

Über die Hypergolität von Silylhydrazinen

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
61. Mitt.^{1, 2})

Von

U. Wannagat³ und F. Höfler⁴

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. April 1966)

Das Zündverhalten von mehr als 20 organysilylsubstituierten Hydrazinen mit conc. Salpetersäure, Fluor, flüssigem Sauerstoff, mit O₂ verdünntem gasförmigen Ozon und mit verflüssigtem O₃ wurde beobachtet und im Falle HNO₃ auch mit einer schnelllaufenden Kamera gemessen. Die wesentlichsten Resultate können aus Tab. 1 und den Abb. 1 bis 4 entnommen werden.

The hypergolic behaviour of more than 20 organosilyl substituted hydrazines in contact with conc. HNO₃, with gaseous F₂, with liquid O₂, with liquid O₃ and with gaseous O₃ (diluted with O₂), was observed and, in the case of conc. HNO₃, was registered by a fast-running camera. The most interesting results are to be seen in table 1 and in pictures 1 to 4.

Bei früheren Versuchen⁵ zur analytischen Bestimmung des Siliciums in Triorganysilylhydrazinen durch Behandeln mit konz. H₂SO₄/HNO₃ (1:1) hatten wir oft explosionsartige Reaktionen beobachtet. Sie regten uns an, das hypergole Verhalten dieser Stoffklasse gegenüber einer Reihe starker Oxydationsmittel eingehender zu untersuchen.

Als Maß für die Hypergolität, die Selbstentzündlichkeit der Verbindungen, dient die „Zündverzugszeit“, jene Zeit, die zwischen dem

¹ 60. Mitt.: U. Wannagat und F. Höfler, Mh. Chem. **97**, 976 (1966).

² Zugleich 11. Mitt. über Silicium—Hydrazin-Verbindungen; 10. Mitt.: H. Bürger und F. Höfler, Mh. Chem. **97**, 984 (1966).

³ Neue Anschrift: D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4, Inst. für Anorg. Chem. der T. H.

⁴ Auszüge aus der Diplomarbeit F. Höfler, T. H. Graz 1964.

⁵ U. Wannagat und W. Liehr, Z. anorg. allgem. Chem. **299**, 341 (1959).

Zusammentreffen der beiden Komponenten — Oxydationsmittel und Brennstoff — und ihrer Entzündung verstreicht. Wir entschieden uns, diese Zündverzugszeit mit einer schnellaufenden Kamera⁶ zu bestimmen,

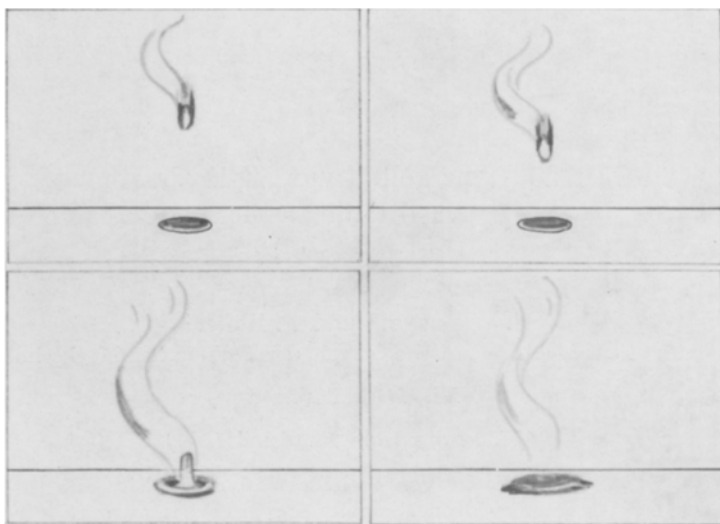


Abb. 1. Keine Reaktion des fallenden HNO_3 -Tropfens mit dem silylsubstituierten Hydrazinderivat (Bildfolge 16 msec)

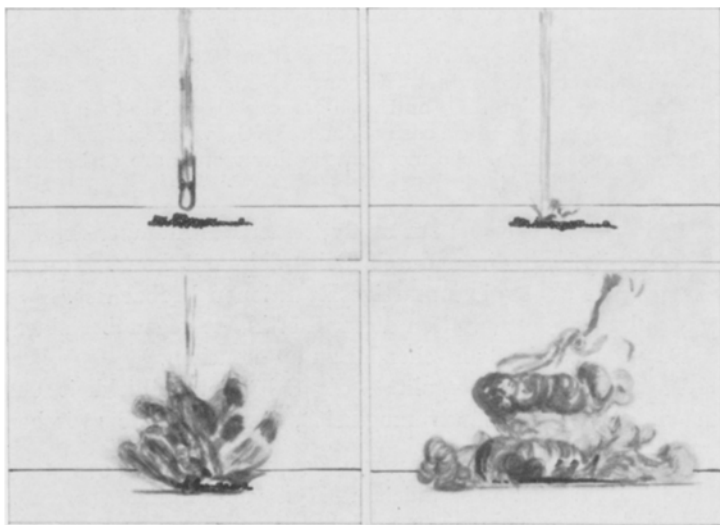


Abb. 2. Reaktion des fallenden HNO_3 -Tropfens mit dem silylsubstituierten Hydrazinderivat unter Rauchentwicklung (Bildfolge 16 msec)

⁶ I. Ladanyi und C. D. Miller, *Jet Propulsion* **1956**, 157.

die gleichzeitig ein anschauliches Bild des Reaktionsgeschehens vermittelte (vgl. Abb. 1—4).

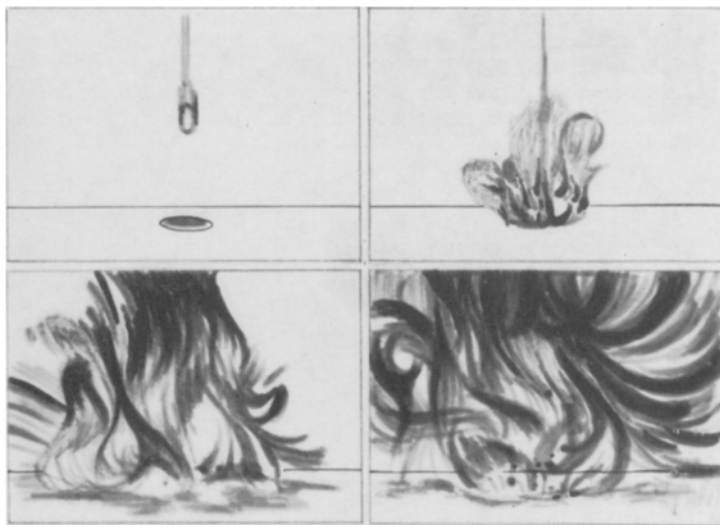


Abb. 3. Reaktion des fallenden HNO_3 -Tropfens mit dem silylsubstituierten Hydrazinderivat unter Entflammung (Bildfolge 16 msec)

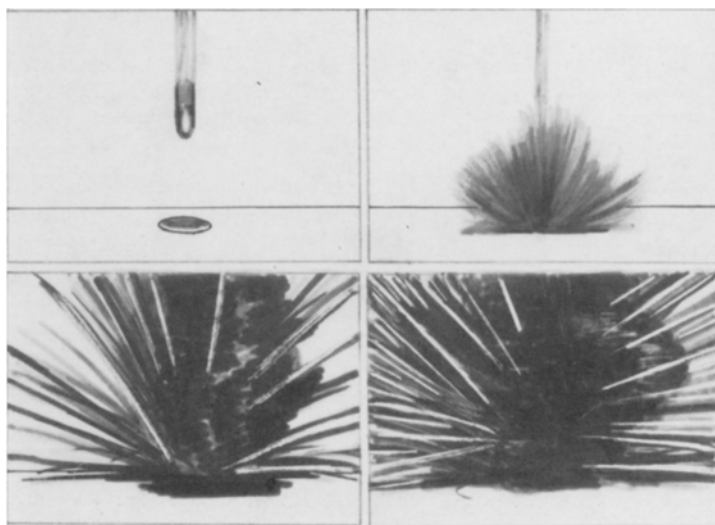


Abb. 4. Reaktion des fallenden HNO_3 -Tropfens mit dem silylsubstituierten Hydrazinderivat unter Explosion (Bildfolge 16 msec)

Vor einem dunklen Hintergrund tropfte aus einer Bürette rauchende Salpetersäure (d 1,52) auf das in einer kleinen Vertiefung einer Glasplatte vorgelegte Hydrazinderivat. Die auftretenden Vorgänge: Rauchentwicklung,

Entflammung, Explosion wurden aus 20 cm Entfernung von einer Bolex-Kamera (64 Bilder pro Sekunde) gefilmt. Deren Ganggeschwindigkeit war durch Stoppuhrvergleiche geeicht. Die Beleuchtung erfolgte von der Seite durch eine helle Lichtquelle. Lampe wie Kamera waren durch Glasplatten gegen die verspritzenden Reaktionsprodukte geschützt. Als Filmmaterial diente Perutz-Umkehrschmalfilm Perkin-U21 (21° DIN). Die Belichtungszeit betrug 1/128 Sekunde bei Blende 2,8 oder 4. Die Entwicklung ergab nach Übertragung auf Fotopapier Negative; in den Abbildungen sind daher die dunklen Stellen Flammen oder Explosionsblitze.

Als Brennstoffe wurden Hydrazin sowie organylsubstituierte Hydrazine als Grundkörper, deren trialkylsilylsubstituierte Derivate, ferner Lithiumderivate von Silylamiden und Silylhydrazinen sowie schließlich Hydrazinodisiloxane herangezogen (vgl. Tab. 1), als Oxydationsmittel dienten rauchende Salpetersäure, Fluor, flüssiger Sauerstoff, flüssiges Ozon sowie gasförmige Mischungen von Ozon und Sauerstoff.

Im Hinblick auf das Zündverhalten gegenüber rauchender Salpetersäure ergaben sich innerhalb der angeführten Brennstoffgruppen beträchtliche Unterschiede (vgl. Tab. 1). Einige Verbindungen zeigen überhaupt keine Reaktion mit Salpetersäure (Abb. 1), bei anderen tritt unter Aufzischen starke Rauchentwicklung (= R) auf (Abb. 2), wieder bei anderen ist Rauchentwicklung unter Verpuffung (R + P) zu beobachten, eine weitere Gruppe entflammt (= F) rasch (Abb. 3) und eine letzte schließlich explodiert (= E) mit peitschenknallartigem Geräusch (Abb. 4) innerhalb von 8 msec.

Aus der Bildfolge können die Zündgeschwindigkeiten mit einer Genauigkeit von etwa 0,005 Sek. geschätzt werden. Der Zeitraum von Bild zu Bild beträgt 16 msec, das Reaktionsgeschehen innerhalb eines Bildes (z. B. Weg des fallenden Tropfens) spielt sich in 8 msec ab.

Aus Tab. 1 ergibt sich, daß Hydrazin sowie seine zwei- und dreifach trialkylsilylsubstituierten Derivate Zündverzugszeiten < 10 msec besitzen; sie alle explodieren mit konz. HNO_3 unter Rauchentwicklung. Die Hypergolität des N,N-Dimethylhydrazins wird dagegen von seinen Trialkylsilylderivaten nicht mehr erreicht. Dasselbe gilt für die Trialkylsilylderivate anderer Organylhydrazine. Sie zersetzen sich vornehmlich unter Rauchentwicklung. Das Lithium-triäthylsilyl-amid entflammt mit HNO_3 innerhalb 10 msec, das N-Lithium-N-trimethylsilyl-N',N'-dimethylhydrazid innerhalb 15–20 msec, das Dilithiumderivat des Bis-(trimethylsilyl)-hydrazins entzündet sich bereits an der Luft. Bei den Trialkylsilylderivaten nimmt die Zündbereitschaft mit wachsender Alkylgruppe anscheinend ab. Die Substituierung von zwei Hydrazinogruppen pro Si-Atom scheint keine Erhöhung der Hypergolität zu bewirken, doch wurde in die Versuchsreihe nur das zyklische Si-Tetra-phenyl-1,4-disil-2,3,5,6-tetrazan aufgenommen. O-Substituierung am Si-Atom schwächte die Reaktion wie erwartet ab.

Tabelle 1. Hypergoles Verhalten organylsilylsubstituierter Hydrazine gegenüber rauchender Salpetersäure

Substanz	Zünd- verhal- ten (msec)	Zahl der Vers.	Substanz	Zünd- verhal- ten (msec)	Zahl der Vers.	Substanz	Zünd- verhal- ten (msec)	Zahl der Vers.
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	E + R	2	$\begin{array}{c} \text{ph} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{t} \end{array}$	R + P	3	$(\text{ph})\text{NH}-\text{NHSi}(\text{ph}_2)_2\text{O}$	R	2
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{me}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{me} \end{array}$	E + R	5	$\begin{array}{c} \text{et}_3\text{Si} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{t} \end{array}$	E + R	8	$(\text{me}_2\text{N}-\text{NHSi}(\text{ph}_2)_2\text{O})$	R	2
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{ph}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{et} \end{array}$	R	3	$\begin{array}{c} \text{pr}_3\text{Si} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{pr} \end{array}$	E + R	16	$\text{et}_3\text{Si}-\text{N}-\text{Li}$	F + R	8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{phC}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	(R)	2	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{me}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{me} \end{array}$	R + P	2	$\text{me}-\text{N}-\text{N}-\text{Si}$	F + R	16
$\begin{array}{c} \text{ph} \\ \\ \text{ph}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{et} \end{array}$	R + P	9	$\begin{array}{c} \text{ph} \\ \\ \text{me}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{me} \quad \text{H} \quad \text{me} \end{array}$	R + P	2	$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{Li}_2$	luftentzündlich	2
$\begin{array}{c} \text{bu} \\ \\ \text{ph}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{ph} \end{array}$	R + P	2	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{me}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{me} \quad \text{H} \quad \text{Si} \end{array}$	R	4			
$\begin{array}{c} \text{ph} \\ \\ \text{ph}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	R + P	3	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{me} \end{array}$	E + R	8			
$\begin{array}{c} \text{me} \\ \\ \text{me}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	—	2	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{et}_3\text{Si}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{me} \end{array}$	E + R	8			
$\begin{array}{c} \text{me} \\ \\ \text{me}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{me} \end{array}$	F + R	2	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{me} \end{array}$	E + R	8			
$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{me} \end{array}$	E + R	6	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	F + R	20			

me = Methyl, et = Äthyl, npr = n-Propyl, tou = tert. Butyl, ph = Phenyl

Bei den zu den Hypergolitätsversuchen herangezogenen silylsubstituierten Hydrazinen handelte es sich in der Mehrzahl um Restbestände von Präparaten früherer Mitteilungen. Sie waren in Ampullen aufbewahrt und wurden nicht mehr weiter auf eventuelle Zersetzungen im Laufe der Zeit überprüft.

Im Hinblick auf die Löslichkeit der hypergolen Verbindungen erwies sich das — Isomerengemisch von — Bis(trimethylsilyl)hydrazin als unlöslich in N_2H_4 , jedoch als löslich in $(CH_3)_2NNH_2$ sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln. Das N-Lithium-N-trimethylsilyl-N',N'-dimethylhydrazid löste sich nicht in N_2H_4 , wohl aber viskos in $(CH_3)_2NNH_2$.

Wirft man die silylsubstituierten Hydrazine in mit Fluor gefüllte Glaszylinder, so entzündeten sie sich jeweils spontan und brennen mit meist fahlblauer Flamme ab. Bei den Phenylsilylhydrazinen entstand unter fahlgelber Flamme eine Rußwolke, die sich dann jedoch weiter zu CF_4 umsetzte, bei $(CH_3)_2N-N(Li)-Si(CH_3)_3$ hatte die Flamme einen roten Saum. Messungen der Zündverzugszeit in Fluor wurden nicht durchgeführt.

Brachte man die silylsubstituierten Hydrazine in flüssigen Sauerstoff ein, so erfolgte in keinem Fall eine beobachtbare Umsetzung. Tropft oder wirft man sie in Zylinder, die mit einem Ozon/Sauerstoff-Gemisch gefüllt sind, wie es aus dem Ozonisator entweicht, so tritt eine stark exotherme Reaktion unter Raumentwicklung, jedoch ohne Entflammung ein. Wirft man die silylsubstituierten Hydrazine jedoch in hochkonzentriertes flüssiges Ozon, kommt es meistens zu heftigen Explosionen unter Feuererscheinungen, selbst bei jenen Substanzen, bei denen rauchende Salpetersäure nur schwach reagiert hatte; auf jeden Fall brannten die Komponenten unter starker Wärmeentwicklung ab.

Nach theoretischen Berechnungen⁷ besitzen silylsubstituierte Hydrazine und ihre metallischen Derivate gegenüber flüssigem Sauerstoff und Sauerstoffdifluorid um 5—20% höhere spezifische Impulse als gebräuchliche Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

⁷ Privatmitteilung *N. Luft*, Konstanz, früher Peenemünde.