

Über eine einfache und gefahrlose Methode zur Darstellung von wasserfreiem Hydrazin*

Von

E. Nachbaur und G. Leiseder

Aus den Instituten für Anorganische und Analytische Chemie der Universitäten Graz und Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. April 1971)

A Simple and Harmless Preparation of Anhydrous Hydrazine

Vacuum thermolysis of hydrazonium cyanurate yields anhyd. hydrazine (purity > 99.8%). The thermolysis of a suspension of hydrazinocarboxylic acid in acetonitrile at 135° C yields a dilute solution of anhydrous hydrazine in acetonitrile.

Es wird ein einfaches und gefahrloses Verfahren zur Darstellung von absol. Hydrazin beschrieben. Die Vakuumthermolyse von Hydrazoniumcyanurat liefert direkt und in quant. Ausbeute mindestens 99,8proz. Hydrazin. Die Thermolyse von Hydrazincarbonsäure in Acetonitril bei 135° C wird zur Darstellung einer verd. Lösung (etwa 3proz.) von absol. Hydrazin in Acetonitril verwendet.

Einleitung

Die außerordentlich große Anzahl von beschriebenen Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Hydrazin (über eine kritische experimentelle Prüfung derselben siehe *Fehér* u. a.¹ und *Bock*²) weist deutlich auf die großen Schwierigkeiten hin, welche bei der Reindarstellung von Hydrazin auftreten.

Die Ursachen dieser Schwierigkeiten sind in den besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Hydrazins begründet. Reines Hydrazin neigt als endotherme Verbindung bei thermischer Belastung zu explosionsartiger Zersetzung (Gemische von N₂H₄-Dampf mit Sauerstoff sind explosiv), weiters absorbiert es aus der Luft begierig Wasser, Kohlendioxid und Sauerstoff. Die Löslichkeit von reinem Hydrazin in

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

¹ F. Fehér, J. Cremer und W. Tromm, Z. anorg. allgem. Chem. **287**, 175 (1956).

² H. Bock, Z. anorg. allgem. Chem. **293**, 264 (1958).

aprotischen, organischen Lösungsmitteln ist (mit Ausnahme von Acetonitril) nur sehr gering.

Die derzeit einfachsten Methoden zur Darstellung von absolutem Hydrazin im Labormaßstab^{1, 3, 4} verwenden entweder die Ammonolyse von Hydrazoniumsalzen oder sie beruhen auf einer Entwässerung von hochkonzentrierten (> 90proz.) wäßrigen Hydrazinlösungen mittels BaO oder Ba₃N₄. Die Problematik aller dieser Verfahren liegt in der vollkommenen Entfernung von NH₃ und H₂O, wobei auf mehrmalige Destillationen, die aber zusätzliche Gefahrenmomente mit sich bringen, nicht verzichtet werden kann. Es schien daher gerechtfertigt, nach einer Methode der Reindarstellung von Hydrazin zu suchen, die von vornherein das Vorhandensein von H₂O bzw. NH₃ im System vermeidet. Unter solchen Voraussetzungen erschien die Untersuchung der thermischen Zersetzung geeigneter Hydrazinverbindungen als besonders aussichtsreich. Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren verwendeten mit mäßigem Erfolg die Verbindungen Phthalylhydrazid⁵, Hydrazoniumdichlorid⁶ und Hydrazincarbonsäure^{1, 5}.

In der vorliegenden Untersuchung werden Hydrazoniumcyanurat⁷ zur Reindarstellung von Hydrazin und Hydrazincarbonsäure zur Darstellung von wasserfreien Lösungen des Hydrazins in Acetonitril verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

1. Thermoanalytische Untersuchungen

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von Hydrazincarbonsäure und Hydrazoniumcyanurat. Der Zersetzungsprozeß erfolgt bei beiden Substanzen in zwei Stufen. Hydrazincarbonsäure zersetzt sich ab 41° C (Stollé u. a.¹⁰ geben einen Zersetzungspunkt von 90° C an) unter CO₂-Abgabe und Bildung des Hydrazoniumsalzes der Hydrazincarbonsäure,



ehe jedoch dieser Zersetzungsprozeß beendet ist, erfolgt bereits ab 84° C

³ H. Bock und G. Rudolph, Z. anorg. allgem. Chem. **311**, 117 (1961).

⁴ K. H. Linke und R. Taubert, Ber. dtsh. chem. Ges. **103**, 2008 (1970).

⁵ L. Audrieth und B. Ackerson-Ogg, The Chemistry of Hydrazine, New York: Wiley, 1951.

⁶ M. Charmandarian, Bull. Soc. chim. France **1951**, 325.

⁷ W. Gottardi, Dissert. Univ. Innsbruck 1964.

⁸ E. Nachbaur und W. Gottardi, Mh. Chem. **97**, 119 (1966).

⁹ Th. Curtius, A. Darapsky und E. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1632 (1915).

¹⁰ R. Stollé und K. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4523 (1904).

der weitere und totale thermische Zerfall des gebildeten Hydrazoniumsalzes in CO_2 und Hydrazin

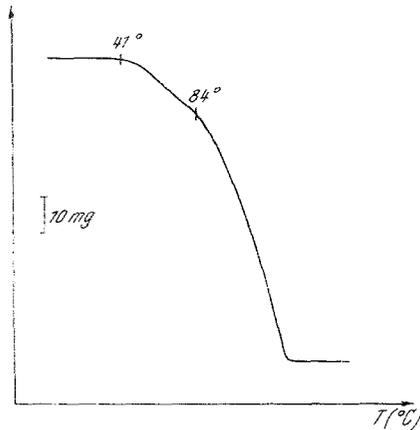
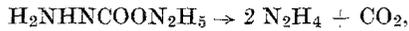


Abb. 1. *TG*-Kurve von Hydrazincarbonsäure. Gasatmosphäre: getrocknete Luft; Temperaturanstieg: $2^\circ/\text{Min.}$; Probemenge: 83 mg

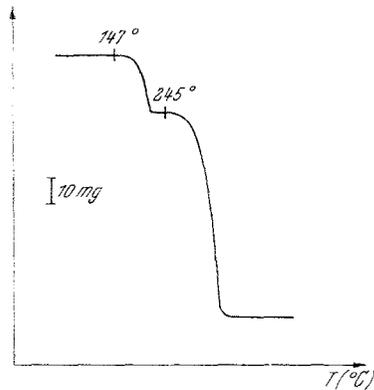
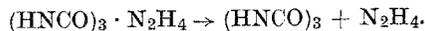


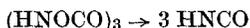
Abb. 2. *TG*-Kurve von Hydrazoniumcyanurat. Gasatmosphäre: getrocknete Luft; Temperaturanstieg: $5^\circ/\text{Min.}$; Probemenge: 95 mg

so daß kein ausgeprägter Stufenverlauf im Thermogramm zu beobachten ist.

Hydrazoniumcyanurat ist thermisch stabil bis 147°C ; bei weiterem Erhitzen wird unter Freisetzung der Cyanursäure Hydrazin quantitativ abgespalten



Die Zersetzung bzw. thermische Depolymerisation von Cyanursäure



beginnt ab 245° C, wobei das vorausgehende vollkommen horizontal verlaufende Kurvenstück die thermische Stabilität der Cyanursäure unterhalb dieser Zersetzungstemperatur einwandfrei beweist. Auch bei der Beobachtung des thermischen Verhaltens am Heitzschmikroskop nach *Kofler* beobachtet man ab 150° C ein Trübwerden der zunächst klar durchsichtigen rhombischen Blättchen, welche sich bei weiterem Erhitzen zur Gänze in ein undurchsichtiges Pulver umwandeln.

2. Darstellung von absolutem Hydrazin durch thermische Zersetzung von Hydrazoniumcyanurat

Hydrazoniumcyanurat ist auf Grund seiner geringen Wasserlöslichkeit in einfacher Weise durch Versetzen einer heißen, wäßrigen Cyanursäurelösung mit Hydrazinhydrat grobkristallin und in analysenreiner Form erhältlich (Ausb. über 90%).

Zur Darstellung von absolutem Hydrazin wird das vollkommen trockene Hydrazoniumcyanurat in einer einfachen Vakuum-Apparatur⁸ bei 0,1—0,01 Torr durch Aufheizen auf maximal 200—220° C thermisch zersetzt und das entstehende Hydrazin in einer vorgeschalteten, auf —196° C gekühlten Falle auskondensiert. Um jede Verunreinigung durch Wasserspuren zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Zersetzungsapparatur vorher entsprechend auszuheizen.

Die angegebene Methode erlaubt eine rasche und vollkommen gefahrlose Darstellung von absolutem Hydrazin (Reinheit $\geq 99,88\%$) in mindestens 90proz. Ausbeute, wobei die als Zersetzungsrückstand auftretende Cyanursäure zur Wiedergewinnung von Hydrazoniumcyanurat eingesetzt werden kann. Die Methode verwendet als Ausgangssubstanz eine unbegrenzt lagerfähige, stabile Verbindung und eignet sich besonders gut zur Darstellung von kleinen Mengen (< 10 g) 100proz. Hydrazin, kann aber bei entsprechender Dimensionierung der Apparatur in vollkommen analoger Weise auch zur Darstellung beliebig größerer Mengen eingesetzt werden.

3. Darstellung verdünnter Lösungen von absolutem Hydrazin in Acetonitril

Acetonitril stellt ein geeignetes aprotisches Lösungsmittel für Hydrazin dar, da es nach *Curtius* u.a.⁹ auch nach vielständigem Rückflußkochen nur in sehr geringem Ausmaß mit Hydrazin (zu 3,6-Dimethyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin) reagiert. Aus den angeführten thermogravimetrischen Daten für Hydrazincarbonsäure ist ersicht-

lich, daß oberhalb 85° C eine vollständige Zersetzung zu N₂H₄ und CO₂ erfolgt.

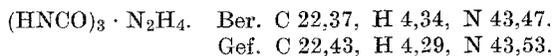
Erhitzt man Hydrazincarbonsäure in wasserfreiem Acetonitril bei Normaldruck (Sdp. 82° C) in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß, so kann man lediglich bei sehr kleinen Mengen von Hydrazincarbonsäure (< 0,5 g) eine vollständige Zersetzung unter CO₂-Entwicklung erreichen, bei größeren Mengen bleiben auch nach Stunden beträchtliche Anteile an unzersetztem Hydrazonium-Hydrazincarboxylat in ölicher Form ungelöst zurück. Führt man jedoch dieser Zersetzung unter Durchleiten von Reinststickstoff bei 2 atm. Überdruck und einer Rückflußtemperatur von 135° C durch, so gelingt es, bis zu 4 g Hydrazincarbonsäure in 50 ml CH₃CN quantitativ (in der Lösung ist kein CO₂ mehr nachweisbar) unter Bildung einer etwa 2,8proz. Lösung an Hydrazin zu zersetzen. Zur vollkommenen Reinigung des Hydrazins empfiehlt es sich, die Reaktionslösung überzudestillieren, wobei das Hydrazin azeotrop mit übergeht.

Der Firma Linseis KG, Selb, BRD, danken wir für die Durchführung von thermogravimetrischen Analysen.

Experimenteller Teil

Darstellung von Hydrazoniumcyanurat

In Abänderung der Darstellungsvorschrift von *Gottardi*⁷ werden 12,9 g (0,1 Mol) Cyanursäure (Fluka, purum) in 300 ml H₂O mit 5 ml Hydrazinhydrat (N₂H₄ · H₂O) zum Sieden erhitzt, weitere 5 ml Hydrazinhydrat zugesetzt und dann abkühlen gelassen, wobei sich das Hydrazoniumcyanurat in großen durchsichtigen Kristallen abscheidet. Nach Waschen mit wenig kaltem H₂O und Trocknen (im Vakuumexsiccator), Ausb. 15,12 g (93,8%). Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt.



Darstellung von Hydrazincarbonsäure

In Abänderung der Darstellungsvorschrift von *Stollé et al.*¹⁰ wird in eine eisgekühlte Lösung von 10 g N₂H₄ · H₂O in 500 ml 50proz. Äthanol etwa 12 Stdn. im langsamen Strom CO₂ eingeleitet, wobei sich die Hydrazincarbonsäure in grobkristalliner Form abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol-Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet; Ausb. 13 g (85,5%).



Darstellung von absolutem Hydrazin

Die Zersetzungsapparatur⁸ besteht aus einem etwa 40 cm langen, einseitig verschlossenem Pyrexglasrohr (Durchmesser: etwa 30 mm) in einem Röhrenofen und einer daran angeschlossenen Kühlfalle.

15 g Hydrazoniumcyanurat werden zwischen Glaswatte in das Rohr eingefüllt und die Apparatur auf 0,1 Torr evakuiert, 45 Min. bei 110° C getrocknet und dann die Temp. innerhalb einer Stde. auf 210—220° C erhöht; das abdestillierende N₂H₄ kondensiert sich in der auf —196° C gekühlten Gasfalle; Ausb. 2,95 g (99%), Reinheit: 99,88%.

Zur Reinheitsbestimmung wurde die von *Pennemann* und *Audrieth*¹¹ beschriebene Jodat-Methode angewendet. Die Probennahme erfolgte mittels einer beidseitig mit dünnen Kapillaren versehenen Spezialpipette unter Reinststickstoff.

Darstellung einer verd. Lösung von absol. Hydrazin in Acetonitril

Eine Suspension von 4 g Hydrazincarbonsäure in 50 ml wasserfr. Acetonitril wird unter 2 atm. Druck in einer federgesicherten Schliffapparatur 2—3 Std. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine Siedetemp. von 135° C einstellt, gleichzeitig wird Reinststickstoff eingeleitet. Hernach werden 2—3 g CaO zugegeben und die Reaktionsmischung unter denselben Bedingungen nochmals 30—60 Min. bei 135° C am Rückfluß erhitzt. Die so erhaltene Reaktionslösung wird anschließend im Reinststickstoffstrom bei Normaldruck destilliert, wobei ggf. ein trüb übergehender Vorlauf (max. 5 ml) verworfen wird. Das so erhaltene Destillat (etwa 40 ml) zeigt durchschnittlich einen Gehalt von 28 mg N₂H₄/ml CH₃CN, entsprechend einer 2,8proz. Lösung.

¹¹ *R. A. Pennemann* und *L. F. Audrieth*, *Analytic. Chem.* **20**, 1058 (1948).