

Karl-Heinz Linke und Rainer Taubert

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XVI¹⁾

Notiz über ein neues, einfaches Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Hydrazin

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 29. Januar 1970)

Zur Gewinnung von wasserfreiem Hydrazin sind die verschiedensten Verfahren^{3,4)} bekannt: Solvolyse von Hydraziniumsalzen, thermische Zersetzung von Hydrazinverbindungen, Entwässerung von Hydrazin/Wasser-Gemischen auf physikalischem und chemischem Wege.

Da die Erdalkalipernitride bereits unter sehr schonenden Bedingungen außerordentlich leicht mit Wasser reagieren, wobei neben dem jeweiligen Hydroxid nur Ammoniak, Stickstoff, Wasserstoff und Hydrazin entstehen^{5,6)}, bot sich der Versuch an, wasserhaltiges Hydrazin mit dem leicht darstellbaren Bariumpernitrid, Ba₃N₄, zu absolutieren.

Etwa 95proz. Hydrazin, nach Raschig²⁾ durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit Natriumhydroxid und anschließende Destillation gut zugänglich, wurde zur Entfernung des restlichen Wassers unter Eiskühlung mit Bariumpernitrid umgesetzt. Nach Filtration unter Luftausschluß wurde das absolute Hydrazin i. Vak. destilliert.

Die Bestimmung des Hydrazingehaltes erfolgte nach drei voneinander unabhängigen Analysemethoden: Jodometrische Titration (100.2%), acidimetrische Titration (100.0%) und bromatometrische Titration (99.7%). Die Genauigkeit dürfte nach vorsichtiger Abschätzung $\pm 0.5\%$ betragen.

Zur Reinheitskontrolle wurden weiterhin gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt, die nur Signale des Hydrazins zeigten. Auch der Brechungsindex n_D^{20} 1.4695 beweist, daß reines, wasserfreies Hydrazin vorliegt.

Die Vorteile des hier beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von absolutem Hydrazin liegen vor allem in der leichten Ausführbarkeit -- es ist keine Spezialapparatur erforderlich -- und darin, daß das aus überschüssigem Bariumpernitrid und absolutem Hydrazin sich möglicherweise bildende Bariumhydrazid⁷⁾ erst bei Temperaturen oberhalb 300° explodiert. Im Hinblick auf die hier angewandten niedrigen Temperaturen erscheint die Explosionsgefahr daher außerordentlich gering. Die Ausbeute an wasserfreiem Hydrazin ist relativ hoch (ca. 80%). Größere Mengen des Bariumpernitrids können unter Dekalin ohne Zersetzung wochenlang aufbewahrt werden.

¹⁾ XV. Mitteil.: K.-H. Linke und D. Skupin, Z. Naturforsch. 25b, 3 (1970).

²⁾ F. Raschig, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 1927 (1910); G. Brauer, Handbuch der Präp. Anorgan. Chemie, S. 360, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954.

³⁾ H. Bock, Z. anorg. allg. Chem. 293, 264 (1958).

⁴⁾ H. Bock und G. Rudolph, Z. anorg. allg. Chem. 311, 117 (1961).

⁵⁾ K.-H. Linke und H. Lingmann, Z. anorg. allg. Chem. 366, 89 (1969).

⁶⁾ K.-H. Linke, H. Lingmann und R. Taubert, Z. Naturforsch. 24b, 937 (1969).

⁷⁾ K.-H. Linke und R. Taubert, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Herrn Prof. Dr. F. Fehér danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung von Bariumpernitrid erfolgte nach der angegebenen Vorschrift^{8,9)} durch Erhitzen von Bariumazid in Dekalin:



Zur Umsetzung mit dem wasserhaltigen Hydrazin wird das Bariumpernitrid nach Dekantieren des Dekalins, Auswaschen mit absol. Äther und Trocknen i. Vak. unter Stickstoff isoliert.

Darstellung von wasserfreiem Hydrazin: 50 g 95proz. Hydrazin, hergestellt nach Raschig²⁾, werden langsam unter Eiskühlung und Einleiten von Stickstoff zu der berechneten Menge von 11.5 g (24.6 mMol) Bariumpernitrid (geringer Überschuß) gegeben. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird 1 Stde. bei etwa 5° gerührt. Anschließend wird der feste Rückstand mit einer verschließbaren Glasfritte abgesaugt und das Hydrazin bei etwa Sdp.₁₀₀ 60° destilliert. Die im Rückstand neben Bariumhydroxid noch vorliegende geringe Menge Bariumpernitrid wird durch Zugabe von Wasser zersetzt. Ausb. an wasserfreiem Hydrazin: 38.5 g (81%).

Analysen: Die Entnahme des Hydrazins für die jodometrische, acidimetrische und bromatometrische Titration erfolgte mit einer Pipette unter Reinststickstoff. Die Proben wurden in einem verschließbaren Gefäß, ebenfalls unter Reinststickstoff, zur Auswaage gebracht.

⁸⁾ Y. Okamoto und J. C. Goswami, *Inorg. Chem.* **5**, 1281 (1966).

⁹⁾ K.-H. Linke und H. Lingmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **366**, 82 (1969).

[35/70]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635
Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Erscheint monatlich.

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.