

Hydrazine 合成의 一考養

李 學 沂*

(1959. 5. 1. 受理)

A Consideration of Hydrazine Syntheses

By Hac Ki Lee

Department of Chemistry, College of Education, Kyungpook National University

It is important to study hydrazine because of the development of new uses for its derivatives. The Rasching method is the only satisfactory one for synthesizing hydrazine; it involves the oxidation of ammonia by sodium hypochlorite in the presence of some such catalyst as gelatin.

Calcium hypochlorite was substituted for the sodium hypochlorite particularly in this work, applying agar-agar as catalyst. The results of the experiments are as follow:

1. The yield is proportional to the mole-ratio of ammonia to available chlorine in calcium hypochlorite and about 60% is obtained when the ratio is 20.
2. Agar-agar can be used as a catalyst and its proper concentration in the solution is 0.005%.
3. Proper concentration of available chlorine in the reaction solution is 0.23 mole/l.
4. The most effective condition for the reaction is a temperature of 60~65°C. maintained for 20~25 min.
5. The reaction takes place equally well in either an open or closed container.
6. When calcium hypochlorite is applied in place of sodium hypochlorite, the yield of hydrazine is increased as much as 17%.
7. The yield of hydrazine is decreased by eliminating the suspension of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ which results from the use of calcium hypochlorite.
8. When $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is added to Rasching process, the yield of hydrazine is raised normally.
9. The fact that some metal ions, such as Cu^{++} , inhibit the formation of hydrazine was proved.
10. The suspension of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ acted as a remarkable adsorbent for Cu^{++} like gelatin.

The suspension of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ which results from the use of calcium hypochlorite acts as a catalyst, adsorbing metal ions, to increase the yield of hydrazine. So I think that calcium hypochlorite is a more efficient oxidant than sodium hypochlorite in hydrazine syntheses.

緒 論

오늘날 Hydrazine 및 그誘導體가多方面에 사용되고 있음에 비추어 그의出發物인 Hydrazine의 研究가切實히 要望된다. 著者는 이에 興味와 重要性을 느끼어 Raschig 法^{1), 2)}의 變法이라고 할 수 있는 一合成法에 關해서 研究하였다. 卽 Raschig 法이란 Gelatin 存在

下에 Ammonia를 Sodium hypochlorite 로서 酸化하는 것으로 Hydrazine 合成에 있어서 가장 効果的인 方法의 하나이다.

本 研究에서는 Sodium hypochlorite 대신에 國內生産이 可能한 漂白粉과 그리고 Gelatin을 韓國特産인 寒天으로 代置시켜 諸 合成條件을 決定하고 아울러 漂白粉을 使用함으로써 Sodium hypochlorite 時보다 좋은 結果를 얻었으므로 그 理由를 究明하였다.

*慶北大學校 師範大學 化學科

實驗 및 考察

1. 試藥 및 實驗方法

漂白粉은 市販 美製로 有効鹽素分이 70% 以上이라고 記入되어 있으나 分析한 結果 46.1%와 56.7%의 二種 類를 使用하였으며, Sodium hypochlorite 溶液은 有効 鹽素分이 2.4%였다. Ammonia 水는 20%(Vol. %)로 만들어 使用하였으며, 其他 試藥은 全部 化學藥品 一級 試藥以上의 品質을 使用하였다. 全 實驗을 通하여 蒸溜 水를 썼으며 各實驗 一回分의 反應物質 使用量도 全部 同一하다.

生成한 Hydrazine의 定量은 Benzalazine 으로 하여 測定하였으며 이 方法으로 因하여 생기는 誤差를 없애기 爲하여 細密한 注意와 努力을 하였으므로 正確할 것이라고 믿는다.

2. 反應溫度的 決定^(3), 7), 8)

(a) 反應條件의 影響

Calcium hypochlorite(46.1% -Cl) 3.55g(0.046 mol) 을 100cc.의 물에 均一하게 溶解시키고 여기에 Gelatin 水溶液(2%, Vol. %) 10 cc. 물 Ammonia 水 92 cc. (1.08 mol-NH₃)에 混合한 것을 合하여(이때 Ca(OH)₂의 suspension 이 생김) water bath 속에서 30 分間 反應 시킨 다음 CO₂ gas 를 通하여 生成한 Ca(OH)₂ 를 除去하고 다음 Hydrazine 을 定量하였다. 第1圖은 그 結果이다.

이것을 보면 反應의 最適溫度는 65°C 이나 70°C 에 서 yield 가 急激히 低下되므로 60°~65°C 에서 反應하

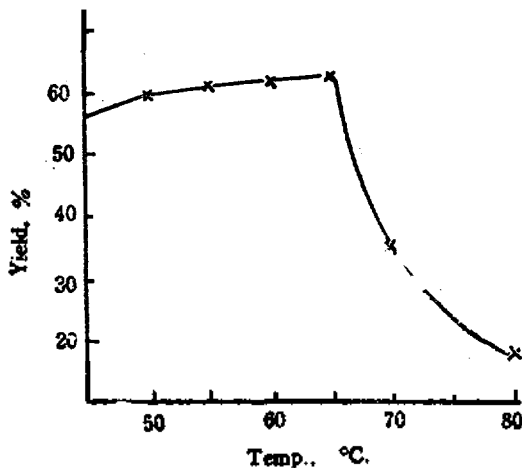


Fig 1. Effect of Temp. on the Yield of Hydrazine. Conditions--Cl/NH₃ : 1/23.4 Gel. content : 0.1%(vol. %) Time : 30 min.

는 것이 安全하다고 본다.

(b) 反應時間의 影響

前記 (a)와 같은 方法에 依하여 反應溫度를 60°C 로 維持해 하고 反應時間에 依한 影響을 觀察한 結果 第2 圖과 같다

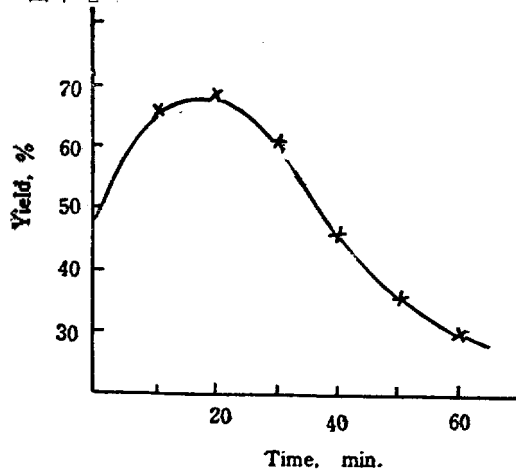


Fig 2. Effect of Time on the Yield of Hydrazine.

即 10~20分 사이에는 大差가 없으나 反應時間이 너 무 길면 yield 가 低下하는 것을 볼 때 이것은 生成한 hydrazine의 揮發에 依하는 것이라고 생각된다.

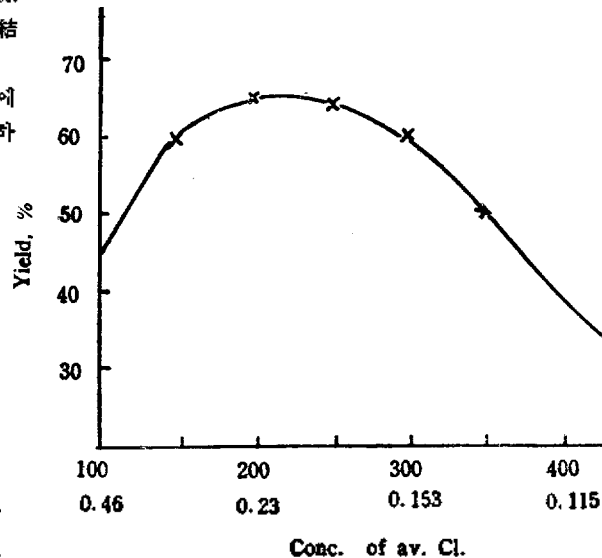


Fig 3. Effect of the Concentration of Solution on the Yield of Hydrazine. Conditions--Cl/NH₃ : 1/23.4 Temp. : 60°C. Time : 25 min. Gel. content : 0.1%

(c) 反應液濃度の 影響

다음과 같은 條件下에서 물의 添加量을 加減하여 濃度變化에 의한 影響을 實驗한 結果 第3圖과 같다.

即 有效鹽素의 濃度가 約 0.25 mol/l 程度가 適當하다고 본다.

(d) 有效鹽素와 Ammonia의 Mole-Ratio 와 yield⁴⁾

Mole-ratio 를 變化시켜 yield 와의 關係를 調査하였다. 第4圖에서 보는 바와 같이 Cl/NH₃의 比가 1/20 이 넘으면 그 上昇度가 줄어들며 또 그대의 yield 가 60% 를 上廻하므로 이 程度가 適當하다 할 것이다.

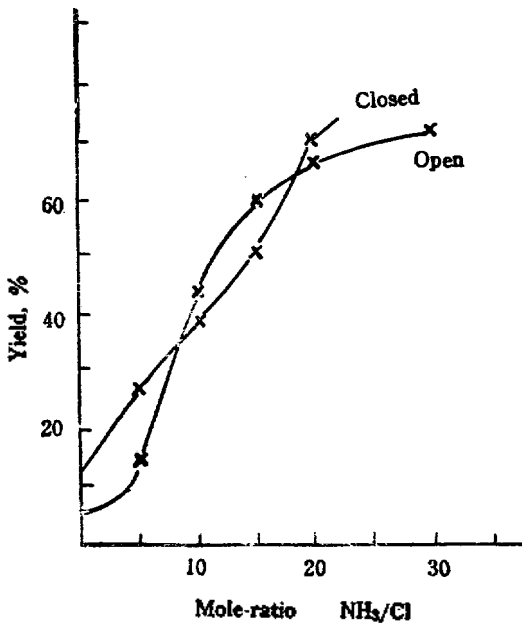


Fig 4. Effect of Mole-ratio Cl/NH₃ on the Yield of Hydrazine.

Condition—Temp.: 60°C
Time: 20 min.
Gel. content: 0.1%
Conc. of solution: 0.23 M-Cl/l

(e) 密閉反應과 yield

(a)~(d)까지는 全部 開放狀態에서 反應을 行하였는 바 그 方法을 變更하여 無加壓 密閉狀態에서 反應을 進行시켰다. 그 結果는 第4圖에서 보는바와 같이 大同小異하다.

(f) 觸媒의 影響⁵⁾

Gelatin 및 寒天의 添加量과 yield 와의 關係를 調査한 結果 第5圖과 같이 되었다.

實驗에 있어서 Gelatin 은 0.1%, 寒天은 0.01% 가 넘으면 粘性으로 因해서 操作의 困難을 招來하며 이것

으로 因한 損失이 相當할 것으로 믿는다. 이 實驗으로서 寒天은 0.05%에서 이미 좋은 成績을 나타내며 觸媒로서 使用價値가 있다고 하겠다.

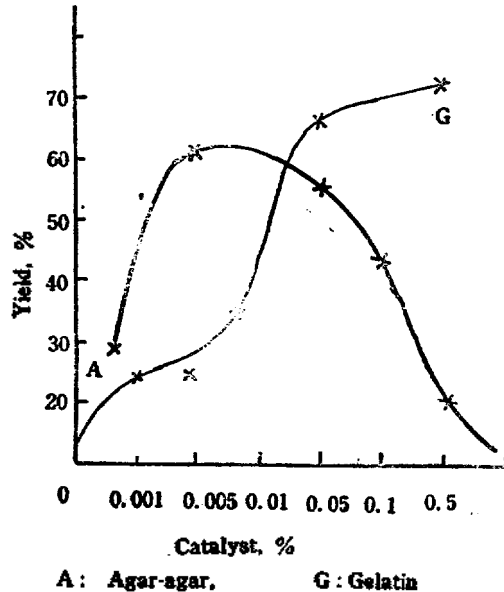


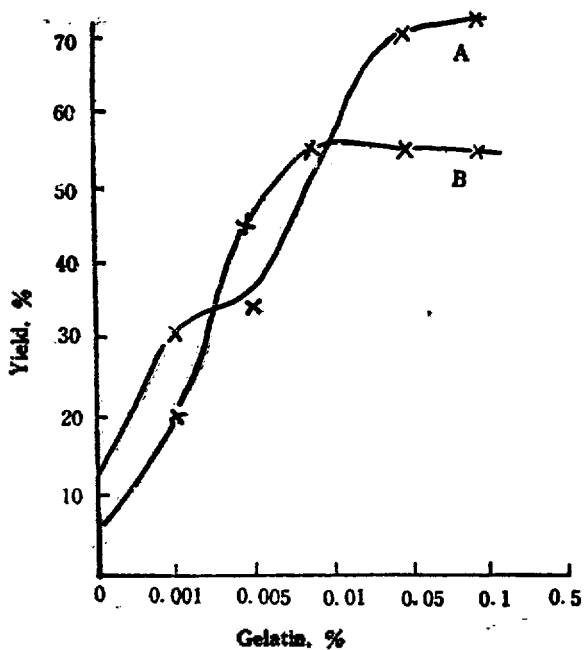
Fig 5. Effect of Catalyst on the Yield of Hydrazine.
Conditions—Cl/NH₃: 1/23.4
Temp.: 60°C
Time: 20 min.
Conc. of solution: 0.23 M-Cl/l

3. Calcium hypochlorite 와 Sodium hypochlorite 의 比較

以上에서 合成의 諸反應條件을 決定하였으므로 同一條件下에서 Calcium Hypochlorite 와 Sodium hypochlorite 를 比較해 보았다. 實驗方法은 2에 準했으나 反應物質의 使用量 및 反應條件은 다음과 같다.

第6圖에서 보는바와 같이 Calcium hypochlorite 使用時나 Sodium hypochlorite 使用時가 모두 大體로 一定值에 到達하면 그 以上 더 yield 의 增加를 볼 수 없다. 이것은 Gelatin 이 Hydrazine 生成에 有害한 metal ion⁶⁾(Ca⁺⁺, Na⁺ 등은 除外)을 吸着 除去하여 버리던 그 以上 더 yield 가 增加하지 않음을 意味하며 Calcium hypochlorite 가 yield 에 있어 約 17% 程度 좋은 成績을 示顯하고 있다. 이 實驗으로서 Calcium hypochlorite 를 酸化劑로 使用함이 確實히 Sodium hypochlorite 에 비해 좋다는 것을 알 수 있다.

그리고 이 實驗結果(Fig 6-A)가 同一條件에서 行한 實驗인 2-(f)의 Fig 5-G. 에 비해 若干 差異가 나는 것은 2-(f)에서 使用한 Calcium hypochlorite 는 有効



A: Ca(ClO)₂, B: NaClO

Fig 6. Comparison of Yield(N₂H₄) between Ca(ClO)₂ and NaClO

Conditions—Cl/NH₃·0.05M/1M=1/20
Temp.: 60°C. Time: 20 min.
Conc. of soln: 0.25 M-Cl/l
Ca(ClO)₂: Av.Cl 56.7%
NaClO: Av.Cl 2.4%

鹽素分이 46.1%인데 여기서 사용한 것은 56.7%로 따라서 同一量의 有効鹽素에 對하여 實驗 2-(f)가 많은 量을 使用하게 되므로 yield를 害치는 不純物이 增加하게 된 것에 起因한다고 본다.

4. Calcium hydroxide의 作用에 關해서

前記 3.에서 Calcium hypochlorite 使用이 Sodium hypochlorite에 비해 Hydrazine의 生成率을 增加시키는 結果를 招來하였으므로 그 原因을 究明하기 爲하여 다음과 같은 實驗을 하였다.

(a) 生成한 Ca(OH)₂ suspension의 除去

Calcium hypochlorite 溶液에 Ammonia 水를 加할때 生成하는 Ca(OH)₂ suspension을 加熱 反應하기 前에 迅速히 濾過 除去하므로써 그 結果를 觀察하였다.

東洋濾紙 No. 5c.로서 濾過하였으나 完全除去는 不可能하였으며 加熱하면 再次 Ca(OH)₂ suspension이 生겼다. 實驗方法, 反應物質의 使用量 및 反應條件은 3과 同一하다.

Table 1. Effect of the Removal of Ca(OH)₂ on the Yield of Hydrazine

Gel. content, %	0.01	0.05	0.5
Yield, %	0	10.6	57.7

이 結果를 Fig. A 比較해 보면 約 58~60%의 yield의 減少로서 Ca(OH)₂ suspension이 至大한 影響을 미친다는 것을 알 수 있다. 이 減少는 Gelatin 量을 充分히 添加하므로써 回復할 수 있다는 것도 알 수 있다.

이 事實은 Calcium hypochlorite 中에 hydrazine 生成에 有害한 metal ion이 Sodium hypochlorite에 비해 많이 含有한다는 것을 意味하며 그 ion은 gelatin 및 Ca(OH)₂ suspension에 依하여 除去된 結果가 된다. 따라서 生成한 Ca(OH)₂를 除去하여도 Gelatin 量을 增加하므로써 補充할 수 있으나 前述한 바 實際 實驗操作에 있어 Gelatin 含有量이 0.1%보다 많을 때는 그 粘性으로 因하여 많은 障害을 받으며, 그것으로 因한 yield의 低下를 招來할 憂慮가 있다. 故로 gelatin 含有量을 0.01% 程度를 넘어서는 좋지 못하며 이때에 Ca(OH)₂ 役割이란 至大하다고 보아야 할 것이다.

(b) Sodium hypochlorite 使用時 Ca(OH)₂ 添加에 依한 影響

上記 (a)의 結果에 依하여 Sodium hypochlorite를 使用할 때에도 Ca(OH)₂를 添加하면 Hydrazine의 yield가 增加되어야 할 것이다. 이것을 究明하기 爲하여 實驗을 하였는 바 다음과 같다. 反應條件은 3과 同一하다.

Table 2. Effect of (CaOH)₂ on the Yield of Hydrazine.

Gel. content	Amount of Ca(OH) ₂ added	Yield
0.001%	2.0 g	38.5%

Calcium hypochlorite 使用時 生成하는 Ca(OH)₂와 같은 狀態의 suspension을 만드는 것은 到底히 不可能하였으며 따라서 그의 吸着能力은 顯著히 減少할 것으로 豫想된다. Fig 6-B와 同一條件에서인 21.1%에 比하여 約 18%의 增加이며 이 實驗으로서 Ca(OH)₂ suspension이 Hydrazine 生成에 重要한 影響을 미친다는 것을 알 수 있다.

(c) Cu⁺⁺ ion의 影響

Metal ion의 Hydrazine 生成에 對한 妨害作用을 確

認하고 아울러 그 量과 Hydrazine 生成率과의 關係를 調査하기 爲하여 Cu^{++} 添加에 依한 影響을 觀察하였다.

Hydrazine 反應液은 強 Ammonia 性인 것이므로 萬若 Cu^{++} 가 存在한다면 $Cu(NH_3)_4^{++}$ 로 되어 있을 것

이다. 따라서 $CuSO_4$ 水溶液에 Ammonia 水를 加하여 $Cu(NH_3)_4^{++}$ Complex ion 을 만들고 이것을 3. 과 같은 條件에서 各種量 添加하여 反應하였다.

Table 3. Effect of Cu^{++} on the Yield of Hydrazine

* Amount of Cu^{++} added, M/l		5×10^{-6}	5×10^{-7}	5×10^{-8}	5×10^{-9}	5×10^{-10}
Yield (%)	Gel. Content 0.01%	none	trace	19.7	25.9	31.7
	Gel. Content 0.05%	—	—	36.0	—	45.2

* M/l means conc. of Cu^{++} to total solution.

Fig 6-A 에 比하여 顯著한 減少이며 特히 注目할 것은 gelatin 量 增加에 따른(0.01~0.05%) yield 의 變化가 Fig 6-A 에서 13.2%인데 여기서도 亦是 16.3%, 12.8%로서 거의 一致된다는 事實하다.

(d) $Ca(OH)_2$ 에 依한 Cu^{++} 의 吸着

$Ca(OH)_2$ 添加에 依한 Hydrazine 生成率의 增加는 그 原因이 Gelatin 과 같이 metal ion 을 吸着 除去하는데 있는 것이 아닌가 라는 豫測下에 Colorimeter (Klett-Summelson photoelectric colorimeter, glass filter No. 54)를 使用하여 ion-色의 差異로서 ion의 吸着 與否를 究明하였다.

第7圖은 $Cu(NH_3)_4^{++}$ 濃度와 그 ion 色과의 關係를 Colorimeter 의 scale-reading value 로서 나타낸 것이다.

i) $Ca(OH)_2$ 添加量과 $Cu(NH_3)_4^{++}$ 吸着과의 關係

$Cu(NH_3)_4^{++} 10^{-2}$ M/l 溶液 50cc. (5×10^{-4} M- Cu^{++} 에 해당)에 各種量의 $Ca(OH)_2$ 를 加하여 水溫에서 5 分間 攪拌한 後 遠心分離器로서 $Ca(OH)_2$ 를 沈降 除去한 것을 比色計에 걸었다.

第4表는 그 結果이다. 一例를 들어 說明하면 0.3g. 의 $Ca(OH)_2$ 가 5×10^{-4} M 의 $Cu(NH_3)_4^{++}$ 를 約 5×10^{-7} M 로 될 때까지 吸着했다는 것을 第7圖과 第4表로서 알 수 있는 것이다.

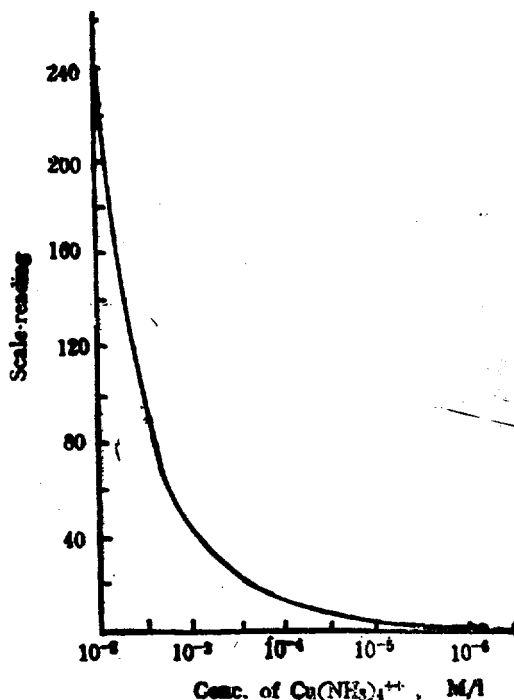


Fig 7. Relation between Conc. of $Cu(NH_3)_4^{++}$ and its Color.

Table 4. Adsorption of Cu^{++} with $Ca(OH)_2$

Amount of $Ca(OH)_2$, g	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Scale-reading, A	—	120	87	70	115	115	120	110	110	110	110
Scale-reading, B	38	11	10	3.5	4	7	11	10	13	13	—

A: $Ca(OH)_2$ made in Korea, B: $Ca(OH)_2$ made in Japan.

本實驗으로서 $Ca(OH)_2$ 는 Cu^{++} 등 Hydrazine 生成에 有害한 metal ion 을 吸着 除去하는 것을 알 수 있으며

$Ca(ClO)_2$ 使用時 生成하는 $Ca(OH)_2$ 는 Hydrazine 의 yield 를 增加시키는 作用을 한다고 斷言할 수 있는 것

이다.

ii) 吸着의 溫度에 依한 影響

第1圖에서 본바와 같이 反應溫度가 65°C 가 넘으면 yield 가 急激히 低下한다. 이 事實은 colloid 로서의 Ca(OH)₂ 가 溫度上昇으로 Coagulation 을 이트쳐 metal

ion 에 對한 吸着能力을 喪失하는데 그 原因이 있는 것이 아닌가 推測되므로 이것을 確認하기 爲하여 溫度에 依한 影響을 調査해 보았다.

10⁻² M/l-Cu(NH₃)₄⁺⁺ 50 cc 에 0.3 g 의 Ca(OH)₂ 를 加하고 各溫度에서 i)에서와 같은 方法으로 處理하였다.

Table 5. Effect of Temp. on the Adsorption of Cu⁺⁺ with Ca(OH)₂

Temp. °C	20	30	40	45	50	55	60	65	70	75
Scale reading	3.5	2.5	0.5	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

第5表와 같이 溫度에 依한 影響은 별로 없는데 이것은 外部에서 加한 Ca(OH)₂ 는 그 粒子가 相當히 커서 眞正한 Colloid 가 아니며 이것은 加熱하여도 coagulation 이 일어나지 않을 것이며 따라서 溫度에 依한 影響이 없는 것이 아닌가 생각된다.

hydrazine 의 生成을 增加시킨다.

이로서 Calcium hypochlorite 는 Raschig 法에서 使用하는 Sodium hypochlorite 에 比해서 效果인 酸化劑로 Hydrazine 合成의 重要한 資源이라 하겠다.

總 括

本研究에서 얻은 結果를 要約해보면 다음과 같다.

1. Calcium hypochlorite와 Ammonia의 Mole-Ratio 는 1 : 20 程度에서 反應하는 것이 좋을 것이다.
2. 觸媒는 寒天을 使用할 수 있으며 그 量은 全體液 量에 對해서 0.005% 程度의 濃도가 最適이다.
3. 反應은 60°C 에서 20~25 分間 開放狀態에서 하는 것이 效果의이다.
4. 反應液의 濃도는 有効鹽素 0.25M/l 가 適合하다.
5. Cu⁺⁺ 는 Hydrazine 生成을 妨害한다는 것이 事實이다.
6. Calcium hypochlorite 使用時 生成하는 Ca(OH)₂ Suspension 은 Cu⁺⁺ 等 metal ion 을 吸着 除去하여

本 研究에 있어서 慶北大學校 教授 金相悅先生의 指導에 對하여 謝意를 表하는 바이다.

引 用 文 獻

- (1) F.Raschig: *Chem. Ztg.*, 31 926(1907)
- (2) F.Raschig: *Ber.*, 40 4587(1907)
- (3) 永澤 信: *日化.*, 69 17(1948)
- (4) A.R.Joyner: *J.Chem.Soc.*, 123 1114(1923)
- (5) J.W.Mellor: *A Treatise on Inorg. & Theor. Chem.*, vol. VIII, 308.
- (6) Sidgwick: *Chem. elements & its comp.*
- (7) H.Gilman: *Org. Syn.*, vol. I 309(1956)
- (8) H.S.Booth: *Inorg. Syn.*