyan diamide, in weathered or hydrated calcium cyanamide. The determination of urea in such case is usually made by urease or xanthohydrol method, but these methods are rather complicated, require longer period of time for the estimation and are not suitable methods to be applied for plant testing method. Since the rapid estimation of dicyan diamide, as described in the second report of this series, gives higher value than that estimated by the official method when the sample contained urea, the reaction of

is applied with pressure and confirmed that the reaction is quantitatively completed within 2.5~3.0 hours. Thus, the quantitative estimation of urea in a very short time is established with satisfactory result by application of this reaction.

(Received July 7, 1953).

I 緒 言

ジシアンジアミドを加圧下に稀硝酸と反応せしめる時は定量的に硝酸グアニールウレアを生じ、簡単且つ迅速に定量し得る事は第2報として先に報告した¹⁾。此の際尿素が共存する時は定量値が高くなるがこの原因は尿素が、

第 1 表

	尿 素 (g)			
	100°C		120°C	
	N/4	N/2	N/4	N/2
15 分	0.0149 — —	— — —	0.105 0.097 0.110	0.0995 — —
1 時間	0.0373 — —	0.0468 — —	0.160 0.188 0.191	0.178 — —
2 時間	0.0705 — —	0.063 — —	0.194 0.195 0.192	0.182 — —
3 時間	0.0835 — —	0.072 — —	0.196 0.195 0.195	0.191 — —
4 時間	0.105 — —	— — —	— — —	— — —
7 時間	0.138 — —	— — —	— — —	— — —
15時間	0.178 — —	— — —	— — —	— — —

(試料 0.197g使用)

なる反応により硝酸を消費するためである。この反応を利用した尿素の定量条件及びジシアンジアミド共存時の定量法を検討し、満足すべき結果を得た。

II 尿素の定量条件

第2報に述べた反応容器を使用し、加熱温度、加熱時間、硝酸濃度を第1表の如き組合せて実験した。

以上の結果から 120°C、2~3時間で N/4 硝酸を使用すれば、完全に分解定量する事が出来る。

III 尿素、ジシアンジアミド混合物定量条件

尿素とジシアンジアミドの混合物に N/4硝酸を加え、夫々100°C で15分間、120°C で3時間加圧反応せしめた時の硝酸消費量を A cc, B cc, とする時は、試料中の尿素含有量(g)は次式で表わされる事になる。

$$(B-A) \times 0.00749 = \text{尿素(g)}$$

第2表に尿素 0.197g, ジシアンジアミド 0.196g を混じたものにつき実験した結果を示す。

第 2 表

実験番号	ジシアンジアミド		尿 素	
	理論値	定量値	理論値	定量値
1	0.196 g	0.259 g	0.197 g	0.196 g
2	"	0.218	"	"
3	"	0.208	"	"
4	"	0.270	"	"
5	"	0.196	"	"
6	"	0.276	"	"
7	"	0.238	"	"
8	"	0.263	"	"
9	"	0.265	"	"
10	"	0.186	"	"

ジシアンジアミドの値が非常に高いので 100°C, 15分における尿素的分解率を検討した。

* 新潟県直江津町

第 3 表

試料採取量	分解した尿素	分解率	換算ジシアンジ アミド
0.2 g	0.0149 g	7.45%	0.0420 g
0.1	0.0052	5.20	0.0147
0.05	0.00224	4.43	0.0063

即ち尿素の分解率はその含有量の多い程高くなり、ジシアンジアミドの定量値に対し、分解尿素量の 2.82 倍だけ高い値を与えるわけである。従って尿素の分解は極力避けねばならないが、反応温度を下げて実験した結果、反応温度の低下は単に反応時間の延長を必要とするのみで余り効果はない。

第 4 表

反応温度 (°C)	反応時間 (分)	実測値	実測値 理論値 × 100
100	15	1.00	102.04
80	60	0.0899	91.73
	90	0.0987	100.71
	120	0.0995	101.84
70	30	0.0512	52.24
	120	0.0851	86.84

第 5 表

試料	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	ジシア ンジア ミド 実測値
0.098 g	80	90	0.142 g
0.098	80	90	0.123

今近似的に 100 °C, 15 分間反応における尿素の分解量が尿素含有量に比例するものとして次の補正を行えば、正確なるジシアンジアミドの値を知る事が出来る。

$$A \times 0.021 - (B - A) \times 0.00749 \times \frac{0.0149}{0.2} \times 2.82$$

$$= A \times 0.021 - (B - A) \times 0.00749 \times 0.21$$

= ジシアンジミドの真値

尿素の量を U で表わせば、

$$= A \times 0.021 - U \times 0.21$$

となり、これを第 2 表のジシアンジアミドに適用すれば、

$$0.237 - 0.196 \times 0.21 = 0.196$$

となり理論値と極めて良く一致する。

IV 粒状石灰窒素分析法

上記の理論から粒状石灰窒素中のジシアンジアミド及び尿素は簡単迅速に定量する事が出来、その定量値は満足するに足るものである。

即ち、磨砕した試料 4g を 250 cc メスフラスコに秤取し、アセトン 250 cc を用いて 2 時間抽出後濾過、濾液 50 cc を 2 個の反応器に夫々分取し、N/4 硝酸 15 cc を加え、一方を 100 °C で 15 分間、他方を 120 °C で 2 時間加熱反応せしめたる後苛性ソーダを用いて滴定し、反応にあつかった硝酸の量を求める。この値を夫々 A 及び B とする時は次の関係が成立する。

$$(B - A) \times 0.00749 \times \frac{32}{60} \times \frac{5}{4} \times 100 = \text{尿素態窒素\%}$$

$$\{A \times 0.021 - (B - A) \times 0.00157\} \times \frac{28}{42} \times \frac{5}{4} \times 100$$

$$= \text{ジシアンジアミド態窒素\%}$$

分析例は第 6 表の如くである。

第 6 表

実験 番号	ジシアンジアミド (N%)		尿 素 (N%)	
	公 定 法	本 法	ウレアナゼ法	本 法
1	1.98	2.05	0.65	0.69
2	—	2.13	—	0.72
3	—	1.95	—	0.74
4	—	1.98	—	0.74
5	—	1.96	—	0.71
6	—	1.84	—	0.77
平均	1.98	1.99	0.65	0.72

V 結 論

第 2 報に報告した硝酸グアニールウレア生成反応に応用するジシアンジアミド定量法において、多量の尿素が共存する場合に定量値が高くなる理由を解明し、同時に若干の操作を加える事により、極めて正確に石灰窒素中に共存するジシアンジアミド及び尿素を同時に定量する事が出来た。

本法はその定量値概ね正確であり、単なる迅速法としてより以上に利用し得るものである。

(昭和 27 年 10 月 2 日 日本化学会新潟地方大会講演)

文 献

- 1) 稲葉栄也：分析化学, 3, 111(1954).

(信越化学工業株式会社直江津工場*) (昭和 28 年 7 月 7 日受理)

石灰窒素分析法の研究(第 4 報)

シアナミド態窒素の定量

稲 葉 栄 也・柳 沢 代 治

Studies on Analysis of Calcium Cyanamide. IV.
Quantitative Estimation of Cyanamide Nitrogen

HIDEYA INABA and DALI YANAGISAWA

(Naoetsu Plant of Shin-Etsu Chemical Industries Company)

The present official method of quantitative estimation of cyanamide nitrogen in calcium cyanamide is investigated and found—(1). There are differences in time of shaking to give the maximum value