ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

NR 12 CHEMIA Z. 2 1957

Jerzy Kubala

Katedra Chemii Nieorganicznej

Otrzymywanie siarczanu hydrazyny z mocznika *

Streszczenie. Zbadano warunki reakcji dla otrzymywania siarczanu hydrazyny. Stwierdzono wpływ alkaliczności, ilości podchlorynu sodu, soli $Mn^{\cdot\cdot}$ żelatyny, Rhenose S, temperatury oraz kolejności dodawania składników na wydajność hydrazyny.

W oparciu o uzyskane wyniki opracowano przepis otrzymywania siarczanu hydrazyny z mocznika na skalę laboratoryjną.

Zadaniem niniejszej pracy było zbadanie przebiegu reakcji, w której wyniku jako jeden z produktów powstaje hydrazyna. Dostępna w kraju literatura dotycząca tego zagadnienia jest uboga, a wykonane za granicą prace spotyka się tylko w formie wzmianek w encyklopediach i czasopismach referatowych [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8].

Według patentu Szestakowa [9] hydrazyna powstaje w alkalicznych roztworach mocznika przez działanie nadmiaru rozcieńczonego podchlorynu lub podbrominu alkalicznego w temperaturze pokojowej. Otrzymaną hydrazynę Szestakow wiąże za pomocą aldehydu benzoesowego, którego nadmiar odpędza z parą wodną. Po zobojętnieniu roztworu kwasem siarkowym, ochłodzeniu i odsączeniu, rozkłada kwasami powstałą benzaldazynę. Wydajność hydrazyny otrzymanej przy zastosowaniu aldehydu benzoesowego wynosi do 70%, bez jego zastosowania około 20%.

Merck [10] w swoim patencie zaleca otrzymywanie hydrazyny działaniem podchlorynu alkalicznego na mocznik w obecności organicznych koloidów (klej, żelatyna) i ogrzewanie do 100 °C. Po ochłodzeniu hydrazynę wytrąca się kwasem siarkowym w postaci dość trudno na zimno rozpuszczalnego siarczanu $H_2H_4.H_2SO_4$.

Zamieszczona w „Chemical Abstracts" [4] wzmianka mówi o zastosowaniu związków manganu działających katalitycznie. Autorzy innej notatki [5] zalecają natychmiastowe ogrzanie zmieszanego w temperaturze pokojowej alkalicznego roztworu mocznika z roztworem podchlorynu.

* Praca wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej pod kierunkiem prof. dra Wiktora Jakóba w r. 1951.

Opierając się na skąpych wiadomościach podanych w cytowanej literaturze starałem się w toku własnych doświadczeń wyjaśnić zawarte w niej pewne rozbieżności, a także określić wpływ alkaliczności oraz zawartości jonów $Mn^{\cdot\cdot}$ i żelatyny na wydajność hydrazyny.

Mechanizm działania podchlorynu na mocznik jest skomplikowany. Główna reakcja przebiega prawdopodobnie według równania

$$\begin{matrix} H_2N \diagdown \\ H_2N \diagup \end{matrix} C = O + O - Cl^- = \left.\begin{matrix} H_2\ddot{N} \\ H_2\ddot{N} \end{matrix}\right| + CO_2 + Cl^- \qquad (1)$$

Reakcja powyższa przebiega w ośrodku alkalicznym, powstały więc CO_2 zostaje związany z wytworzeniem Na_2CO_3.

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O. \qquad (2)$$

Ogrzewając reagującą mieszaninę stwarza się możliwości do przebiegu również i innych reakcji

$$\begin{array}{ll} \text{a.} & 2ClO' = Cl' + ClO_2' \\ \text{b.} & \underline{ClO_2' + CO' = Cl' + ClO_3'} \\ & 3ClO' = 2Cl' + ClO_3' \end{array} \qquad (3)$$

Również zawarty w technicznym podchlorynie chloryn reaguje z podchlorynem według reakcji (3, a).

Możliwe jest także, że powstała hydrazyna ulega utlenianiu podchlorynem z wytworzeniem azotu

$$N_2H_4 + ClO' = Cl' + H_2O + N_2 \qquad (4)$$

W podwyższonej temperaturze w ośrodku silnie alkalicznym mocznik ulega hydrolizie z wydzieleniem amoniaku i utworzeniem węglanu

$$CO(NH_2)_2 + 2OH' = 2NH_3 + CO_3''. \qquad (5)$$

Niewyjaśnione bliżej pozostaje działanie chlorynu, czy działa on utleniająco na mocznik w kierunku wytworzenia hydrazyny

$$\begin{array}{c} CO(NH_2)_2 + ClO'_2 = N_2H_4 + CO_2 + ClO' \\ CO(NH_2)_2 + ClO' = N_2H_4 + CO_2 + Cl' \\ 4OH' + 2CO_2 = 2CO_3'' + 2H_2O \\ \hline 2CO(NH_2)_2 + ClO_2' + 4OH' = 2N_2H_4 + Cl' + 2H_2O + 2CO_3'' \end{array} \qquad (6)$$

czy też chloryn działa utleniająco na wytworzoną hydrazynę

$$N_2H_4 + ClO_2' = N_2 + 2H_2O + Cl' \qquad (7)$$

Wszystkie przytoczone wyżej reakcje mogą zachodzić w rozpatrywanym układzie. Jednym z zadań pracy było wyjaśnienie wpływu poszcze-

gólnych czynników na przebieg reakcji oraz opracowanie przepisu otrzymywania $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ na skalę laboratoryjną.

Część doświadczalna

Ponieważ hydrazyna powstaje z mocznika w ośrodku alkalicznym działaniem podchlorynu sodu, przeprowadziłem przeto doświadczenia, których zadaniem było stwierdzenie wpływu NaOH, NaClO, temperatury oraz dodatków w rodzaju soli $Mn^{\cdot\cdot}$, żelatyny, Rhenose S itp. na wydajność otrzymywanej hydrazyny.

Pracę rozpoczęłem od przygotowania i zanalizowania surowców, którymi były:

1. Roztwór podchlorynu sodu, czystość: techniczny.

W roztworze tym oznaczyłem zawartość NaClO i $NaClO_2$ metodą Bunsena zmodyfikowaną przez Kolthoffa [11].

1 litr roztworu zawierał 134,5 g NaClO oraz 1,68 g $NaClO_2$. Roztwór ten przez cały czas trwania doświadczeń przechowywałem we flaszce z ciemnego szkła w lodówce.

2. Mocznik $CO(NH_2)_2$, czystość: techniczny.

Przed wykonaniem doświadczeń sporządzałem roztwór $CO(NH_2)_2$ w H_2O i przez przesączenie uwalniałem go od zanieczyszczeń mechanicznych.

3. Wodorotlenek sodu, czystość: chemicznie czysty.

Doświadczenia wykonywałem w kolbach stożkowych o pojemności 300 ml. Mocznik, wodorotlenek sodu, podchloryn sodu, żelatynę, chlorek manganu wprowadzałem w postaci roztworów o znanym stężeniu. Ilości $CO(NH_2)_2$ były niezmienne i wynosiły we wszystkich doświadczeniach 5 g w 10 ml roztworu, pozostałe składniki (NaOH, NaClO itd.) dodawałem w ilościach zmiennych i uzupełniałem roztwór w kolbce H_2O do tej samej objętości wynoszącej 90 ml. Po skończonym przebiegu reakcji zawartość każdej z kolbek rozcieńczałem w kolbie miarowej na 100 ml i pobierałem próbki po 10 ml w celu oznaczenia zawartości hydrazyny.

Metoda analityczna

Ze względu na obecność chloranu w próbce należało posłużyć się metodą, która nie wymaga ośrodka kwaśnego.

Zawartość hydrazyny oznaczałem w toku analizy metodą Curtiusa i Schulza opracowaną przez Stollego, sprawdzoną i uzupełnioną przez Kolthoffa [5]. Polega ona na miareczkowaniu hydrazyny alkoholowym roztworem jodu w roztworze słabo alkalicznym od $NaHCO_3$.

Roztwór jodu, jakim posługiwałem się, posiadał stężenie jodu tak dobrane, że 1 ml odpowiadał zawartości 1% N_2H_4 w badanym roztworze. Był on nastawiony na wzorcowy $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

Ponieważ miareczkowanie hydrazyny musi przebiegać w ośrodku słabo alkalicznym od $NaHCO_3$, przeto próbki były uprzednio zobojętnione kwasem solnym o stężeniu 1 : 1. Potrzebna do zobojętnienia 10 ml próbki ilość kwasu była ustalana każdorazowo przez miareczkowanie badanej próbki HCl (1 : 1) wobec błękitu bromotymolowego. Nowo pobraną próbkę w ilości 10 ml po zobojętnieniu potrzebną ilością kwasu zadawałem roztworem $NaHCO_3$ (150 ml zawiera 7 g $NaHCO_3$) i miareczkowałem roztworem jodu aż do pojawienia się barwy słabo żółtej, która nie znikała przez 1 min.

Doświadczenia wstępne

W doświadczeniach wstępnych stwierdziłem wbrew twierdzeniu Szestakowa, że podbromin sodu nie powoduje powstawania hydrazyny z mocznika ani w temperaturach niskich, ani wysokich. Stwierdziłem również, że hydrazyna pod wpływem działania NaClO na mocznik nie tworzy się w roztworach nie ogrzewanych, powstaje natomiast w roztworach ogrzewanych do wrzenia. Pierwsze ślady hydrazyny pojawiają się, gdy alkaliczny roztwór mocznika zmieszany z podchlorynem ogrzeje się do około 50 °C.

Stwierdziłem to za pomocą reakcji hydrazyny z amoniakalnym roztworem tlenku srebra. Wydajność hydrazyny wzrasta w miarę podwyższania temperatury.

Również czas ogrzewania ma wpływ na wydajność hydrazyny, o czym świadczy następujące doświadczenie. Próbki zawierające po 5 g $CO(NH_2)_2$ 5 g NaOH, 19 ml NaClO i 90 ml H_2O pozostawiłem w ciemności w temperaturze pokojowej i po pewnym czasie — dla każdej próbki innym — ogrzewałem do wrzenia. Wyniki podaje tablica 1.

Tablica 1

Czas wyczekiwania godz.	% N_2H_4
0	9,50
2	8,67
4	7,18
6	5,18

W celu stwierdzenia wpływu sposobu mieszania roztworu NaClO z alkalicznym roztworem mocznika na wydajność N_2H_4 sporządziłem dwa

roztwory, każdy o zawartości: 5 g $CO(NH_2)_2$, 5 g NaOH i 51 ml H_2O. Do jednego z nich dodałem 19 ml NaClO, drugi zaś wlałem do 19 ml NaClO, a następnie oba ogrzałem do wrzenia. Stwierdziłem w obu próbkach prawie jednakowe wydajności hydrazyny.

Próbka	% N_2H_4
I	11,09
II	11,04

Ważne było również doświadczenie stwierdzające zależność między ilością dodawanego NaClO a wydajnością N_2H_4.

Do próbek o jednakowej zawartości: 5 g $CO(NH_2)_2$ i 10 g NaOH dodawałem wzrastające ilości NaClO. Wyniki podaje tablica 2.

Tablica 2

ml NaClO	% N_2H_4
14,0	13,1
15,0	14,0
16,0	14,9
17,0	15,1
18,0	16,0
19,0	19,3
20,0	12,7
24,0	9,0
28,0	5,2
32,0	0,62

Jednym z dalszych zadań było stwierdzenie wpływu ośrodka alkalicznego na wydajność otrzymanej hydrazyny.

Doświadczenia przeprowadziłem sporządzając roztwory zawierające 5 g $CO(NH_2)_2$ i 19 ml NaClO. Zmienną była ilość dodawanego NaOH. Wyniki zestawiłem w tablicy 3.

Tablica 3

Ilość g NaOH	% N_2H_4
—	0,20
2,5	6,41
5,0	11,09
7,5	13,85
10,0	15,92

Następnie przystąpiłem do zbadania wpływu różnych dodatków na wydajność N_2H_4.

Stwierdzenie zależności między zawartością jonu $Mn^{\cdot\cdot}$, a wydajnością N_2H_4, przeprowadziłem dla próbek o zawartości 5 g $CO(NH_2)_2$, 5 g NaOH oraz 19 ml NaClO przez dodawanie różnych ilości roztworu $MnCl_2$ o znanej zawartości $Mn^{\cdot\cdot}$.

Stosowałem roztwór $MnCl_2$, który w 1000 ml zawierał 14,7 g $Mn^{\cdot\cdot}$.

Tablica 4

Ilość ml roztworu soli $Mn^{\cdot\cdot}$	% N_2H_4
1,0	13,6
2,0	17,9
3,0	18,0
4,0	18,3
5,0	18,6
6,0	18,7
7,0	19,4
8,0	17,8
9,0	17,5
10,0	17,5
11,0	17,2
12,0	17,1
13,0	17,2
14,0	16,9
15,0	16,8

Innym dodatkiem stosowanym była żelatyna, którą dodawałem w postaci roztworu. Żelatynę spożywczą, nie barwioną ropuszczałem na ciepło w wodzie.

100 ml roztworu zawierało 5 g żelatyny.

Do próbek o zawartości 5 g $CO(NH_2)_2$, 5 g NaOH i 19 ml NaClO dodawałem odpowiednie ilości roztworu żelatyny. Przy ogrzewaniu roztworów powstawała piana.

Tablica 5 podaje wydajność N_2H_4 w zależności od ilości dodawanego roztworu żelatyny.

Tablica 5

Ilość ml roztworu żelatyny	% N_2H_4	Ilość ml roztworu żelatyny	% N_2H_4
2,0	33,1	10,0	33,6
4,0	33,6	20,0	32,1
6,0	32,9	30,0	31,0
8,0	33,8	40,0	28,8
		50,0	27,1

Następne doświadczenie miało na celu stwierdzenie wydajności N_2H_4 przy równoczesnej obecności jonu $Mn^{\cdot\cdot}$ i żelatyny.

Do próbek o zawartości: 5 g $CO(NH_2)_2$, 5 g NaOH dodałem 7 ml roztworu soli $Mn^{\cdot\cdot}$ oraz 8 ml roztworu żelatyny.

Tablica 6

Ilość ml NaClO	% N_2H_4
19,0	31,6
20,0	32,6
21,0	34,5

Należało jeszcze udowodnić, czy na zwiększoną wydajność N_2H_4 przez zastosowanie żelatyny ma wpływ zwiększenie lepkości wywołane jej obecnością, czy też jej białkowa budowa. W tym celu zastosowałem Rhenose S, która zwiększa lepkość roztworu, a nie ma struktury białkowej.

Próbka 1 zawierała: 5 g $CO(NH_2)_2$, 5 g NaOH, 19 ml NaClO i 8 ml roztworu żelatyny.

Próbka 2 zawierała: 5 g $CO(NH_2)_2$, 5 g NaOH, 19 ml NaClO i 0,2 g Rhenose S.

Lepkość obu roztworów była jednakowa.

Tablica 7

Próbka	% N_2H_4
1	32,8
2	11,0

W toku dalszych doświadczeń badałem wpływ zwiększenia stężenia składników. Zmniejszyłem objętość roztworu z 90 ml na 50 ml przy zachowaniu dotychczasowej zawartości składników, tzn. 5 g $CO(NH_2)_2$, 5 g NaOH, 7 ml roztworu soli $Mn^{\cdot\cdot}$ i 8 ml roztworu żelatyny.

Tablica 8

Ilość ml NaClO	% N_2H_4
19,0	30,4
20,0	30,1

Wykonałem również oznaczenie ilości chloranu, który tworzy się wskutek ogrzewania roztworu zawierającego NaClO. Analizę wykonałem sposobem jodometrycznym z próbki, w której uprzednio oznaczyłem, a tym samym rozłożyłem hydrazynę. Wynik podałem w przeliczeniu na całkowitą ilość użytego NaClO. Oznaczenie ilości ClO_3'. przeprowadziłem dla dwu próbek. Pierwsza z nich zawierała żelatynę, druga zaś nie zawierała jej. Pozostałe składniki były w tej samej ilości, tzn. 5 g $(NH_2)_2$, 5 g NaOH, 19 ml NaClO.

Tablica 9

Ilość g $NaClO_3$	% N_2H_4
0,31	32,8
0,29	10,5

Wnioski

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że najlepsze wydajności hydrazyny osiąga się przez szybkie wlanie roztworu NaClO do alkalicznego roztworu mocznika w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzanie roztworu do wrzenia w jak najkrótszym czasie. Kolejność dodawania podchlorynu do alkalicznego roztworu mocznika lub na odwrót nie ma żadnego wpływu na ilość otrzymanego produktu. Wzrost stosowanej ilości NaOH do 150% wartości teoretycznej wpływa dodatnio na wydajność N_2H_4. Ilość dodanego NaClO nie powinna przekraczać 41,3% wartości teoretycznej, stosowanie bowiem większej lub mniejszej ilości prowadzi do zmniejszenia wydajności N_2H_4.

Z 41,3% użytego NaClO tylko 30,8% zostaje zużytych na utworzenie hydrazyny, 10,5% zaś przechodzi na chloran.

Osiągnięto wydajność N_2H_4 wynoszącą 32,8%, wyższą więc od 30,8%, którą powinno się otrzymać w wypadku, gdy 10,5% NaClO przereaguje na chloran. Niewielka ta nadwyżka przypuszczalnie daje się wytłumaczyć utleniającym działaniem chlorynu na mocznik.

Zwiększenie stężenia reagujących składników o około 44% wpływa bardzo nieznacznie na wydajność produktu, zmniejszając ją zaledwie o 3,4%.

Przez zastosowanie dodatku w postaci $MnCl_2$ osiągnąłem w najlepszych warunkach wzrost wydajności N_2H_4 o 74,3% w stosunku do próbki nie zawierającej go.

Dodatek żelatyny w ilości 0,4 g na 90 ml objętości roztworu (5 g $CO(NH_2)_2$, 5 g NaOH, 19 ml NaClO) zwiększył wydajność o 195,8% w stosunku do próbki bez żelatyny.

Przy równoczesnej obecności w badanej próbce: jonu $Mn^{\cdot\cdot}$ i żelatyny wydajność N_2H_4 jest prawie taka sama, jak w obecności samej tylko żelatyny. Widocznie żelatyna wiążąc jony $Mn^{\cdot\cdot}$ kompleksowo lub adsorbując je unicestwia ich działanie.

W wypadku zastosowania Rhenose S osiągnąłem prawie taki sam wynik jak i bez jej obecności. Przypuszczalnie więc nie lepkość wpływa na dużo lepszą wydajność hydrazyny przy zastosowaniu żelatyny, lecz jej białkowa struktura.

W oparciu o wyżej opisane doświadczenia opracowałem przepis laboratoryjnego otrzymywania siarczanu hydrazyny.

Otrzymywanie siarczanu hydrazyny na skalę laboratoryjną

Roztwory:

1. Roztwór podchlorynu sodowego o czystości technicznej w ilości 1000 ml o zawartości 134,5 g NaClO.

2. Roztwór mocznika i żelatyny. 250 g technicznego mocznika rozpuścić na ciepło w 200 ml H_2O, przesączyć, dodać 13,5 g żelatyny niebarwionej, spożywczej, pociętej na drobne kawałeczki, ogrzać do roztworzenia się jej i chłodzić do temperatury pokojowej.

3. Roztwór NaOH. 250 g wodorotlenku sodu rozpuścić w 400 ml wody i ochłodzić do temperatury pokojowej.

Do 3 l kolby wlewa się roztwory 1, 2 i 3. Zawartość kolby przenosi się do dwu 2 litrowych zlewek, szybko ogrzewa do wrzenia i utrzymuje w tym stanie około 1 minutę. Po ochłodzeniu przelewa się oba roztwory do naczynia o pojemności około 8 l i mieszając mechanicznie wkrapla w ciągu około 2 godzin 200 ml 96% H_2SO_4. W czasie tej czynności pożądane jest chłodzenie naczynia wodą z lodem. Pod koniec zobojętniania wskutek wywiązywania się CO_2, może wystąpić silne pienienie, które można zmniejszyć przez dodanie niewielkiej ilości alkoholu etylowego. W razie nazbyt silnego pienienia oraz ogrzania się roztworu wkraplanie należy przerwać, a po ochłodzeniu kontynuować dalej. Przy dostatecznej ilości kwasu większość utworzonej hydrazyny wydziela się w postaci trudno rozpuszczalnego siarczanu hydrazyny. Wydzielone kryształy po odsączeniu poddaje się krystalizacji z 1 l gorącej wody. W celu oczyszczenia od zanieczyszczeń organicznych dodaje się przed odsączeniem nieco węgla zwierzęcego. Ilość otrzymanego produktu wynosi około 134 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Ług po produkcie surowym zawiera 21,5 g, ług pokrystaliczny zaś około 13,2 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Całkowita wydajność wynosi zatem 168,7 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, to jest około 31% hydrazyny w stosunku do użytego mocznika.

Bibliografia

[1] *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, t. III, str. 42.
[2] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. System-Numer 4. Stickstoff. Berlin, 1943, str. 309.
[3] F. Ullmann, *Enzyklop. der techn. Chemie*, t. IV. Berlin-Wien 1930, str. 205.
[4] K. Thoennessen, „Chemical Abstracts", Vol. 38 Jan. 20, 1944, nr. 2 381[5].
[5] W. Pfanmueller, W. Traud, K. Wintersberger, „Chemical Abstracts, Vol. 38, June 10, 1944. nr. 11 P 2798[3].
[6] „Chemisches Zentralblatt" 1933 II, 1, str. 921.
[7] „Chemisches Zentralblatt" 1935 II, 1, str. 985.
[8] B. I. O. S. nr 1682, str. 17.
[9] D. P. 164755 (1903).
[10] F. P. 743622 (1932).
[11] I. M. Kolthoff, *Die Massanalyse*. Berlin 1931.

РЕЗЮМЕ

Получение сульфата гидразина из мочевины

Произведено исследование условий реакций получения сульфата гидразина. Установлено влияние щелочности, количество гипоохлорита натря, солой марганца, желатина, ренозе С, температуры, а также порядок прибавления компонентов на выход гидразина.

На основании полученных результатов были обработаны правила получения сульфата гидразина из мочевины в лабораторных размерах.

ZUSAMMENFASSUNG

Erzeugung von Hydrazinsulfat aus Harnstoff

Es wurden Bedingungen von Reaktionen für die Darstellung von Hydrazinsulfat untersucht. Es wurde der Einfluss der Alkalität, der Menge von Natriumhypochlorit, $Mn^{\cdot\cdot}$-Salzen, Gelatine, Rhenose S, der Temperatur sowie der Reihenfolge der Beigaben auf die Hydrazin-Ausbeute festgestellt.

Gestützt auf die Ergebnisse wurden Vorschriften für die Darstellung von Hydrazinsulfat aus Harnstof in Laboratoriumsmasstab ausgearbeitet.