

Hydroxylamin-Zersetzungsflammen

Kurze Mitteilung

Von

Norbert W. Luft

Frankfurt/a. M.

(Eingegangen am 24. Dezember 1962)

Im Gegensatz zu den strukturell verwandten Verbindungen Wasserstoffperoxyd und Hydrazin sind Zersetzungsflammen von Hydroxylamin — wohl wegen dessen außerordentlicher Instabilität — bisher anscheinend nicht untersucht worden.

Hydroxylamin wurde als freie Base nach bekannten Vorschriften^{1, 2} durch Reaktion von Hydroxylamin-Hydrochlorid mit einer frisch bereiteten Natriumäthylat-Lösung in absolutem Alkohol hergestellt. Diese und alle nachfolgenden Operationen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumchlorids schied sich aus dem Filtrat durch Abkühlen auf -15°C das Hydroxylamin in Form weißer Kristallnadeln ab. Diese wurden unter Stickstoff im Exsikkator 30 Minuten getrocknet und dann im Kühlschrank bis zur Verwendung aufbewahrt.

Die Flammengeschwindigkeit der Hydroxylaminzersetzung wurde durch Abbrennen frisch bereiteter, konzentrierter, wäßriger Lösungen — unmittelbar nach ihrer Herstellung — in dünnen, kalibrierten Glaskapillaren von 2 und 4 mm Durchmesser bestimmt. Die Lösungen brennen mit gelblich-oranger Flamme, wobei Ammoniak als eines der Reaktionsprodukte auftritt; nennenswerte Mengen von NO werden nicht gebildet.

Für eine etwa 74proz. (Gew.%) Lösung von Hydroxylamin in Wasser wurde eine mittlere Abbrandgeschwindigkeit von 0,1 cm/sec gemessen.

Derart hohe Brenngeschwindigkeiten werden nur noch von wasserfreiem Hydrazin erreicht³. Für flüssiges Wasserstoffperoxyd sind keine

¹ H. Lecher und J. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** B, 912 (1922).

² P. A. Giguère und I. D. Lin, Canad. J. Chem. **30**, 948 (1952).

³ G. K. Adams und G. W. Stocks, 4th Symposium on Combustion and Explosion Phenomena, 239 (1954).

Abbrandgeschwindigkeiten bekannt; sie müssen — falls überhaupt meßbar — wesentlich niedriger sein. *Hart*⁴ berichtet von Gasphasenflammen über siedendem 98proz. H_2O_2 und von nur im Dunkel sichtbaren, stabilisierten H_2O_2 -Flammen bei geringem Druck (40 mm Quecksilbersäule). Nimmt man als Geschwindigkeit dieser Flammen an der Stabilitätsgrenze einen Wert von etwa 20 cm/sec an, so kann man auf Grund der Verhältnisse der Dichten und Zersetzungstemperaturen von Gas und Flüssigkeit schließen, daß die Abbrandgeschwindigkeit flüssigen Wasserstoffperoxyds unter 0,01 cm/sec liegt.

Andererseits kann man für wasserfreies Hydroxylamin beträchtliche Flammengeschwindigkeiten erwarten, nämlich von über 0,2 cm/sec für flüssiges und etwa 700 cm/sec für gasförmiges Hydroxylamin. Zum Vergleich soll außer dem oben zitierten Wert⁴ für H_2O_2 auch noch die Flammengeschwindigkeit für gasförmiges N_2H_4 herangezogen werden, welche nach *Murray* und *Hall*⁵ 200 cm/sec beträgt.

Obwohl die Dissoziationsenergien in der Reihe HO—OH , $\text{H}_2\text{N—NH}_2$ und $\text{H}_2\text{N—OH}$ zunehmen (52 bzw. 64 bzw. 68 kcal/Mol), wachsen nach den vorausgehenden Ausführungen die Flammengeschwindigkeiten sowohl in flüssiger als auch gasförmiger Phase stark an. Diese Tatsache kann folgendermaßen erklärt werden: Im Falle aller drei Verbindungen werden die Zersetzungsflammen durch einen Radikalketten-Mechanismus unterhalten. Für Wasserstoffperoxyd⁶ und Hydrazin³ sind quantitative Mechanismen bereits beschrieben; der Zersetzungsmechanismus für Hydroxylamin nimmt, wie sich leicht zeigen läßt, eine Zwischenstellung ein. Dies bedeutet, daß die effektive Aktivierungsenergie des Gesamtzerfalls in allen drei Fällen erheblich unter den vorgenannten Werten der Dissoziationsenergien, und zwar im Bereich von 37 bis 45 kcal/Mol, liegt. Daher sind die Unterschiede in den Zersetzungswärmen ausschlaggebend; diese betragen für H_2O_2 , N_2H_4 und NH_3O in flüssigem Zustand etwa 386, 660 bzw. 1150 kcal/kg.

Auf Grund der hohen Flammengeschwindigkeiten läßt sich folgern, daß bei der an anderer Stelle beschriebenen heterogen-katalytischen Zersetzung der genannten Verbindungen, z. B. des Wasserstoffperoxyds^{7, 8}, homogene Nebenreaktionen eine zum Teil erhebliche Rolle spielen können (vgl. hierzu *N. W. Luft*⁹).

⁴ *A. B. Hart*, Nature [London] **163**, 876 (1949).

⁵ *R. C. Murray* und *A. R. Hall*, Trans. Faraday Soc. **47**, 743 (1951).

⁶ *N. W. Luft*, Z. Elektrochem. **60**, 97 (1956).

⁷ *N. W. Luft*, H. A. P.-XI-Archiv Nr. 110 (Peenemünde, 1944).

⁸ *C. N. Satterfield*, *H. Resnick* und *R. L. Wentworth*, Chem. Engng. Progr. **50**, 460, 504 (1954).

⁹ *N. W. Luft*, Ind. Chemist **32**, 302 (1956).