

Sodium Isocyanate 의 製法 및 Na₂CO₃, Urea, Biuret 混存時 그의 定量分析法에 關한 研究

鞠 塚 豪*

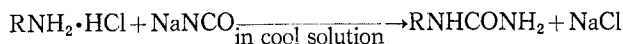
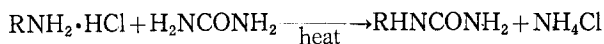
(Received October 7, 1963)

Cheho Cook: Preparation of Sodiumisocyanate and its Analyzing Method in the Presence of Impurities Na₂CO₃, Urea, and Biuret

Studied the reaction mechanism and optimal reaction condition of the process of preparing sodium isocyanate, by means of heating reaction of sodium carbonate and urea. Proposing, at the sametime, the quantitative analyzing method of sodium isocyanate in the presence of impurities of Na₂CO₃, urea and biuret. 1. Sodium isocyanate could be prepared by means of heating reaction of sodium carbonate and urea. 2. Adding urea into the heated sodium carbonate is reasonable. 3. Quantitative analysis of sodium isocyanate in the presence of impurities, Na₂CO₃, urea and biuret could be done by the following method:-adding nitrobarite solution into sample solution in order to remove CO₃ and neutralize the solution, filtering off BaCO₃, and then precipitating isocyanate as a silver salt, filtering off AgNCO, and then, titrating remaining AgNO₃ with NH₄SCN, (indicator FeNH₄(SO₄)₂)

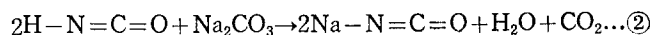
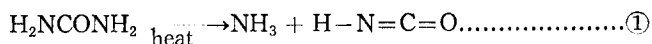
有機 carbanilide 의 從來의 製法은 amine 의 鑛酸鹽과 urea 를 長時間 加熱하는 方法을 使用하여 왔으나 收得量이 80~90% 程度이며 製品이 着色하는 缺點이 있었다.

이點 sodium isocyanate 를 使用하면 amine 의 鑛酸鹽溶液과 冷時에 反應하여 거의 定量的으로 carbanilide 를 生成하며 製品도 着色함이없다는 長點이 있다.



여기서 urea 를 加하여 加熱反應시키는 代身 urea 를 事前에 加熱하여 一種의 活性 urea 라고 看做되는 isocyanic acid 의 鹽을 製造하여 冷溶液에서 反應시킬 수 있다는 것은 興味있는 process 라고 生覺되며 또한 簡便하고 低廉하게 sodium isocyanate 를 生産할 수 있는 方法이라고 생각된다.

Sodium isocyanate Na-NCO(or K-NCO)의 製法은 炭酸 alkali 를 ammonia 와 高溫에서 反應시키는 方法,¹⁾ KCN 를 NaOBr 로 酸化시키는 方法²⁾ 등이 있으나 著者は 尿素가 高溫에서 分解하여 ammonia 와 cyanic acid 가 되는點에 着眼해서, 炭酸 alkali 存在下에 尿素를 高溫에서 作用시켜 cyanic acid 로 分解하는 即時 安定한 isocyan 酸鹽으로 固定시키므로써 收得率이 良好한 sodium isocyanate 의 製法을 企圖하였으며,

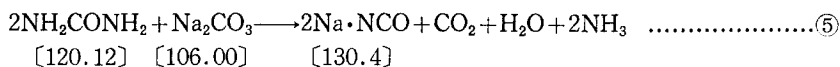


* College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul Korea.

이 方法으로 製造한 sodium isocyanate 및 이에 混在할 可能性이 있는 NH₂CONH₂, Na₂CO₃, biuret 등이 存在했을 때에 sodium isocyanate의 簡便한 定量法을 檢討하였으므로 이에 報告코저 한다.

實 驗

A. 合 成



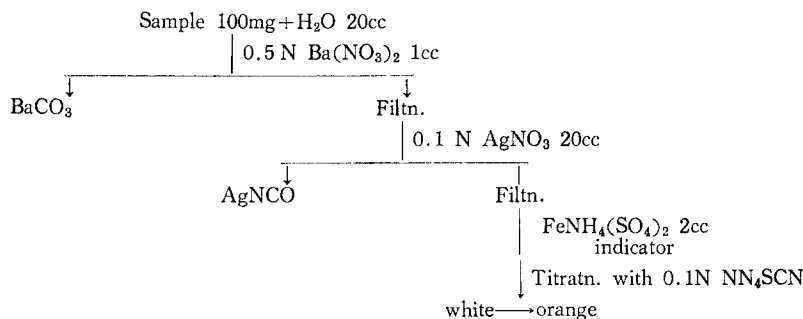
磁製皿에 Na₂CO₃를 加하여 加熱攪拌, Na₂CO₃가 物理的으로 含有하고 있는 水分을 飛散시키고 溫度가 150~170°C에 達했을때 urea (urea의 mp.는 132.7°)을 少量씩 攪拌하면서 添加한다. 其間 反應溫度는 恒常 150~170°C를 維持한다. urea의 添加가 끝나도 攪拌을 繼續하여 全體의 外樣이 均一하게 보슬보슬하게 되면 反應이 끝난것으로 본다.

TABLE I.—Preparation of sodium isocyanate

Exp. No	Na ₂ CO ₃ 0.47 mole	Urea	Products	Analyzed%(NaNCO)
1	50 g.	30 g. (2×0.25 mole)	55.2 g.	57.5%
2	50 g.	65 g. (2×0.54 mole)	65.0 g.	87.3%
3	50 g.	50 g. (2×0.416mole)	60.0 g.	84.0%

B. 分 析

Principle: sample 水溶液에 Ba(NO₃)₂를 加함으로서 共存하는 CO²⁻를 BaCO₃로서 除去하고 다음에 過剩量의 AgNO₃ 規定液을 加하여 AgNCO로서 除去한後 過量의 AgNO₃ 量을 NH₄SCN 로서 逆滴定하여 그 差로서 NaNCO의 含量을 計算한다.



Procedure: sample 約 100mg을 正確히 秤取하여 純水 20cc에 溶解시키고 여기에 nitrobarite test solution을 充分히 加하여 BaCO₃의 沈澱을 完結시킨後 glass filter로 沈澱을 濾去, 10cc의 純水로 洗滌하여 濾液과 合하고 여기에 0.1 N AgNO₃ 20cc을 注加함으로서 AgNCO의 沈澱을 完結시킨다. 이것을 다시 glass filter로서 沈澱을 除去, 純水 10cc로 洗滌하여 洗液을 濾液과 合친다. 여기에 指示藥으로서 FeNH₄(SO₄)₂ T.S.을 2cc 加하여 0.1 N NH₄SCN으로 滴定, 乳白色이 橙色으로 變하는點을 end point로하여 含有하는 NaNCO를 計算한다.

$$\text{NaNCO의 \%} = \frac{\{(y-z)+R\} \times 6.5 \times 100}{x}$$

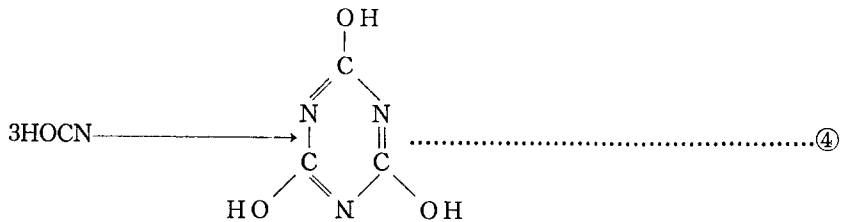
- x.....Sample의 mg
- y.....0.1 N AgNO₃ 添加cc × F = 20F (F = factor)
- z.....0.1 N NH₄SCN 消費 cc × F
- 6.5.....0.1 N AgNO₃ 1cc中의 NaNCO 含量 mg
- R.....盲驗補正 cc (20°C에서의 0.2)

考 察

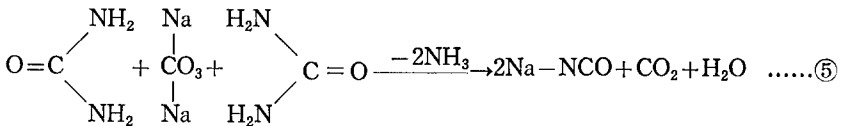
A. 合成에 關한 考察

Isocyan 酸鹽의 生成機構에 對하여 考察하여 볼때

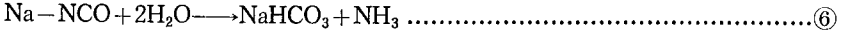
① 式은 Wöhler의 尿素合成의 逆反應이라 思慮되며³ 尿素를 單獨으로 150~170°C로 加熱하면 一旦生成한 cyan 酸이 尿素와 結合하여 biuret가 生成하든지 或은 cyan 酸이 重合하여 cyanuric acid가 生成할 것이라 思慮된다.



그러나 urea의 -NH₂의 水素는 -C=O 陰性基의 影響을 받아 大端히 活性임으로 Na₂CO₃ 存在下에 尿素를 加熱하면 ①, ③式과 如히 脫 ammonia가 일어나면서 biuret가 生成하려고 하는 刹那 =N-Na 結合이 일어나서 biuret를 生成치않고 Na-N=C=O를 形成하는 것으로 生覺된다.



NaNCO는 水分存在下 經日하면 分解하여 ammonia臭가 나는 點으로보아 ⑤式에서 生成하는 H₂O는 一部 Na-NCO를 分解하여 다음 反應도 일어날 것이라 生覺된다.



⑥式에서 生成한 NaHCO₃는 熱로因하여 Na₂CO₃가되며 이것은 다시 urea와 反應할 것이다. urea와 炭酸 alkali로 isocyan 酸鹽의 生成機構은 isocyan 酸鹽의 收得量으로보아 ⑤式의 機構로 進行한다고 본다.

上記와 如히 推測되는 反應機構(①→⑥)로 보아서 ⑤式에서 生成하는 H₂O로 因한 ⑥式의 副反應은 一部 不可避하다 하더라도 Na₂CO₃와 urea를 接觸시키기 前에 原料에 物理적으로 含有하고 있는 水分은 完全히 除去해야만 될 것이며 ③, ④의 副反應을 免하기 爲하여는 Na₂CO₃와 urea를 接觸시키는 操作過程도 重要하다고 본다.

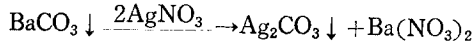
卽 처음에 Na₂CO₃를 加熱하여 物理적으로 含有하고 있는 水分을 充分히 飛散시킨後 urea가 脫 ammonia를 이끄는 溫度 150~170°C에 이르면 Na₂CO₃를 잘 攪拌하면서 urea를 少量씩 添加하므로써 脫 ammonia가 일어나고 cyanic acid가 生成하는 卽時 周圍에 充分한 Na₂CO₃가 待期하

고 있다가 cyanic acid와 結合하여 ⑤式으로만 反應이 일어나도록 하여야 된다.

萬一 urea를 Na₂CO₃보다 먼저 加하던지 또는 urea와 Na₂CO₃를 混合하여 加熱하면 相當量의 ③, ④의 副反應 惹起를 免치 못할 것이다.

B. 分析에 關한 考察

- 1) Urea, biuret는 本方法에서 共存해도 無妨하다.
- 2) 0.5 N nitrobarite test solution의 量은 CO₃''含量에 左右되나 0.5~1cc면 充分하다.
- 3) BaCO₃↓는 반듯이 除去해야 된다. 不然이면 AgNO₃ 規定液을 加할때



로서 AgNO₃ 規定液을 消費하게 된다.

4) 補正值 R은 sample을 取하지 않고 Na₂CO₃만으로 盲驗하면 BaCO₃가 比較的 易溶性이기때 문에 0.1 N AgNO₃를 一部消費하게되어 0.1 N NH₄SCN로 逆滴定할때 實際보다 少量消費하게 된다. 그러므로 그差을 加算하여 計算하여야 될 것이다. 上記 procedure로 하는 境遇 20°C의 室 溫에서 0.2cc의 差를 나타냈다. 이 R은 實驗條件에 따라 그때그때 定하여야하나 여러번의 實驗 例로보아 0.2로 定해도 無妨할 것이다.

補正值 R의 繁雜을 避하기 爲하여 BaCO₃↓의 溶解積보다 작은 Pb(NO₃)₂↓로서 CO₃''를 除 去할 目的으로 Ba(NO₃)₂ test solution代身 Pb(NO₃)₂ test solution을 使用하여보았다. 盲驗에서는 R의 加算이 必要치않음을 알았으나 NCO'가 Pb와 難溶性鹽을 形成함으로 檢體中の NCO'의 一 部를 沈澱시키는 結果를 招來하여 nitrobarite代身 Pb(NO₃)₂를 使用하는 것은 不可함을 알았다.

5) FeNH₄(SO₄)₂ indicator를 加할때 重質의 沈澱이 生成하나 이것은 BaSO₄↓의 沈澱으로서 滴 定에는 支障이 없다.

6) 本滴定에 있어 end point는 매우 銳敏하여 1滴으로서 乳白色에서 橙色으로 變한다.

7) nitrobarite로 CO₃''를 除去한 濾液에 對하여 indicator로서 K₂CrO₄, eosine, fluorescene-Na을 各 使用하여 0.1 N AgNO₃를 直接滴定해 보았으나 end point가 確實치않었다.

- 8) BaCO₃^{K_s}1.9 × 10⁻⁹
- Pb(CO₃)₂.....1.7 × 10⁻¹¹
- Ag₂CO₃.....5.0 × 10⁻¹²
- BaSO₄1.2 × 10⁻¹⁰
- AgNCO1.7 × 10⁻⁷

TABLE II. — Volumetric Analysis of NaNCO

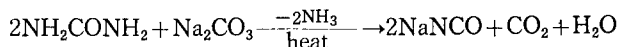
Exp. No.	NaNCO Sample mg	Na ₂ CO ₃ mg	Subst. added	H ₂ O	0.5N Ba(NO ₃) ₂ T.S.	1.N Pb(NO ₃) ₂ T.S.
1	—	—	—	20 cc	—	—
2	—	50 mg	—	20 cc	2 cc	—
3	—	50 mg	—	20 cc	—	2 cc
4	—	50 mg	urea 30 mg	20 cc	2 cc	—
5	—	50 mg	urea & biurete(1 : 1) 50 mg	20 cc	2 cc	—
6	99 mg	—	—	20 cc	3 cc	—
7	101 mg	—	—	20 cc	0.5 cc	—
8	103.5 mg	—	—	20 cc	1 cc	—
9	105 mg	—	Na ₂ CO ₃ , urea, biurete (1:1:1) 50 mg	20 cc	1 cc	—

TABLE III.—Volumetric Analysis of NaNCO

Exp. No.	H ₂ O washed(1st)	0.1N AgNO ₂ (F=0.998)	H ₂ O washed(2nd)	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ T.S.	0.1 N NH ₄ SCN (F=0.978)	Na-NCO%
1	—	10 cc	—	2 cc	10.2 cc	—
2	10 cc	10 cc	—	2 cc	10.0 cc	—
3	10 cc	10 cc	—	2 cc	10.2 cc	—
4	10 cc	10 cc	—	2 cc	10.0 cc	—
5	10 cc	10 cc	—	2 cc	10.0 cc	—
6	10 cc	20 cc	10 cc	2 cc	6.95 cc	87.73
7	10 cc	20 cc	10 cc	2 cc	7.0 cc	88.23
8	10 cc	20 cc	10 cc	2 cc	6.7 cc	87.80
9	10 cc	20 cc	10 cc	2 cc	6.1 cc	87.90

總 括

1. urea 와 sodium carbonate 는 다음反應式으로 sodium isocyanate 를 生成한다.



2. 加熱된 恒常過量의 Na₂CO₃ 에 urea 를 加함이 可하다.

3. Na₂CO₃, urea, biuret 存在下에 sodium isocyanate 의 定量分析은 sample 水溶液에 充分한 量의 nitrobarite solution 을 加하여 共存하는 CO₃''를 BaCO₃ ↓로서 除去하고 이 濾液에 過剩量의 0.1 N AgNO₃ 를 加하여 NCO' 를 Ag 鹽으로서 沈澱 除去하고 이 濾液을 FeNH₄(SO₄)₂ T.S. 을 指示藥으로 하여 0.1 N NH₄SCN 로 逆滴定함으로써 可能하다.

REFERENCES

- (1) W. Siepermann, *D.P.*, 38,012.
- (2) W.H. Dehn, *et al.*, *J.A.C.S.*, 31, 1229(1909).
- (3) T.L. Danis, *J.A.C.S.*, 44, 2595(1922).