

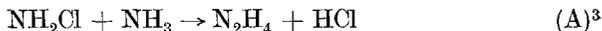
## Zur Raschig-Synthese von Hydrazin

Von  
E. Abel\*

(Eingelangt am 29. November 1955)

Die auf *F. Raschig* zurückgehende Synthese von Hydrazin aus Chloramin und Ammoniak wird im Sinne der kürzlich dargelegten „Chemie des  $\text{NH}_2$ -Radikals“ diskutiert. Es dürften drei Molformen sein, nach denen Chloramin zu reagieren vermag. Mechanismen verschiedener Reaktionen, an denen Chloramin beteiligt ist, werden von diesem Standpunkt aus entwickelt.

Vor etwa einem halben Jahrhundert hat *F. Raschig*<sup>1</sup>, dieser bedeutende Techniker und Anorganiker, zur Herstellung von Hydrazin ein neues Verfahren angegeben, das nicht nur vom technischen<sup>2</sup>, sondern auch vom wissenschaftlichen Standpunkt von besonderem Interesse ist: Bildung von Hydrazin durch Umsetzung zwischen Chloramin und Ammoniak. Schon mit ihrer Entdeckung hat die Einfachheit der Bruttoreaktion



\* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

<sup>1</sup> Z. angew. Chem. **19**, 1748, 2088 (1906); **20**, 2068 (1907); Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4580 (1907), „Vorlesungsversuche aus der Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen“; Chem.-Ztg. **31**, 926 (1907) (Vortrag, gehalten auf der 79. Versammlung der Naturforscher und Ärzte in Dresden; dieser Vortrag schließt — charakteristisch für den Vortragenden und seine Zeit — mit der etwas spöttischen Bemerkung: „Es ist demnach doch nicht so ganz unsinnig, wenn man sich über Katalyse Gedanken macht“); Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig und Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1924. Siehe auch *H. Zimmer*, Chem. Ztg. **79**, 599 (1955).

<sup>2</sup> Siehe etwa *L. F. Audrieth* und *B. A. Ogg*, The Chemistry of Hydrazine. New York: John Wiley & Sons Inc., London: Chapman & Hall Ltd. 1951. — *H. S. Booth*, Inorganic Synthesis, New York: McGraw-Hill-Book Co. Ltd. 1939. — *H. H. Sisler*, *C. E. Boatman*, *E. T. Neth*, *R. Smith*, *R. W. Shellman* und *D. Kelmers*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3912 (1954). — *H. H. Sisler*, *E. T. Neth* und *F. R. Hurley*, ebenda **76**, 3909 (1954); letztere Arbeit handelt von der Synthese in flüssigem Ammoniak. Siehe auch *J. Jander*, Z. anorg. Chem. **280**, 264, 277 (1955); Naturwiss. **42**, 178 (1955).

<sup>3</sup> *E. Wiberg* und *M. Schmidt* [Z. Naturforsch. **6** b, 336 (1951)] erwägen

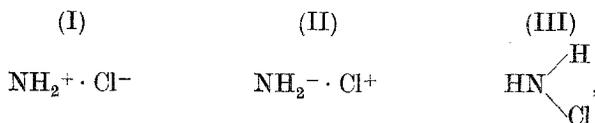
nicht darüber hinweggetäuscht, daß hier keineswegs eine eingeleisige Umsetzung vorliegt, sondern daß letztere sich unter bestimmten Bedingungen heraushebt aus einer Fülle von Begleitvorgängen. Eine reiche Literatur ist dieser Erkenntnis entwachsen.

Es ist die beiderseitige Partnerschaft je einer Molart mit dem „Gehalt an  $\text{NH}_2$ “, die die Vielheit der Reaktionentypen schafft; die „Chemie dieses Radikals“ wurde vor kurzer Zeit an Hand der Rechtskomponente von (A), des Hydrazins, zu entwickeln gesucht<sup>4</sup>; ein ähnlicher Versuch an Hand der Linkskomponente von (A), des Chloramins, ist Gegenstand vorliegender Ausführungen.

Die Mannigfaltigkeit der Reaktionen mit Hydrazin als Partner sowie auch ihre gelegentlich mangelnde Reproduzierbarkeit wurde damals darauf zurückgeführt, daß das genannte Radikal sich nicht nur als Elektron-Donor, sondern auch als Elektron-Akzeptor, mithin sowohl reduktiv als oxydativ betätigen kann, also im Reaktionsverlaufe nicht nur als  $\text{NH}_2^+$ , sondern auch als  $\text{NH}_2^-$  aufzutreten vermag. Man wird somit kaum fehlgehen, diese Doppelnatur der  $\text{NH}_2$ -Gruppe auch in den Reaktionen des Chloramins aufzusuchen; dies ließe sich nun auch mit Erfolg durchführen, und es würde keinerlei zusätzlicher Annahme bedürfen, wenn nicht manche Chloramin-Reaktionen des weiteren auf eine Molform zu weisen scheinen, die neben ihrem polaren Charakter —

H  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$  — eine unpolare Konfiguration  $\text{N}:\text{H}$  vermuten läßt<sup>5</sup>. Dem-  
 Cl

nach wären es *drei* Gestaltungen, nach denen  $\text{NH}_2\text{Cl}$  zu reagieren vermag, in kurzer Ausdrucksweise:



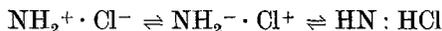
Molekülbilder, die sich in der Tat ohne nennenswerte Willkür aus der Chemie des Chloramins abzeichnen lassen.

auf Grund von Erfahrungen in wasserfreier ätherischer Lösung, ob in wäßrigem System die *Raschig*-Synthese in der Tat über intermediär gebildetes Chloramin vor sich geht.

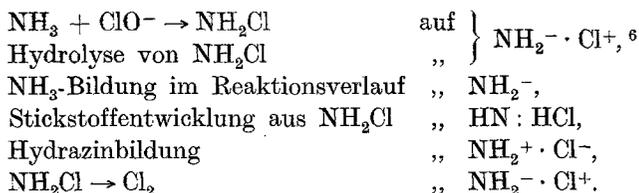
<sup>4</sup> Mh. Chem. 84, 527 (1953); 85, 441 (1954).

<sup>5</sup> Dieser letzteren Auffassung neigen insbesondere neuere Arbeiten zu; Chloramin als „imid donor“ [*L. F. Audrieth* und *R. A. Rowe*, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4726 (1955); siehe auch *E. Colton*, *M. M. Jones* und *L. F. Audrieth*, ebenda 76, 2572 (1954); *L. F. Audrieth*, *E. Colton* und *M. M. Jones*, ebenda 76, 1428 (1954); *L. F. Audrieth* und *L. H. Diamond*, ebenda 76, 2572, 4869 (1954); *L. H. Diamond* und *L. F. Audrieth*, ebenda 77, 3131 (1955)].

Hält man an dieser Dreiform und ihren gegenseitigen Umsetzungen

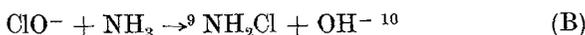
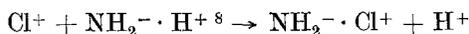
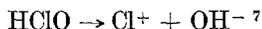


fest, so weist, wie vorweg angeführt sei,



Im Sinne dieser Molformen seien im folgenden für eine Reihe von Chloramin-Reaktionen deren Mechanismen entwickelt, wobei die jeweiligen Reaktionsschritte möglichst unter Aufspaltung zu Radikalumsetzungen angeführt seien, wobei der Ioncharakter der ins Spiel tretenden Radikale deutlich hervortritt.

Bildung von Chloramin aus Ammoniak und Hypochlorit



Die Reaktion, deren Gleichgewicht von *R. E. Corbett*, *W. S. Metcalf* und *F. G. Soper*<sup>11</sup> bestimmt worden ist, vollzieht sich, wie *I. Weil* und *J. C. Morris*<sup>12</sup> in einer sehr exakten Untersuchung gezeigt haben, bimolar, wobei je nach den Aziditätsbedingungen  $[\text{NH}_3]$  bzw.  $[\text{NH}_4^+]$  und  $[\text{HClO}]$  bzw.  $[\text{ClO}^-]$  die Komponenten der — in analytischem Sinne — jeweiligen

<sup>6</sup> Nach *E. C. Franklin* (The Nitrogen System of Compounds, New York: Reinhold Publishing Corp. 1935) kann  $\text{NH}_2\text{Cl}$  als unterchlorige Säure aufgefaßt werden unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch  $\text{NH}_2$ ; gemäß obiger Auffassung:  $\text{Cl}^+ \cdot \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^+ \cdot \text{NH}_2^-$ .

<sup>7</sup> In Analogie etwa zu  $\text{HJO}$ .

<sup>8</sup> Diese etwas seltsame Schreibweise für  $\text{NH}_3$  würde hier wie im Folgenden, wenn auch etwas zögernd, gewählt, um die Radikalumsetzungen möglichst scharf zum Ausdruck zu bringen.

<sup>9</sup> Die Pfeilzeichen bedeuten lediglich die Reaktionsrichtung ohne Rücksicht auf Gegenreaktionen und Gleichgewichte.

<sup>10</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung aus  $\text{H}^+ + \text{OH}^-$  wird der Kürze halber nicht angeschrieben.

<sup>11</sup> *J. Chem. Soc. London* 1953, 1927;

$$\frac{[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{ClO}^-]} = 6,2 \cdot 10^2 \quad (15^\circ \text{C});$$

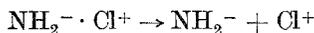
siehe auch *R. Chapin*, *J. Amer. Chem. Soc.* 51, 2113 (1929).

<sup>12</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1664 (1949).

Partner sind; ihre Aziditätsabhängigkeit bedingt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von (B) mit der  $H^+$ -Ionkonzentration variiert, und zwar, wie sich leicht ergibt, ein Maximum durchläuft<sup>13</sup>.

### Hydrolyse von Chloramin<sup>14</sup>

Ihr Mechanismus leitet sich aus obiger Reaktionsfolge ab:



<sup>13</sup> Die Berechnung — von den Autoren, wie es scheint, nicht durchgeführt — gibt für  $[H^+]$  im Geschwindigkeitsmaximum:

$$[H^+]_{\max.} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1} K_w}$$

und für den Maximalwert des  $[H^+]$ -abhängigen bimolaren Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$ , bezogen auf die analytischen Konzentrationen ( $NH_3$ ) und ( $ClO^-$ ):

$$k_{\max.} = \frac{\varkappa}{\left(1 + \sqrt{\frac{K_1 K_2}{K_w}}\right)^2},$$

wo  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_w$  die bezüglichen Dissoziationskonstanten von  $HClO$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$  sind und  $\varkappa$  der bimolare Geschwindigkeitskoeffizient ist, bezogen auf die tatsächlichen Konzentrationen  $[NH_3]$  und  $[HClO]$ .  $[H^+]_{\max.}$  bzw.  $pH_{\max.}$  berechnet sich zu 8,33,  $k_{\max.}$  [mit <sup>12</sup>  $\varkappa = 3,7 \cdot 10^{+8}$  ( $25^\circ C$ )] zu  $4,8 \cdot 10^6$  [(Mol/l)<sup>-1</sup> · Min.<sup>-1</sup>,  $25^\circ C$ ]. In sehr guter Übereinstimmung hierzu erhält man aus der graphischen Extrapolation (l. c., S. 1667, Fig. 1)  $10^6 < k_{\max.} < 10^7$  bei  $8 < pH_{\max.} < 9$ .

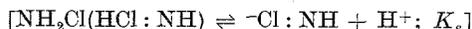
Wie außerordentlich  $H^+$ -abhängig in Verfolg dieser Verhältnisse die zu Chloramin führende Umsetzung zwischen Ammoniak und Hypochlorit ist, ergibt sich aus nachfolgender, nunmehr ergänzter Tabelle (l. c., S. 1666, Tabelle III):

pH	$k \cdot 10^{-3}$	pH	$b \cdot 10^{-3}$
4,60	8,9	10,9	92
4,71	13,0	12,05	7,4
6,11	220	12,23	5,8
6,49	590	12,30	3,7
8,33	4800		

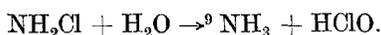
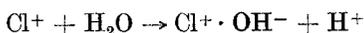
<sup>14</sup> Chloramin (Monochloramin) ist sowohl als Base



wie als Säure (siehe auch *J. Jander*, l. c.)



äußerst schwach;  $K_b$  wird zu  $10^{-15}$  [*I. Weil* und *J. C. Morris*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3123 (1949)] geschätzt,  $K_s$  zu  $10^{-13}$  bis  $10^{-15}$  [*W. L. Jolly* und *L. F. Audrieth*; siehe *E. Colton* und *M. M. Jones*, *J. Chem. Education* **32**, 485 (1955)].



Die Hydrolysekonstante ergibt sich aus den Bestimmungen von *Corbett*, *Metcalf* und *Soper*<sup>11</sup> zu  $2,8 \cdot 10^{-10}$  (15° C).

### Selbstzersetzung von Chloramin in saurer Lösung

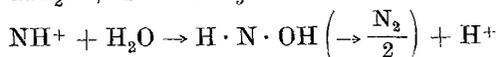
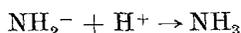
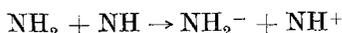
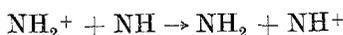
Die Selbstzersetzung erfolgt unter Stickstoffbildung, und diese wird in Analogie zu dem entsprechenden Hydrazinmechanismus<sup>4</sup> letzten Endes wohl auf Zerfall von  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix} : \text{N} \cdot \text{N} : \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  zurückzuführen sein. Demzufolge möchte ich mich nicht der in der Literatur<sup>5</sup> vielfach vertretenen Auffassung anschließen, wonach es das Radikal NH sei, das *unmittelbar*, prinzipiell nach



zu Stickstoff reagiert. Dies würde nicht nur, der Erfahrung widersprechend<sup>15</sup>, trimolare Kinetik dieser Selbstzersetzung bedingen, sondern auch eine Aufteilung des Stickstoffs, die doch recht unwahrscheinlich ist. Wohl aber scheint es in der Tat Molform (III)<sup>16</sup> zu sein, die, NH liefernd, *in einer Reihe von Schritten* — Oxydation, auf dem Wege von electron transfers,  $\text{NH} \rightarrow \text{NH}^+$ , Hydrolyse, Selbstassoziation, Zerfall — zu Stickstoff führt.

Da die Aufladung von NH zu  $\text{NH}^+$  offenbar auf Kosten des Radikals  $\text{NH}_2^+$  erfolgt, so wird man kaum fehlgehen, bei Selbstzersetzung von  $\text{NH}_2\text{Cl}$  in saurer Lösung die Quellen der

### Radikalumsetzungen



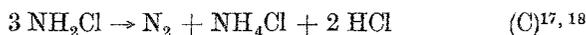
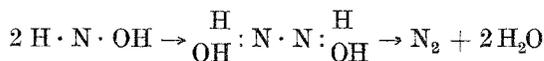
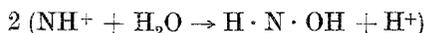
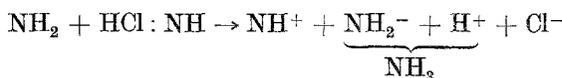
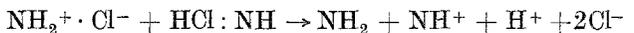
<sup>15</sup> *M. Bodenstein*, Z. physik. Chem., Abt. A **137**, 131 (1928).

<sup>16</sup> Der an Form (III) haftende Mechanismus der Selbstzersetzung macht einen Reaktionsverlauf über primär gebildetes Hydroxylamin [*R. E. McCay*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1447 (1954)] wenig wahrscheinlich. Siehe *M. Bodenstein* [Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 397 (1928)], aber immerhin auch *P. Truitt*, *L. M. Long* und *M. Mattison*, J. Chem. Amer. Soc. **56**, 1319 (1923); **70**, 2829 (1948).

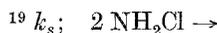
in den *Molformen (I) und (III)* zu sehen, aus deren wechselseitiger Umsetzung sich der

### Mechanismus der Selbstzersetzung in saurer Lösung

ergibt:



In Übereinstimmung mit den Ergebnissen *M. Bodensteins*<sup>15</sup> führt der erste — geschwindigkeitbestimmende — Schritt



zu bimolarer Kinetik:

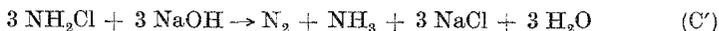
$$-\frac{d(\text{NH}_2\text{Cl})}{dt} = k_s [\text{NH}_2\text{Cl}]^2,$$

$$^{15} k_s = 1,38 [(\text{Mol/l})^{-1} \cdot \text{min.}^{-1}; 15^\circ \text{C}].$$

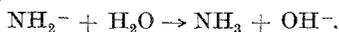
Reaktion (C) wird durch Platinmohr (*W. Marckwald* und *M. Wille*<sup>20</sup>) und durch  $\text{H}^+$ -Ion<sup>15, 20, 21</sup> beschleunigt, und es ist wohl kaum zweifel-

<sup>17</sup> Wird die  $\text{H}^+$ -Ionkonzentration nicht durch geeignete Pufferung<sup>15</sup> herabgedrückt, so tritt infolge steigender Azidität eine große Reihe von Nebenreaktionen auf, die den glatten Verlauf von (C) tiefgreifend stören und zu vielerlei Nebenprodukten ( $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_3\text{H}$ ) führen [*F. Raschig*, l. c., *W. Marckwald* und *M. Wille*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1319 (1923); *M. Bodenstein*<sup>15</sup>, *M. Möller*, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **12**, Nr. 16, 1 (1934); *R. A. Rowe* und *L. F. Audrieth*<sup>5</sup>].

<sup>18</sup> In geeignet alkalischer (nicht aber in ammoniakalischer!) Lösung vollzieht sich, sofern nicht Nebenvorgänge den Verlauf stören, im Wege der Neutralisation der HCl die Reaktion



[*J. Kleinberg*, *M. Tecotzky* und *L. F. Audrieth*, J. anal. Chem. **26**, 1388 (1954)], wobei die  $\text{NH}_3$ -Bildung aus  $\text{NH}_2^-$  in Konkurrenz steht mit dem Neutralisationsvorgang, oder vielleicht die Umsetzung statthat:



<sup>19</sup> Der Index *s* weise auf die Kinetik in saurer Lösung.

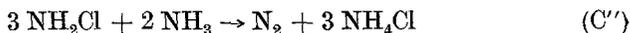
<sup>20</sup> L. c., siehe Anm. 17.

<sup>21</sup> Siehe Anm. 32.

haft, daß diese letztere Beschleunigung in (salz)-saurer Lösung eine weitere Katalyse<sup>22</sup> verdeckt, die analog jener ist, die bei

### Zersetzung von Chloramin in ammoniakalischer Lösung

unter Umständen<sup>22</sup> eine bedeutsame Rolle spielt; im übrigen wird auch diese so lange verborgen (oder nahezu verborgen<sup>23</sup>) bleiben müssen, als die Stöchiometrie von (C) praktisch gewahrt ist. solange also der Verlauf in ammoniakalischer Lösung zur gleichen Stöchiometrie



führt, wie der in (salz)saurer Lösung; dies ist in *schwach ammoniakalischer* Lösung innerhalb eines erheblichen Bereiches der Fall.

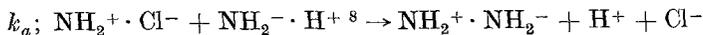
Trotz dieser innerlichen Formgleichheit der Bruttoreaktionen (C) und (C'') zeigt die Kinetik der Selbstzersetzung in ammoniakalischer Lösung, also die Kinetik von (C''), ein wesentlich anderes Bild: sie verläuft mit einer Geschwindigkeit nicht, wie in saurer Lösung<sup>15, 17</sup>, proportional dem Quadrate der Chloraminkonzentration, sondern (*M. Bodenstein*<sup>23</sup>) proportional den Konzentrationen an Chloramin und *Ammoniak*:

$$-\frac{d(\text{NH}_2\text{Cl})}{dt} = {}^{24} k_a [\text{NH}_2\text{Cl}] [\text{NH}_3],$$

sie erfolgt also keineswegs einfach im Sinne der Neutralisation entstehender Salzsäure durch  $\text{NH}_3$ , vielmehr tritt  $\text{NH}_3$  *geschwindigkeitbestimmend in die Reaktionsfolge ein*. Dann ist es offenbar *Form (I)*, die mit  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_2^- \cdot \text{H}^+$ )<sup>8</sup> reagiert, während die Quelle der weiteren Radikalumsetzungen, die zu  $\text{N}_2$  führen, wieder *Form (III)* ist, aber in Umsetzung nicht mit *Form (I)*, sondern mit dem primären Reaktionszwischenprodukt  $\text{NH}_2^+ \cdot \text{NH}_2^-$ . Diese Reaktionsweise führt zum

### Mechanismus der Zersetzung von Chloramin in schwach ammoniakalischer Lösung,

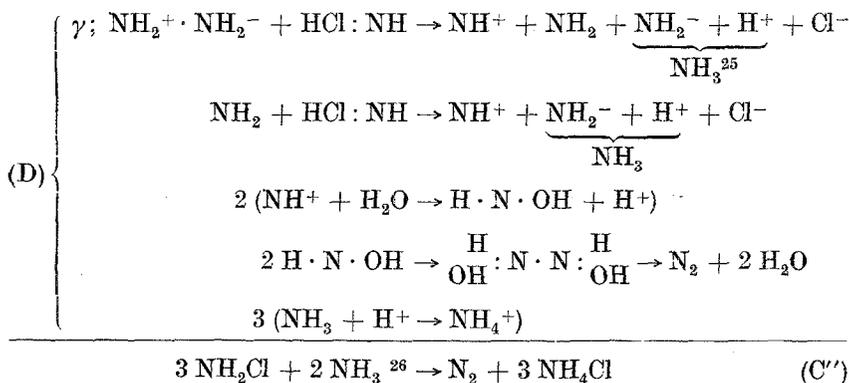
das heißt der Zersetzung in ammoniakalischer Lösung, solange diese zur Bruttoreaktion (C'') führt:



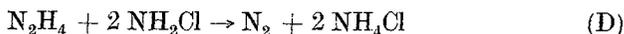
<sup>22</sup> In der Technik der *Raschigschen* Synthese (siehe weiter unten).

<sup>23</sup> So lange die Stöchiometrie (C) bzw. (C'') gewahrt ist, bedeutet dies, daß die Konzentration des primären Zwischenstoffes Hydrazin geringfügig genug ist, um einer allfälligen katalytischen Beschleunigung der an Hydrazin gekoppelten — an sich katalysierbaren (siehe weiter unten) — Folgereaktion praktisch keinen Raum zu gewähren; *M. Bodenstein* [Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 397 (1928)] hat dies denn auch in der Tat festgestellt.

<sup>24</sup> Der Index *a* weist auf die Kinetik in schwach ammoniakalischer Lösung.



Die Schritte unter Ausschluß des ersten —  $k_a$  — Schrittes und unter Ersatz des Faktors 3 im letzten Schritt durch 2 vereinigen sich zu der vieldiskutierten *Zerfallreaktion*



und beinhalten deren *Mechanismus*.

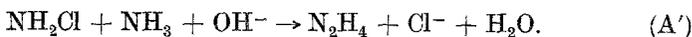
Zu

### Synthese von Hydrazin

wird nun aber diese ammoniakalische Zersetzung von Chloramin dann zu führen vermögen, wenn die bei ihrem Ablauf auftretende Zwischenverbindung Hydrazin *ihrem Zerfall nach (D) entgeht und Endprodukt* wird:



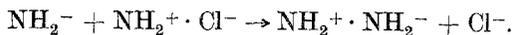
beziehungsweise unter Zusatz von Lauge:



Wie schon *Raschig*<sup>1</sup> fand, und wie sich industriell in hohem Maße bewährte, wird die Ausbeute an Hydrazin *in Gegenwart von Alkali* wesentlich erhöht; dies läge durchaus im Sinne des

### Mechanismus der *Raschig*-Synthese,

sofern diesem die detailliertere Fassung gegeben würde<sup>27</sup>:



<sup>25</sup> Siehe auch den letzten Passus in Anm. 18.

<sup>26</sup> Da (C) + 2 NH<sub>3</sub> = (C'), so erkennt man, daß — zumindest in gewissen Reaktionsbereichen — zwei verschiedene Wege zu gleichen Reaktionsprodukten führen.

<sup>27</sup> Es sei der Hinweis nicht unterlassen, daß obige zur Diskussion gestellte Formulierung, die über die bildliche Darstellung NH<sub>2</sub><sup>+</sup> · H<sup>+8</sup> weit hinaus-

Diese Reaktionsfolge würde auch den in entgegengesetzter Richtung gelegenen, bisher kaum angemessen diskutierten Befund<sup>5</sup> deuten, wonach Ammonsalze  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  die Ausbeute an Hydrazin erniedrigen:  $\text{NH}_4^+$ -Ion drückt die  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration in  $\text{NH}_3$  herab, erhöht dadurch die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration und erniedrigt die Konzentration des  $\text{NH}_2^-$ -Radikals. Besteht dieser Mechanismus in der Tat zu Recht, so würde die Geschwindigkeitsgleichung für den ersten —  $k_a$  — Schritt vervollständigt lauten:

$$-\frac{d(\text{NH}_2\text{Cl})}{dt} = k_a^* \frac{[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3]}{[\text{H}^+]} = k_a^{*'} [\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3][\text{OH}^-].$$

Von dieser  $\text{OH}^-$ -Wirksamkeit abgesehen, bzw. bei konstanter Laugekonzentration ist — als Zwischenverbindung — die Konzentration von Hydrazin  $([\text{N}_2\text{H}_4]_\sigma)$  bei stationärer ( $\sigma$ ) Einstellung zwischen Bildung und Verbrauch:

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_\sigma = \frac{k_a [\text{NH}_2^+ \cdot \text{Cl}^-][\text{NH}_3]}{\gamma [\text{HCl} : \text{NH}]},$$

oder im Hinblick auf das Gleichgewicht ( $K$ ) zwischen den beiden Formen (I) und (III) von  $\text{NH}_2\text{Cl}$ :

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_\sigma = \frac{k_a}{\gamma} K [\text{NH}_3] = \bar{k}_a [\text{NH}_3]^{28},$$

sie ist also lediglich abhängig von der  $\text{NH}_3$ -Konzentration. Mit steigendem Ammoniakgehalt wird sich mithin die (stationäre) Hydrazinkonzentration

geht, gewiß eigenartig ist. Man könnte wohl die Wirksamkeit von  $\text{OH}^-$ -Ion auch als katalytische betrachten: Schaffung eines zu  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3$  parallelen, über  $\text{NH}_2\text{OH}$  vor sich gehenden Umsatzes, „unendlich schnell“ gefolgt von  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{NH}_3$ . Dies gäbe die Kinetik:

$$-\frac{d(\text{NH}_2\text{Cl})}{dt} = [\text{NH}_2\text{Cl}] \{ \lambda_1 [\text{NH}_3] + \lambda_2 [\text{OH}^-] \},$$

die experimentell zu prüfen wäre; wie aber ist dann der die Ausbeute erniedrigende Einfluß von  $\text{NH}_4^+$ -Ion zu deuten? Die Annahme, daß  $\text{NH}_3$  stets über  $\text{OH}^-$  reagiert, stände in Widerspruch zu der von *Bodenstein* [Z. physik. Chem., Abt. A 139, 397 (1928)] so gut wie sicher gestellten Kinetik der Hydrazinbildung. Bei allzu hohem Gehalt an Alkali soll ein Rückgang der Ausbeute an Hydrazin stattfinden [R. S. Drago mit H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3191 (1955)], was vielleicht auf Wirkungsweise hoher ionaler Konzentration zurückgeführt werden könnte.

<sup>28</sup> Man erkennt, daß diese theoretischen Überlegungen das technische *Raschig*-Verfahren zunächst insofern nicht unmittelbar berühren, als Bildung und Zersetzung von Hydrazin auseinandergelassen sind, doch dürften aus ihnen gewisse wesentliche Züge des Verfahrens leicht abgeleitet werden können<sup>2, 5</sup>.

anreichern, bei gewaltigem Überschuß von  $NH_3$  über  $NH_2Cl$  (und in der Wärme) bis zu technisch brauchbarem Gehalt —, sofern nicht der Betrag des Geschwindigkeitskoeffizienten  $\gamma$ , der bei hinreichend schwachem  $NH_3$ -Gehalt [Stöchiometrie (C')] praktisch unmaßgeblich<sup>29</sup> ist, solcher Anreicherung eine — recht niedrige — Grenze setzt.

Hier nun setzt Raschigs Verfahren ein. Diesem unermüdlichen Forscher ist die Erkenntnis zu danken — in der Sprache unserer heutigen Anschauungen<sup>30</sup> —, daß der im allgemeinen zutage tretende Geschwindigkeitskoeffizient  $\gamma$  nicht der „reine“ Geschwindigkeitskoeffizient der  $N_2H_4-NH_2Cl$ -Reaktion ist, sondern der *katalysierte* — katalysiert durch mehrerer Oxydationsstufen fähige Metallionen (z. B.  $Cu^{2+}$ -Ion), und daß durch Zusatz von Gelatine oder gelatineähnlichen Stoffen, von Leim, Albumin, Kasein, Dextrin, Zuckerarten usw.<sup>31</sup>, diese Katalyse gehemmt oder sogar praktisch ausgeschaltet werden kann,  $\gamma$  also wesentlich verkleinert bzw. auf den tatsächlichen (hinreichend niedrigen) Betrag des „reinen“ Geschwindigkeitskoeffizienten der  $N_2H_4-NH_2Cl$ -Reaktion zurückgeführt werden kann. Wir wissen heute, daß die Wirkungsweise aller dieser als Inhibitoren des Hydrazin-Chloramin-Zerfalles in Stickstoff und Salmiak fungierenden Zusätze in „Unschädlichmachung“ katalysierender Metallionspuren (in Konzentrationen der Größenordnung  $10^{-6}$ ) besteht, in deren Ausfällung, Komplexbildung usw., und daß peinliche — technisch allerdings nicht oder kaum durchführbare — Freihaltung<sup>32</sup> aller Lösungsbestandteile von solchen Verunreinigungen denselben günstigen Effekt hat wie solche Zusätze. Daß Raschig vor einem halben Jahrhundert in diesen Zusätzen das Mittel fand, das im wechselseitigen Spiel mannigfacher widriger Reaktionen die Hydrazinausbeute — fallweise unter Modifikation des ursprünglichen Verfahrens — schließlich bis zur Höhe technisch befriedigenden Niveaus brachte, ist wohl als eine Leistung besonderer Art zu bezeichnen.

<sup>29</sup> Siehe Anm. 23.

<sup>30</sup> Die ursprüngliche Absicht Raschigs war, nach Zusätzen zu suchen, die die Viskosität der Lösung derart erhöhen, daß es zu Stickstoffbildung, also zu Hydrazinzerersetzung nicht zu kommen vermag, wodurch die Ausbeute notwendig steigen müßte; dieser kühne, wenn auch falsche Schluß führte zum Ziele. Die gleiche Ansicht hat sich merkwürdigerweise lange erhalten [siehe z. B. R. W. Moncrieff, *Manuf. Chemist* 18, 177 (1947)].

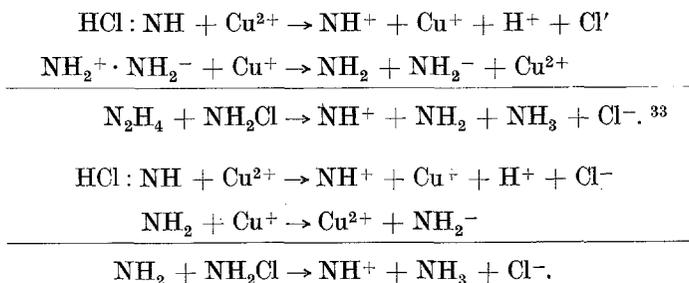
<sup>31</sup> Der geeigneten Auswahl solcher „Metalldesaktivatoren“ galten vielfache Bemühungen; siehe aus der älteren Literatur etwa R. A. Joyner [*J. Chem. Soc. London* 123, 1114 (1928)], aus neuerer Zeit P. Pfeiffer und H. Simons [*Chem. Ber.* 80, 127 (1947)], L. F. Audrieth und P. H. Moor [*Ind. Eng. Chem.* 43, 1774 (1951)], J. D'Ans und J. Mattner, [*Angew. Chem.* 64, 448 (1952)], M. M. Jones, L. F. Audrieth und E. Colton [*J. Amer. Chem. Soc.* 77, 2701 (1955)], R. W. Sanfter, M. M. Jones und L. F. Audrieth [*Ind. Eng. Chem.* 47, 1203 (1955)].

<sup>32</sup> M. Bodenstein, *Z. physik. Chem., Abt. A* 139, 397 (1928).

Was nun aber den

### Mechanismus der Metallionkatalyse der Hydrazin-Chloramin-Reaktion

betrifft, so dürfte es kaum zweifelhaft sein, daß *electron transfer-Katalyse* jener Schritte (oder eines jener Schritte) vorliegt, an deren (an dessen) Verlauf die Hydrazin-Chloramin-Reaktion gebunden ist (siehe S. 171), und deren (dessen) unkatalysierte Geschwindigkeit offenbar hinreichend geringfügig ist, um es zu dieser technisch abträglichen Folgereaktion praktisch nicht (oder kaum) kommen zu lassen: es ist die Ausschaltung dieser Katalyse, die zu technischer Ausbeute an Hydrazin führt:



In Kürze sollen schließlich noch

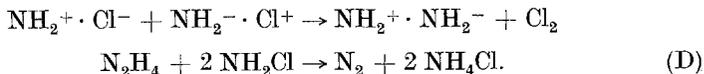
### Mechanismen von $\text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ -Reaktionen<sup>34</sup>

verzeichnet werden.

In konzentrierter wäßriger Lösung von Chloramin kommt es unter Umständen zur Reaktion



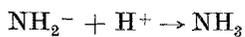
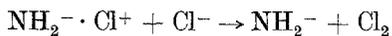
mit dem Mechanismus



<sup>33</sup> Die entsprechende Reaktion in saurer Lösung dürfte in analoger Weise durch Metallion katalysiert werden können, doch scheint, wie oben erwähnt, ein solcher Vorgang hier durch die  $\text{H}^+$ -Ionkatalyse<sup>15, 17</sup> verdeckt zu werden. Der Mechanismus dieser letzteren könnte vielleicht in Anlagerung und Polarisation gelegen sein; siehe etwa auch Mh. Chem. 84, 644 (1953) und über Platinkatalyse (offenbar derselben Reaktion) ebenda 86, 190 (1955).

<sup>34</sup> Siehe Anm. 17; auf primär entwickeltes Chlor ist im Zuge von Chloraminreaktionen Chloratbildung zurückzuführen.

Auch bei Selbstzersetzung von Chloramin in saurer Lösung kann bei ansteigender HCl-Konzentration Chlorentwicklung auftreten<sup>35</sup>:



---

<sup>35</sup> Siehe Anm. 17, insbesondere auch in bezug auf gelegentliches Auftreten von  $\text{NCl}_3$ .