

Prom. Nr. 2281

DIE ELEKTRO-REDUKTION VON CYANAMID

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

ROBERT SCHMID
DIPL. INGENIEUR-CHEMIKER
VON ZÜRICH UND SEON / AARG.

Referent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

BASEL 1953 AMEBA-DRUCK

**MEINER LIEBEN FRAU
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET**

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen
Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in
Zürich ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochver-
ehrten Lehrer :

Herrn Professor Dr. G. Trümpler

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung diese Un-
tersuchung ausgeführt wurde, für das rege Interesse, das er
meiner Arbeit jederzeit entgegenbrachte, meinen herzlich-
sten Dank auszusprechen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I)	PROBLEMSTELLUNG	1
II)	THEORETISCHER TEIL :	
	1. Elektrolytische Reduktion als Funktion des Kathodenmaterials	2
	2. Reaktionsmechanismus an der Kathode	5
	3. Das Cyanamid	8
	4. Reduzierbarkeit des Depolarisators	13
III)	EXPERIMENTELLER TEIL :	
	1. Darstellung von reinem Cyanamid	14
	2. Allgemeine Ausführung der Versuche	16
	3. Versuche an der Quecksilberkathode	22
	4. Versuche an der Kupferkathode	34
	5. Versuche an der Nickelkathode	45
	6. Analytischer Teil	53
IV)	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	68
V)	ZUSAMMENFASSUNG	71
VI)	LITERATURVERZEICHNIS	72

I) PROBLEMSTELLUNG

Im Rahmen der am hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion wurde festgestellt, dass das Cyanamid nicht in den Tabellen der polarographisch reduzierbaren Substanzen figuriert. Auch sind in der Literatur keine negativ verlaufenden Versuche an der tropfenden Quecksilberkathode zur Reduktion dieses Stoffes zu finden, sodass es nahe lag, Cyanamid in dieser Richtung hin näher zu untersuchen.

Eine Patentschrift älteren Datums¹⁾ weist jedoch darauf hin, dass Cyanamid an katalytisch wirksamen Elektroden reduzierbar sei, wenn auch mit schlechter Ausbeute.

Es stellte sich somit für vorliegende Arbeit das Problem, herauszufinden, ob eventuell auch Kathoden mit hoher Wasserstoffüberspannung wirksam sind, und unter welchen Bedingungen an Kupfer- und Nickelelektroden eine Reduktion erfolgt.

1) Dr. G. Trümpler, S.P. 119 222 (1927)

II) THEORETISCHER TEIL

 1. ELEKTROLYTISCHE REDUKTION ALS FUNKTION DES KATHODEN-
 MATERIALS.

Bei der theoretischen Erörterung eines elektrolytischen Reduktionsvorganges mit dem Ziel einer Prognose über den allfälligen Erfolg ist die Kenntnis der "Reduktionskraft" der Kathode von ausschlaggebender Bedeutung. Das Reduktionsvermögen einer Kathode kann einerseits durch die an ihr auftretende Wasserstoffüberspannung, andererseits durch ihre katalytische Wirksamkeit bedingt sein.

a. Ueberspannungseffekte :

Wasserstoffüberspannung tritt auf, wenn ein Teilvorgang der Wasserstoffabscheidung gehemmt verläuft. Die Anwesenheit eines Depolarisators setzt die Ueberspannung im allgemeinen herab. Da die meisten organischen Elektroreduktionen unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung ablaufen, ermöglicht die Ueberspannung in vielen Fällen ein so negatives Potential zu erreichen, dass selbst schwer reduzierbare Körper noch erfasst werden können. Die Ueberspannungstheorie von Tafel ²⁾ wurde in neuerer Zeit verschiedentlich untersucht. ³⁾⁴⁾⁵⁾ Die von ihm gefundene Ueberspannungsformel wurde von Hickling und Salt ⁶⁾ unter Modifikation des "b" Faktors bestätigt.

2) J. Tafel, Z. physik. Chem. 50, 641 (1905)

3) Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem. 150, 203 (1930)

4) R.W. Guernev, Proc. Roy. Soc. London A 134, 137 (1932)

5) C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 44, 62 (1938)

6) A. Hickling u. F.W. Salt, Trans. Faraday. Soc. 36, 1226 (1940)

37, 224, 319, 353, 458 (1941)

38, 474 (1942)

Die reduktionsbegünstigende Wirkung der Ueberspannung ist an äusserst vielen Beispielen erwiesen, so schon durch die Untersuchungen von Haber ⁷⁾ an Nitrobenzol.

b. Katalytische Wirkung :

Dass das Elektrodenmaterial auch durch Katalyse in den Reduktionsprozess eingreifen kann, zeigt sich sehr schön z.B. daran, dass an Kupfer (in Analogie zu Quecksilber und Blei) aus Nitrobenzol direkt Anilin entsteht, obwohl die Ueberspannung sehr gering ist. Hydrazoxybenzol ist sogar nur an Kupfer zu Anilin reduzierbar und Salpetersäure wird am gleichen Material bis zum Ammoniak reduziert ⁸⁾, während die Reduktion an Quecksilber nur bis zum Hydroxylamin geht.

Auch die neueren Untersuchungen von Stackelberg ⁹⁾ an Nitrobenzol zeigen, dass keine starre Abhängigkeit zwischen Wasserstoffüberspannung und Reduktionskraft besteht, sondern dass auch Katalyse wirksam werden kann.

c. Vergiftungserscheinungen :

Da nun die Katalyse für einen Reduktionsvorgang mitbestimmend ist, muss die Möglichkeit einer Vergiftung durch Inhibitoren irgendwelcher Art in Betracht gezogen werden. Als solche kommen in Frage Spuren von Schwefel, Arsen sowie unter anderen CN⁻ Ionen, welche bei Cyanamid durch Verunreinigung mitgeführt werden können. Einen guten allgemeinen Ueberblick über diese

7) Haber, Z. Elektrochem. 4, 510 (1898)

8) F. Fichter, Org. Elektrochemie, Dresden (1942)

9) M.v. Stackelberg, Z. Elektrochem. 55, 120 (1951)

Verhältnisse wird durch H. Fischer¹⁰⁾ gegeben. Er unterscheidet anhand seiner Versuche über Inhibitorenwirkung zwischen einer dichten Belegung der Elektrode, wodurch eine Konzentrationsüberspannung entstehen kann; einer Blockierung der aktiven Stellen am Katalyt, wodurch eine Blockierungsüberspannung¹¹⁾¹²⁾ auftritt; und der eigentlichen Vergiftung, welche sich durch negative Katalyse z.B. der Desorption der Wasserstoff-Atome auswirken kann.

Nach Bockris und Conway¹³⁾ machen sich schon 10^{-12} Mol pro Liter Cyanjon oder Kohlenmonoxyd an Nickel durch Ausbildung einer Vergiftungsüberspannung bemerkbar.

Wenn der Inhibitor zugleich ein Depolarisator ist, wie dies für Cyanamid infolge der Nitrilgruppe der Fall sein könnte, so wird möglicherweise durch die Vergiftungsüberspannung das Reduktionspotential erreicht, sodass sich eine Depolarisation überlagert.

Nach Fischer (loc. cit.) nimmt die Empfindlichkeit E_{Jn} eines Materials auf Inhibitoren zu mit der Affinität U_{Jn} des Inhibitors zum Oberflächenatom und steht im umgekehrten Verhältnis zur Platzwechsellenz der Oberflächenatome. Diese Tendenz wird durch die Selbstdiffusion D_s der Oberflächenatome ausgedrückt. Fischer gelangt zur Formulierung :

$$E_{Jn} = \frac{U_{Jn}}{D_s} \cdot K_1$$

wobei K_1 eine Materialkonstante darstellt.

10) H. Fischer, Z. Elektrochem. 55, 92 (1951)

11) S. Makishima, Z. Elektrochem. 41, 697 (1935)

12) W. Lorenz, Z. Naturforschung, 5a, 283 (1950)

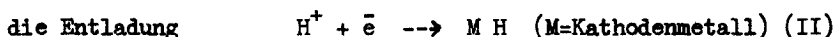
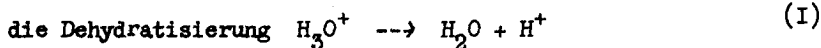
13) Bockris u. Conway, Trans. Faraday Soc. 45, (1949)

2. REAKTIONSMEECHANISMUS AN DER KATHODE. *

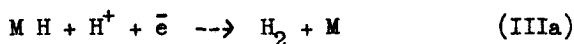
Da die meisten organischen Elektroreduktionen unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung verlaufen, werden mindestens zwei Reaktionen nebeneinander bestehen :

die Wasserstoffentladung und die
Einwirkung auf den Depolarisator.

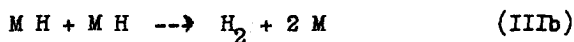
Die Kinetik der Wasserstoffentwicklung wurde im Rahmen der Ueberspannungsforschung eingehend untersucht. Sie teilt sich im wesentlichen auf in drei Teilreaktionen¹⁴⁾:



die Desorption, welche entweder elektrochemisch:



oder katalytisch erfolgen kann :



Welche der Teilreaktionen gehemmt verläuft und welche der Reaktionen (III) zustande kommt, ist durch das Elektrodenmaterial bestimmt.

Der Depolarisator, welcher bei Reduktion organischer Körper immer Wasserstoff aufnimmt, bzw. Sauerstoff abgibt, muss bei seiner Reaktion an einer Stelle in obigen Mechanismus eingreifen. Eine allgemein gültige Regel wird in der Literatur nicht beschrieben, doch wurden einige Fälle untersucht, wovon hier die

14) J.O'M Bockris, Z. Elektrochem. 55, 105, (1951)

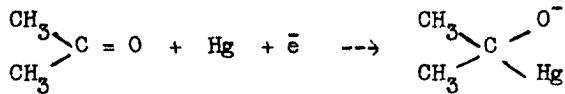
Olefin-Doppelbindung¹⁵⁾ und die Acetonreduktion erwähnt seien. Das Olefin $R-CH=CH-R$ bezieht ein Proton aus der umgebenden Lösung. Dadurch wird es zum Kation $(R-CH-CH_2-R)^+$, welches infolge der starken Elektronenaffinität die Doppelschicht durchbrechen kann und zwei Elektronen aus der Kathode übernimmt:



Das dadurch entstandene Anion entzieht der Lösung ein weiteres Proton und bildet so die gesättigte Verbindung.

Der Mechanismus der Acetonreduktion wurde von Müller¹⁶⁾ untersucht und von Semerano¹⁷⁾ bestätigt.

Auch Hennig und Kimball¹⁸⁾ kamen zur gleichen Ansicht, wodurch diese Theorie als wahrscheinlich betrachtet werden kann. Dabei wird das Aceton an der Kathode adsorbiert und nimmt ein Elektron auf :



Darauf wird ein Proton aufgenommen :



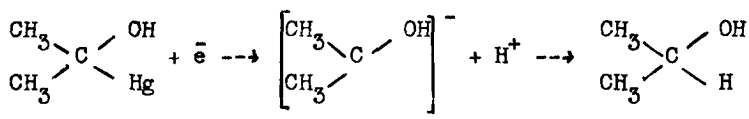
15) Ch.T. Ingold, M.A.T. Rogers, Soc. 719 (1935)

16) E. Müller, Z. Elektrochem. 33, 253 (1927)

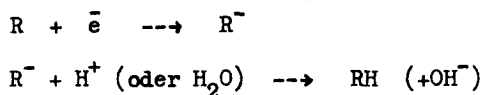
17) G. Semerano, Gazz. chim. Ital. 62, 959 (1932)

18) G.R. Hennig u. G.E. Kimball, J. chem. physics, 12, 415 (1945)

Unter Aufnahme eines Elektrons wird das Molekül vom Quecksilber abgetrennt unter Bildung eines Anions, welches sich durch ein weiteres Proton in Isopropylalkohol umwandelt :



Durch neue Versuche an Chinon, Nitrosobenzol und Nitrobenzol hat Stackelberg¹⁹⁾ nachgewiesen, dass an der Palladiumkathode die Reduktion durch primäre Elektronenanlagerung nach folgendem Schema eingeleitet wird :



Die ältere Ansicht, dass die durch Entladung von Protonen entstandenen Wasserstoff-Atome selbst den Depolarisator angreifen, ist eigentlich in verhältnismässig wenig Fällen eindeutig widerlegt worden und muss daher bestehen bleiben.

19) M.v. Stackelberg, P. Weber, Z. Elektrochem. 56, 806 (1952)

* Allgemeine Literatur über Elektroreduktion, vergl. Literaturverzeichnis ref. 20) 21) 22) 23)

3. DAS CYANAMID

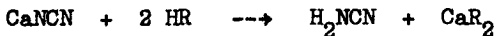
Da die Depolarisatoreigenschaften von Cyanamid geprüft werden müssen, ist es notwendig, ein sehr reines Produkt zur Anwendung zu bringen.

Es wird hier ein kurzer Ueberblick über die für vorliegende Arbeit wichtigsten Eigenschaften von Cyanamid und über seine Konstitution gegeben.

CYANAMID, als Produkt der Schwerindustrie, hat seinen Anwendungsbereich nicht nur als Düngmittel, sondern ist Ausgangsprodukt für diverse organische Synthesen, wie Melaminharze etc. Durch die ungeheure Entwicklung der Stickstoffindustrie ist es heute ein willkommener und billiger Rohstoff.

Die grosstechnische Herstellung erfolgt über das Calciumsalz, welches verunreinigt mit Kohlenstoff und Calciumcarbid als Kalkstickstoff in den Handel kommt.

Zur Herstellung des freien Cyanamids wird daher hauptsächlich vom Kalkstickstoff ausgegangen. Das Schema der Umsetzung lautet:



Da möglichst alles Calcium schon bei der Umsetzung entfernt werden soll, verwenden die meisten Autoren der zuständigen Literatur Kohlensäure, Schwefelsäure oder gar Oxalsäure.*

Die Konstitution von Cyanamid ist noch nicht restlos abgeklärt. Nach L. Kahovec und K.W. Kohlrausch²⁸⁾ kann Cyanamid als

- a) Amidform : $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$
oder als Anhydrid des Harnstoffs als
- b) Carbodiimidform : $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$
betrachtet werden.

* Literatur über Cyanamidherstellung vergl. Literaturverzeichnis ref. 24) - 47)

28) L. Kahovec u. K.W. Kohlrausch, Z. physik.Chem. B 37, 421 (1937)

E.A. Werner⁴⁹⁾ nimmt erstmals das Vorhandensein eines Gemisches beider Formen in Lösung an. Durch Dipolmomentmessungen gelangte G. Devoto⁵⁰⁾ jedoch zur Auffassung, dass die asymmetrische Amidform wahrscheinlicher sei, da er in Benzol extrem hohe Werte erhielt.

H-C≡N : 2.6 D.E.

CH₃-C≡N : 3.4

H₂N-C≡N : 3.8

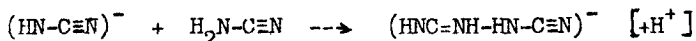
Auch R. Stollé⁵¹⁾ schliesst sich dieser Ansicht an und schreibt dem Natriumsalz eindeutig die Amidform zu. Immerhin scheinen Messungen der UV-Spektren auf ein gewisses Gleichgewicht beider Formen hinzudeuten, welches sich mit zunehmender Verdünnung auf die Seite der Dimidform verschieben soll.

Die Beständigkeit von Cyanamid in wässriger Lösung wurde verschiedentlich untersucht. Es treten zwei Hauptreaktionen auf :

a) die Polymerisation zu Dicyandiamid

b) die Hydrolyse zu Harnstoff.

Nach Grube⁵²⁾ und Mitarbeitern wird Dicyandiamid durch Reaktion eines undissoziierten Cyanamid-Moleküls mit einem Cyanamid-Ion gebildet :



Die gleiche Ansicht vertreten Morell und Burgen.⁵³⁾

Eine sehr schöne Arbeit über die Kinetik der Cyanamid-Reaktionen

49) E.A. Werner, J. Chem. Soc. London 107, 715 (1915)

50) G. Devoto, Gaz. Chim. Ital. 63, 495 (1933)

51) R. Stollé, J. prakt. Chem. 126, 304 (1930)

52) Grube, Z. physik. Chem. 86, 65, (1913)

53) Morell u. Burgen, J. Chem. Soc. 105, 576 (1914)

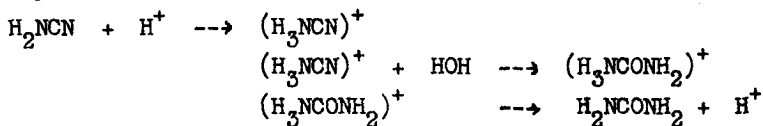
von G.H. Buchanan und G. Barsky⁵⁴⁾ liegt vor. Ihre Resultate können kurz dahin zusammengefasst werden, dass

1. die Dimerisation bei kontrolliertem pH als Reaktion 2.ter Ordnung verläuft.
2. die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des pH auftritt.
3. die Bildungsgeschwindigkeit von Dicyandiamid ihr Maximum bei pH 9.6 besitzt.
4. im alkalischen Gebiet die Hydrolyse zu Harnstoff ganz in den Hintergrund gedrängt wird, d.h. von pH 7.5-10.0 überhaupt zu vernachlässigen ist.

Ueber pH 10 wird Dicyandiamid zerstört und es bildet sich als Zerfallsprodukt hauptsächlich Cyanharnstoff.

G. Barsky⁵⁵⁾ gibt eine umfassende Uebersicht über den Chemismus von Cyanamid. Für die Bildung von Harnstoff wird ebenfalls die Forderung nach dem Vorhandensein des Cyanamid-Jons aufgestellt. Es erklärt dies die Tatsache, dass wässrige Cyanamidlösungen von pH 6 bis pH 4 relativ beständig sind, dass aber im stärker sauren Gebiet die Hydrolysegeschwindigkeit proportional der Säurekonzentration wächst. Der katalytische Einfluss der Säure wäre demnach vergleichbar mit der Hydrolyse von Estern, sodass zwei Möglichkeiten der ausschlaggebenden Reaktion vorliegen :

1. "Cyanammoniumjon"



54) G.H. Buchanan u. G. Barsky, Am. Chem. Soc. 52, 195 (1930)

55) G. Barsky, News Ed. 18, 759 (1940)

A. Nanussi⁵⁸⁾ versetzt das gefällte Silbersalz mit Ammonchlorid und löst in 0.5 n Schwefelsäure. Die überschüssige Schwefelsäure wird acidimetrisch bestimmt.

R. Fosse⁵⁹⁾ hydrolysiert Cyanamid mit Schwefelsäure zu Harnstoff und bestimmt diesen als Xanthylharnstoff.

Andere Verfasser⁶⁰⁻⁶²⁾ bringen Verfeinerungen der besprochenen Methoden, ohne dass das Wesentliche geändert wird.

58) A. Nanussi, Giorn. chim. ind. applicata 5, 168 (1916)

59) R. Fosse, Compt. rend. de l'acad. des sciences 179, 214
ibid. 408

60) A.A. Koriufskii, Zavodskaja Lab. 11, 816

61) L. Vuafart, Ann. des Falsifications 4, 321 (1910)

62) C. Grube u. J. Krüger, Z. angew. Chem. 27, 326 (1913)

4. REDUZIERBARKEIT DES DEPOLARISATORS.

Alle kathodischen Depolarisatoren besitzen eine spezifische Reduzierbarkeit, welche in der Höhe ihres Reduktionspotentials bezüglich einer gegebenen Kathode zum Ausdruck kommt. Für irreversibel verlaufende Reduktionen organischer Körper können darüber nur empirische Werte Auskunft geben.

Von den Stickstoffverbindungen sind z.B. solche mit Nitro- und Nitrosogruppen⁶³⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾ als gute, Säureamide als schlechte Depolarisatoren⁶⁶⁾ bekannt. Letztere sind in substituierter Form leichter reduzierbar.⁶⁷⁾

An Cyanamid stehen für die Reduktion in der Amidform eine Nitrilgruppe, in der Diiminoforn zwei Iminogruppen zur Verfügung.

Sowohl die Nitrilgruppe wie die Iminogruppe ist nach Glasstone und Hickling⁶⁸⁾ gut reduzierbar mit Amin als Endprodukt. Bei der Reduktion von Nitrilen wurde sogar das Auftreten beträchtlicher Mengen von Ammoniak beobachtet.⁶⁹⁾

Nach diesen Betrachtungen sollte Cyanamid leicht reduzierbar sein. Allerdings wird z.B. bei Säureamiden festgestellt, dass die sonst gut reduzierbare Carbonylgruppe durch die am gleichen Kohlenstoff-Atom sitzende Aminogruppe geschützt wird. Noch stärker wirken die beiden Aminogruppen am Harnstoff, welcher nicht reduzierbar ist. Ein ähnliches Verhalten könnte für Cyanamid vorausgesehen werden, sofern sich die reduktionshemmende Wirkung auf die C≡N Bindung übertragen lässt.

63) Fierz u. Weissbach, Helv. 3, 305 (1920)

64) Norris u. Comings, Ind. Eng. Chem. 17, 305 (1925)

65) Conant u. Lutz, Am. Chem. Soc. 45, 1059 (1923)

66) Tafel u. Baillie, Ber. 32, 68 (1899)

67) Tafel u. Pfeffermann, Ber. 35, 1510 (1902)

68) Glasstone u. Hickling, loc. cit. ref. 23)

69) Ahrens, Z. Elektrochem. 3, 99 (1896)

III) EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Erkenntnis eines Reduktionsverlaufes muss das Kathodenpotential, das entwickelte Wasserstoffvolumen, die Konzentrationen von Edukten und Produkten und der Strom genau messbar sein.

Selbstverständlich müssen auch Rührung, Elektrolyteigenschaften, Temperatur und Druck u.s.w. kontrolliert werden.

Im vorliegenden Kapitel werden wir uns daher mit diesen Fragen auseinandersetzen.

1. DARSTELLUNG VON REINEM CYANAMID.

Um den Reaktionsverlauf durch Verunreinigungen nicht zu beeinflussen, war es notwendig, sehr reines Cyanamid in kristallisierter Form anzuwenden. Die z.T. in früheren Versuchen* angewendeten wässrigen Cyanamidlösungen konnten diese Bedingungen nicht erfüllen. Nach umfangreicher Prüfung der im theoretischen Teil erwähnten Verfahren wurde eine Methode der Inorganic Synthesis⁷⁰⁾ gewählt und zur Verbesserung des Produktes teilweise abgeändert.

Die Methode beruht wie die meisten anderen auf einer Extraktion von Kalkstickstoff mit Wasser, aber unter kontrollierten Bedingungen. Die Calciumcyanamidlösung wird darauf mit 10%iger Schwefelsäure auf pH 5 neutralisiert. Nach dem Filtrieren muss die ziemlich grosse Lösungsmenge am Vakuum eingengt werden

* Diplom-Arbeiten E.T.H., physik.chem.Inst. (S.S. 1950)

70) L.F. Audrieth, Inorganic Synthesis, Vol.III, 39 (New York 1950)

bis zur Kristallisation.

Hier wurde die Methode abgeändert, da es sich erwies, dass das Produkt in dieser letzten Phase "verköcht" wird, d.h. am Schluss hauptsächlich ein Gemisch von Dicyandiamid und Harnstoff vorlag.

Aus diesem Grunde wurde die Lösung, welche nun ca. 20-25 % Cyanamid enthielt, entweder im Kutscher-Stäudel'schen Extraktionsapparat oder direkt im Scheidetrichter mit Aether aufgenommen. Bei letzterem Verfahren müssen sehr grosse Mengen Aether angewendet werden, da sich Cyanamid in der wässrigen Phase merklich besser löst. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Aetherextrakt auf 100 ccm eingedampft, mit Aktiv-Kohle behandelt und hierauf mit 50 ccm absolutem Benzol versetzt. Diese Mischung engte man am Vakuum unter ständigem Schwenken weiter ein, worauf sich bald rein weisse Kristalle von Cyanamid ausschieden.

Die überschüssige Mutterlauge wurde vorsichtig abpipettiert, die Kristalle mit Benzol gewaschen, dekantiert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute aus 600 g Kalkstickstoff : 80 g Cyanamid von 96 %
Gehalt.

Diese Fraktion wurde noch zwei mal aus Aether-Benzol im Verhältnis 1:1 umkristallisiert.

Nach fünf-stündigem Trocknen am Hochvakuum bei Zimmertemperatur resultierten: 56 g Cyanamid, Smp. 44.5°C (unkorr.)

Gehalt : 99.8 %

(vergl. analytischer Teil)

Eine Probe wurde jeweilen nach Mc Elvain⁷¹⁾ mit Natrium abgeschlossen, mit Essigsäure angesäuert und mit einigen Tropfen

71) Mc Elvain, The Characterisation of Organic Compounds,
New York 1947

einer Bleiacetatlösung auf Schwefel geprüft.
Es wurde nur schwefelfreies Cyanamid verwendet.

2. ALLGEMEINE AUSFUEHRUNG DER VERSUCHE.

Für die folgenden Versuche, mit Ausnahme der polarographischen, wurde die hier wiedergegebene Messtechnik entwickelt. Diese ist für alle Versuche verbindlich, sofern nicht eine Abänderung erwähnt ist.

Die Strommessung :

Der Stromdurchgang wurde mittels eines Milliampèremeters gemessen. Für die Messung des Gesamtstromes war ein Kupfercoulometer in Serie geschaltet. Bei dauernder Nachregulierung des Stromes stimmten die Werte beider Messungen auf $\pm 2\%$ überein. Während den Gasmessungen, den Potentialbestimmungen und der pH-Kontrolle wurde der Strom auf $\pm 0.5\%$ des gewünschten Wertes einreguliert.

Die Potentialmessung :

Nach dem Einstecken der Kathode wurde kontrolliert, ob der Stromschlüssel blasenfrei mit 1 n Kaliumchloridlösung gefüllt war. Dann wurde das Ende der abgebogenen Kapillare genau auf die Kathode aufgesetzt. Der Abstand war somit immer gleich, gegeben durch die Dicke der Glaswand an der Oeff-

nung der Kapillare (vergl. Fig. 2). Das Potential der Kathode wurde gegen die 1 n Kalomelektrode gemessen. Als Messgerät diente ein Röhrenvoltmeter "Metrohm" Typ E 148 c.

Die pH - Messung :

Diese war notwendig, um den pH im Kathodenraum möglichst konstant zu halten. Es wurde 1 m Pufferlösung vorgelegt, damit die Korrektur-Intervalle etwas länger gehalten werden konnten.

Zur pH-Messung diente eine Glaselektrode "Metrohm" EA 120. Diese wurde vor der Eichung vorsichtig mit Fließpapier getrocknet und hierauf in die Eichpufferlösung getaucht.

Im Betrieb zeigte es sich, dass der gemessene pH-Wert sich bei eingeschaltetem Elektrolysestrom von 200 mA um ca. 0.7 pH gegen alkalisch verschiebt. Diese Verschiebung ist bei konstanter Stromdichte der Kathode reproduzierbar. Dennoch wurde von Zeit zu Zeit durch eine Messung im stromlosen Zustand der Zelle überprüft.

Im Verlauf der Elektrolyse wurde der Anolyt langsam alkalischer. Bei einem Anstieg des pH um 0.05 wurden aus der Säurebürette einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Der pH wurde derart immer wieder auf den ursprünglichen Wert heruntergedrückt mit einer Streuung von max. 0.1 pH.

Die Wasserstoffmessung :

Der durch die Elektrolyse freigesetzte Wasserstoff wurde in gewohnter Art in einer Gasbürette aufgefangen. Bei Messungen der totalen Wasserstoffmenge wurde er in eine Bürette

von 100 ccm geleitet. Bei Versuchen, wo hauptsächlich der Verlauf der Wasserstoffentwicklung interessierte, also bei Dauerversuchen, konnte auf eine kleine Bürette umgeschaltet werden. Dort wurde jeweils die Entwicklungszeit für 10 ccm Wasserstoff gemessen. Die erhaltenen Werte, auf Normalbedingungen reduziert, wurden in ccm Wasserstoff pro 100 Cb (Coulomb) umgerechnet und als Prozente des theoretischen Wertes angegeben :

100 % = 11.6 ccm ; bei 0°C ; 360 mm Quecksilbersäule.

Bei Elektrolysen in stark alalklischem Gebiet wurde den Gasbüretten eine kleine Waschflasche mit 0.1 n Salzsäure vorschaltet, um eventl. freigesetztes Ammoniak oder Methylamin auszuwaschen.

Die Umsatzkontrolle :

Der Reaktionsumsatz war ersichtlich aus der Aenderung der Cyanamidkonzentration, verglichen mit der Aenderung in der Blindprobe. Letztere wurde nur am Anfang und am Ende eines jeden Versuches geprüft, während die Elektrolyse substanz in Abständen von 120 Minuten (d.h. ca. 15 Strom-mÄquivalent) auf Cyanamid untersucht wurde. Zu diesem Zwecke entnahm man der Zelle je zwei mal 1 ccm Lösung, woraus das Cyanamid sehr rasch nach Ulpiani⁷²⁾ bestimmt wurde.

Methode:

1 ccm der zu prüfenden Lösung wurde in 10 ccm Wasser gegeben und hierauf mit 5 ccm einer Lösung von 10 g Silbernitrat in 190 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak (25 %ig) versetzt.

72) Ulpiani, Gaz. Chim. Ital. 38, II, 395 (1908)

Nach Zugabe weiterer 5 ccm Ammoniak (10 %ig) filtrierte man das gefällte Silbercyanamid über eine Glasfilternutsche ab und wusch mehrmals mit verdünntem Ammoniak nach. Im Filtrat wurde auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Nun löste man den Niederschlag mit 15 ccm Salpetersäure 1:1, versetzte die saure Lösung mit 2 ccm Eisenammonalaunlösung als Indikator und titrierte mit einer 0.1 n Ammonrhodanidlösung auf Rosa."

1 ccm Ammonrhodanid (0.1 n) entspr. : 2.102 mg Cyanamid.

Zur Vermeidung von Fehlern wurden jeweils zwei bis drei Proben nebeneinander entnommen und bestimmt, wobei die Streuung 0.106 mg nicht überschreiten durfte.

Der Indikator wurde wie folgt hergestellt :

Eine kaltgesättigte Ferriammonalaun-Lösung wurde mit Salpetersäure bis zur Entfärbung versetzt und so verwendet.

Ebenfalls nach dieser Methode wurde der Gehalt an Cyanamid wie folgt bestimmt :

Frisch bereitetes Cyanamid wurde eingewogen und mit reinstem Wasser zu 100 ccm gelöst. Aus dieser Lösung wurden drei mal 5 ccm mit der Mikrobürette titriert.

Verbrauch: Mittel aus drei Bestimmungen

2.18 ccm 0.1 n Ammonrhodanidlösung ($f = 1.0277$)

Berechnet : 4.725 mg

Gefunden : 4.716 mg

Fehler : 0.009 mg = 0.19 %

Die Temperatur:

Durch einen mit Leitungswasser gekühlten Wassermantel wurde die Zelltemperatur tief gehalten, damit die wässrige Lösung von Cyanamid möglichst stabil blieb. Eine absolute Temperaturkonstanz wurde nicht erreicht, doch war dies nicht wichtig, da ja die bei gleicher Temperatur aufbewahrte Blindprobe die Zersetzung verfolgen liess.

Die Versuchsvorbereitung:

Zuerst wurde die Coulometer-Kathode gewogen und eingesetzt. Nach Wahl und eventuell Formierung der gewünschten Kathode wurde die Glaselektrode mit einer Eichpufferlösung geeicht. Hierauf setzte man die Apparatur zusammen und füllte sie mit der Versuchslösung.

Letztere wurde wie folgt zubereitet:

Eine genau abgewogene Menge Cyanamid* wurde in einen Messkolben von 200 ccm gegeben und mit vorbereiteter Pufferlösung bis zur Marke angefüllt. Davon gelangten 150 ccm zur Elektrolyse, während die restlichen 50 ccm als Blindprobe in den die Zelle umgebenden Thermostaten eingestellt wurden. Zur Kontrolle wurde die Konzentration an Cyanamid titrimetrisch bestimmt (s. unten) und die gefundenen Werte, sofern

*Anmerkung:

Das Abwägen des Cyanamids hat infolge seiner Eigenschaft, stark hygroskopisch zu sein, äusserst rasch zu erfolgen. Es ist unbedingt ein dicht verschliessendes Wägegglas zu verwenden, ansonst innerhalb der Wägezeit merkliche Gewichtserhöhungen auftreten, welche zu unkontrollierbaren Fehlern führen.

sie nicht mehr als $\pm 1\%$ von der Einwage abweichen, als Anfangskonzentration des Versuchs aufgezeichnet.

Nach diesen Bestimmungen prüfte man durch Verstellen des Niveaufäßes an der Gasbürette die Zelle auf Dichtigkeit bei Ueber- und Unterdruck.

Zuletzt wurde die Tourenzahl des Rührers gemessen.

Nach diesen Manipulationen war man zum Versuch bereit und konnte den Elektrolysierstrom einschalten.

3. VERSUCHE AN DER QUECKSILBERKATHODE.

In verschiedenen Diplomarbeiten * an diesem Institut wurde versucht, das Cyanamid polarographisch zu reduzieren, ohne dass es gelungen ist, eine Cyanamidstufe zu finden. Diese Angaben wurden durch eigene Versuche überprüft.

a) Polarographische Versuche.

Die Untersuchungen erstreckten sich von pH 2 bis pH 11. Die Kurven, welche unten wiedergegeben sind, haben folgende Daten :

(1) saures Gebiet :

Elektrolyt : 0.5 m Cyanamid in 0.1 n Kaliumchloridlösung
 pH : 2.05 Salzsäure
 Kurve (1) : nur Leitelektrolyt
 Kurve (2) : mit Depolarisator
 Empfindlichkeit : 1/20
 Tropfzeit : 2.5 sec.
 Galvanometerkonst.: $2.55 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Amp}}{\text{mm}}$

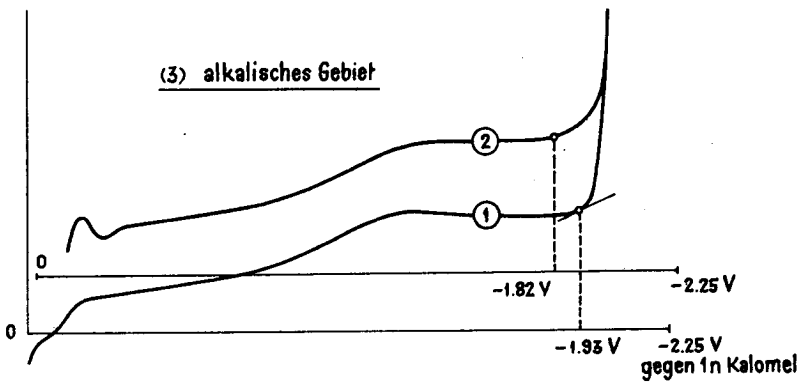
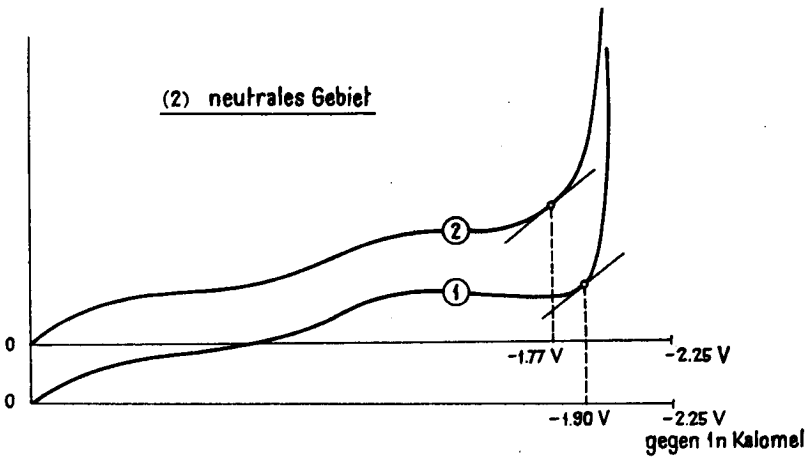
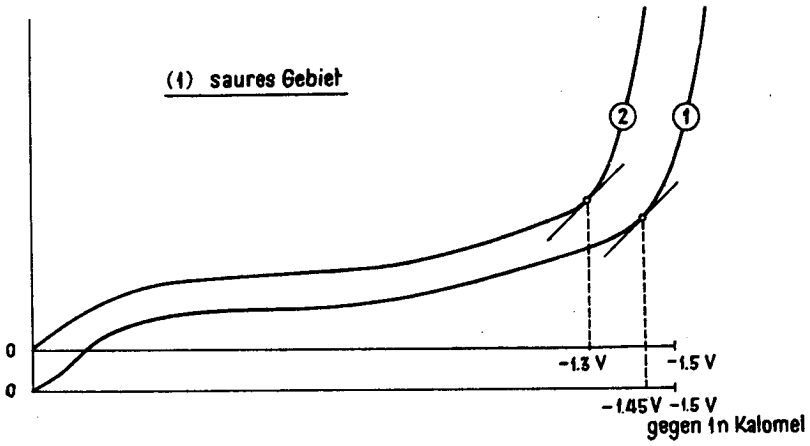
(2) neutrales Gebiet :

pH : 6.05 Kaliumhydroxyd
 allg. Bedingungen : wie unter (1)

(3) alkalisches Gebiet :

pH : 11.0 Kaliumhydroxyd
 allg. Bedingungen : wie unter (1)

* Diplomarbeiten E.T.H., physik. chem. Inst. (S.S. 1950)



Resultate :

In keinem der drei Bereiche wird eine Stufe gefunden. Das Abscheidungspotential von Wasserstoff wird durch Zugabe von Cyanamid zum Leitelektrolyten nach positiveren Werten verschoben und zwar :

bei pH 2.05 von - 1.45 V auf - 1.30 V (Differenz : 0.15 V)

bei pH 6.05 von - 1.90 V auf - 1.77 V (Differenz : 0.13 V)

bei pH 11.0 von - 1.93 V auf - 1.82 V (Differenz : 0.11 V)

Dieser Einfluss auf die Ueberspannung deutet entweder eine schwache Reduktion an, oder aber Cyanamid hat ähnlich katalytische Wirkung auf die Wasserstoffabscheidung wie z.B. Chinin und andere Alkaloide der Chinolingruppe.⁷³⁾

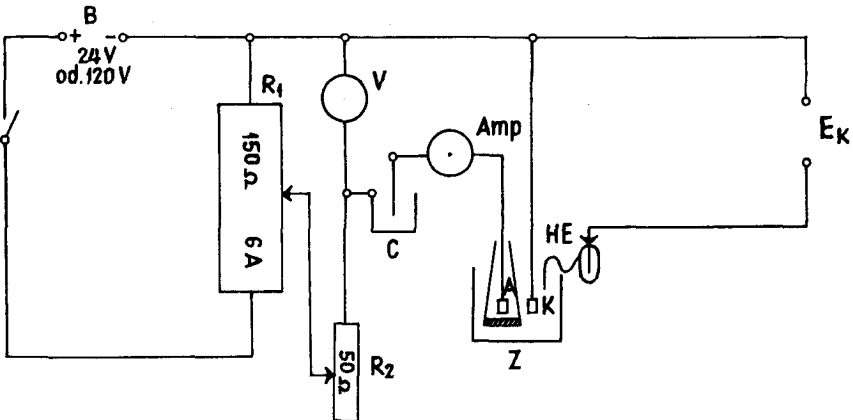
73) J. Heyrovsky, Polarographie (Wien 1941)

b) Makroskopische Versuche an
Quecksilber.

Das Fehlen einer Stufe in den Polarogrammen beweist nicht, dass keine Reduktion stattfindet. Wenn diese nämlich erst im Potentialgebiet der Wasserstoffabscheidung einsetzt, überlagert sie sich der Wasserstoffstufe und wird dadurch unsichtbar.

Aus diesem Grunde war es notwendig, einen eventuellen Stoffumsatz nachzuweisen, was nur in einem makroskopischen Versuch stattfinden kann.

Die Schaltung des Elektrolysierstromes ist aus dem Schema ersichtlich :



Legende :

A	Anode (mit Diaphragma)	Z	Elektrolysezelle
K	Kathode	HE	Bezugselektrode
B	Hausbatterie	V	Voltmeter
R ₁	Regulierwiderstand als Potentiometer	E _K	Potentialmessung
R ₂	Regulierwiderstand in Serie	Amp	Ampèremeter
C	Kupfer-Coulometer		

Die Elektrolysierzelle (Fig. 1) wurde ganz aus Polystyrol hergestellt. Der Verschluss war schraubbar und mit den nötigen Dichtungen versehen. Um die notwendigen Sonden einführen zu können, war im Verschluss eine 3 mm dicke Gummischeibe mittels eines schraubbaren Pressringes angebracht. Diese Dichtungsplatte war mit passenden Bohrungen versehen:

Der in Fig. 1 ersichtliche Anodenraum mit Fritte war als Rührer ausgebildet. Die Anode selbst war starr und durch das Rührrohr hinabgeführt. Der Rührer endete in einem Quecksilberschluss, während die Anode direkt nach aussen mündete.

Um den Ueberblick in der Skizze nicht zu gefährden, wurde die eingebaute Glaselektrode Metrohm nicht eingezeichnet. Die mit Mikrometerschraube ausgestattete Oberflächensonde erlaubte die Messung allfälliger Elektrolytwanderungen durch Endomose.

Weitere Einzelheiten sind aus Fig. 1 ersichtlich.

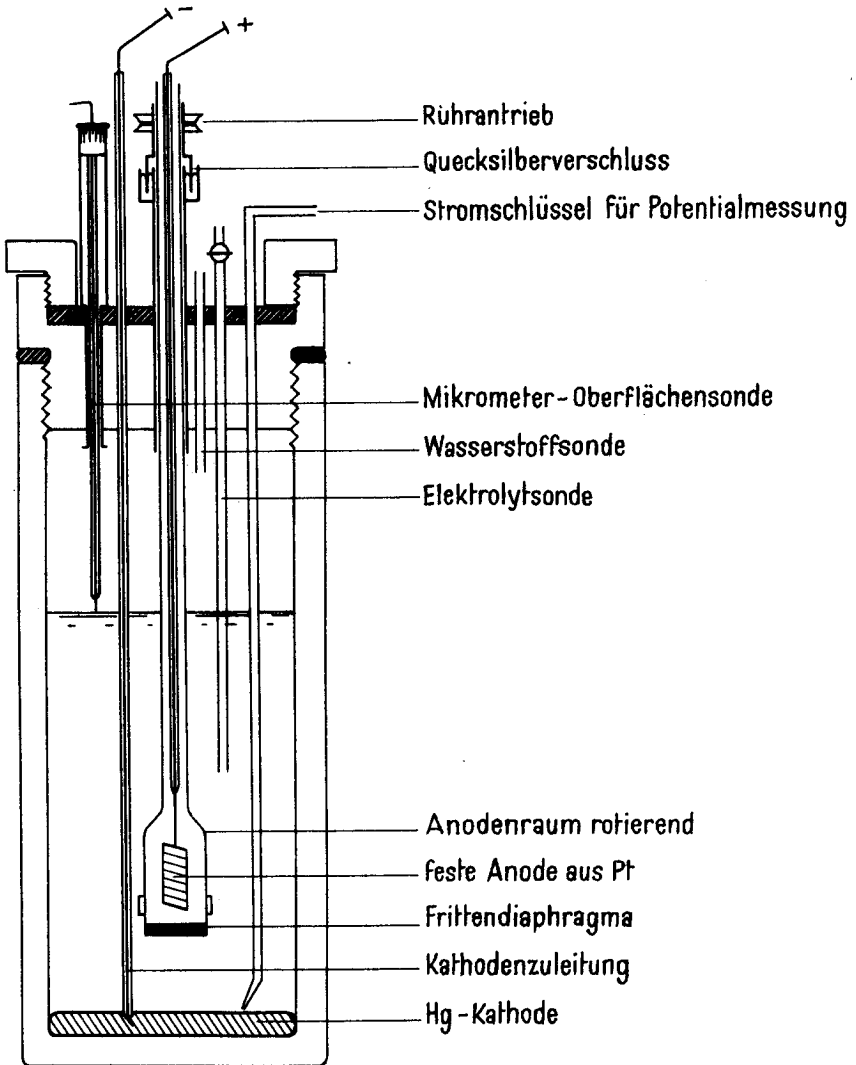


Fig. 1

Ausführung :

Vor Ausführung der Versuche wurde die Zelle auf Dichtigkeit geprüft. Zu diesem Zwecke wurde eine 0.2 n Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet. Der gemessene Wasserstoff wurde auf Normalbedingungen reduziert und mit dem Coulometer verglichen.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
Strommenge (Cb)	253	438	545
Kathodenfläche (cm ²)	17.35	17.35	17.35
Stromdichte (mA/cm ²)	5.74	7.43	9.58
Wasserstoff gefunden (ccm)	29.68	50.40	63.19
Wasserstoff berechnet (ccm)	29.80	50.80	63.27
Wasserstoff fehlend (ccm)	0.12	0.40	0.08
Wasserstoff fehlend (%)	0.40	0.80	0.13

Fehler-Mittel aus drei Versuchen : - 0.44 %

Die Elektrolysen wurden wie die vorangegangenen polarographischen Versuche sauer bis alkalisch durchgeführt.

In erster Linie war festzustellen, ob ein Stoffumsatz stattfand.

Vollständiger Versuch bei pH 1:

(Versuch No. 16)

Kathode	: Quecksilber	Elektrolyt	: 2%ige H ₂ SO ₄
Fläche	: 17.35 cm ²		
Strom	: 200 mA	Cyanamidkonz.	150 ccm
Stromdichte	: 11.6 mA/cm ²	tration	: 11.3 mg/ccm
Potential	: - 1.76 V	pH	: 1.1
(gegen 1 n Kalomelektrode)		Zellentemperatur	: 10 ^o ± 0.2 ^o C
		Rührung	: 620 T/Min ± 2

Zeit Min.	Wasserstoffentwicklung		Cyanamidkonz. mg/ccm		pH	Säurezu- gabe ccm	Probe- entnahme ccm
	ccm/100 Cb	%	Versuch	Blind- probe			
0	--	--	11.30	11.30	1.1		
15	10.90	94.0	--	--	1.1		
30	11.20	96.5	--	--	1.14	0.02	
45	11.10	95.9	--	--	1.1		
60	11.25	97.0	--	--	1.13	0.02	
75	11.14	96.0	--	--	1.11		
90	11.40	98.4	--	--	1.16	0.04	
120	11.28	97.3	--	--	1.1		
150	--	--	11.25	11.28			2
laufen lassen über Nacht ohne pH-Kontrolle							
1050	11.32	97.6	--	--	2.7	1.4	
1070	11.20	96.5	7.15	7.20			2
1100	-----		-----			Unterbruch	

Strombilanz : 13200 Cb
12750 Cb als Wasserstoff gefunden
 fehlend : 450 Cb = 4.66 mAequivalent

Stoffbilanz : Anfang 150 x 11.3 = 1695 mg
 durch Proben entfernt :
 2 x 11.25
 2 x 7.15

	<u>36.8 mg</u>
	<u>1658.2 mg</u>
am Schluss gefunden 147.5 x 7.15	<u>1054.6 mg</u>
Zerfall 35.5 % lt. Blindprobe	<u>603.6 mg</u>
	<u>601.0 mg</u>
reduziert	<u>2.6 mg</u> ≈ 0.06 mMol

keine Reduktion!

Versuche bei pH 4 :

Zusammenstellung der Resultate von Versuch No. 24, 25 und 26 bei Variation von Stromdichte und Konzentration des Depolarisators.

Für sämtliche Versuche :

Katholyt : 150 ccm 1 n Ammonsulfat, eingestellt auf pH 4, mit Cyanamid (s.Tabelle).
 Kathode : Quecksilber
 Fläche : 17.35 cm²
 Potential : s. Tabelle
 Zelltemperatur : 10° ± 0.5°C
 Rührung : 618 ± 2 T/Min.

Versuch No.	24	25	26
Elektrolysendauer (Min.)	54	475	420
Strommenge (Cb)	284.2	4218	5080
Stromdichte (mA/cm ²)	5.1	8.6	11.6
Potential (V)	- 1.69	- 1.78	- 1.92
pH	3.9	3.8	4.2
c _A (mg/ccm)	4.28	9.62	10.28
c _E (mg/ccm)	4.25	9.59	10.22
Δ c _V (mg/ccm)	0.03	0.03	0.06
Δ c _{Bl} (mg/ccm)	0.03	0.02	0.04
Umsatz	0	~ 0	~ 0

Legende : c_a : Anfangskonzentration an Cyanamid
 c_E : Endkonzentration an Cyanamid
 Δ c_V : Konzentrationsänderung im Versuch
 Δ c_{Bl} : Konzentrationsänderung in der Blindprobe

Versuch bei pH 9.2 :

(Versuch No. 31)

Kathode : Quecksilber
 Fläche : 19.8 cm²
 Strom : 200 mA
 Stromdichte : 10 mA/cm²
 Potential : -2.08 V (gegen 1 n Kalomelelektrode)
 Elektrolyt : 150 ccm 1 m prim. Kaliumphosphat + Natronlauge
 Cyanamidkonzentration : 4.8 mg/ccm
 pH : 9.2
 Rührung : 608 \pm 2 T/Min.
 Zelltemperatur : 10 \pm 1°C
 Versuchsdauer mit Strom : 180 Min.; ohne Strom : 55 Min.

Strombilanz :

lt. Coulometer 2140 Cb = 22.4 mAeq.
 gefunden als Wasserstoff 228 ccm = 20.5 mAeq.
 Fehlend 2.1 mAeq.

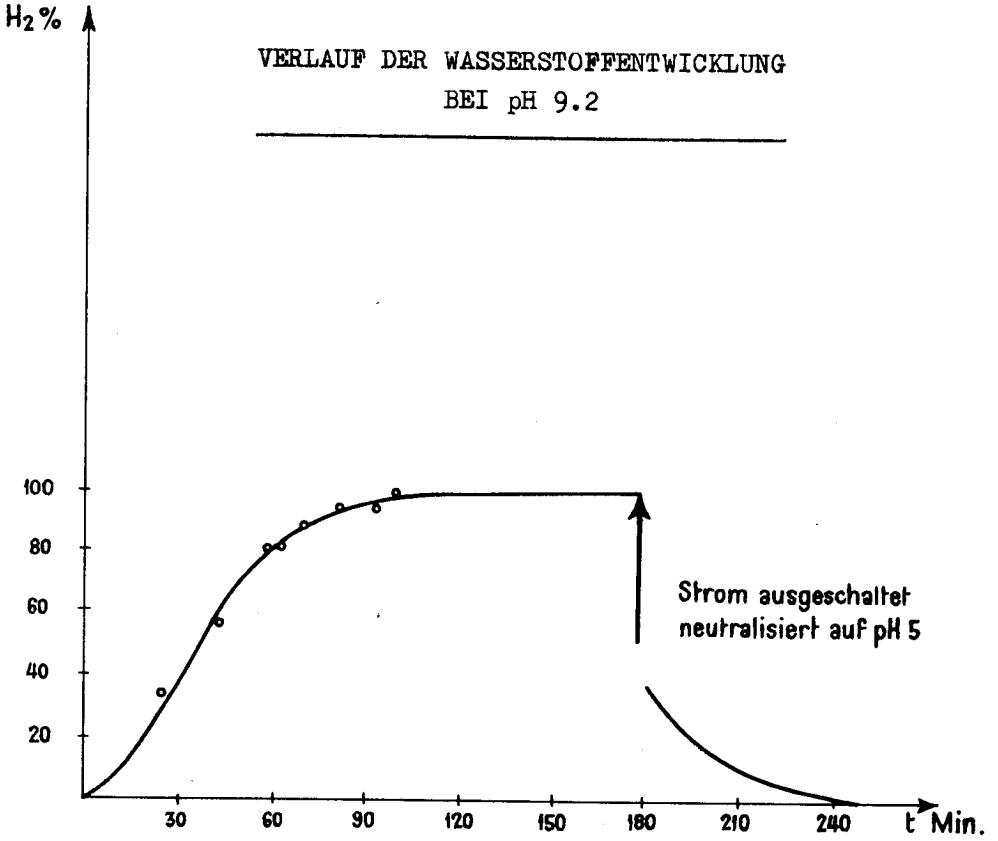
Anmerkung :

Infolge der Alkalität bildete sich Amalgam. Dieses musste vor der Aufstellung der Strombilanz durch Neutralisieren zerstört werden. Der Verlauf der Wasserstoffentwicklung ist aus nachstehender Kurve ersichtlich.

Stoffbilanz :

Cyanamid vorgelegt 720 mg
 gefunden am Schluss 668 mg
 Fehlend 52 mg
 durch Proben entfernt 18.1 mg
 Zerfall lt. Blindprobe (4.4 % von 720 mg) 31.7 mg
 49.8 mg 52.0 mg
 - 49.8 mg
 Umsatz 2.2 mg

* Beim Versetzen mit 2 n Natronlauge konnte der Geruch von Ammoniak und Amin festgestellt werden.



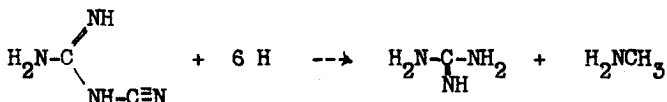
Resultate an der makroskopischen Quecksilber-Kathode :

An der makroskopischen Quecksilber-Kathode hat, bezogen auf die Anfangskonzentration von Cyanamid, kein Umsatz stattgefunden. Die dennoch auftretende Stromdifferenz lässt sich möglicherweise wie folgt erklären :

Dicyandiamid konnte von Sugino⁷⁴⁾ an Quecksilber- und Bleielektroden in saurer Lösung zu Guanidin und Methylamin reduziert werden.

Das Verhältnis :

Stromverbrauch (Äquivalent) : Dicyandiamid (Mol) ist 6 : 1 .



Wenn man bei Versuch No.31 (vergl.S. 31), bei welchem das Auftreten von Methylamin qualitativ festgestellt wurde, die Menge des zerfallenen Cyanamids mit der Stromdifferenz vergleicht, bekommt man ein ähnliches Verhältnis :

Zerfallenes Cyanamid	: 31.7 mg
berechnet auf Dicyandiamid	: 0.37 mMol
Stromdifferenz (aus Wasserstoff-Messung)	: 2.1 mAeq.
Stromdifferenz (mAeq.) : Dicyandiamid	= 5.7 : 1

Somit ist es wahrscheinlich, dass das Cyanamid bei pH 9.2 zu 4.4 % dimerisierte, worauf das gebildete Dimere nach obigem Schema reduziert werden konnte.

74) Kitiro Sugino, J. chem. Soc. Jap. 60, 111 (1939)

4. VERSUCHE AN DER KUPFERKATHODE .

Da es aus der Literatur bekannt war¹⁾, dass sich Cyanamid an katalytisch wirksamen Kathoden reduzieren lässt, ging man dazu über, den Reduktionsverlauf an Kupfer und Nickel zu überprüfen.

Zu diesem Zwecke wurden an diesem Institut Vorversuche ausgeführt, wobei eine vereinfachte Apparatur verwendet wurde. Die Zelltemperatur und der pH wurden nicht konstant gehalten, sodass die nachfolgenden Resultate nur als oberflächliche Orientierung gewertet werden können.

Versuch * :

Kathode	: schwammiges Kupfer
Kathodenfläche	: 66 cm ²
Strom	: 4 Amp.
Stromdichte	: 60.5 mA/cm ²
Potential	: 1100 mV (gegen 1 n Kalomel)
Katholyt	: 150 ccm mit :
	17.4 mg/ccm Cyanamid
	34.0 mg/ccm Ammonsulfat
	4.5 mg/ccm 10 %ige Schwefelsäure
	9.9 mg/ccm ges.Kupfersulfatlösung
pH	: 1.6 - 10 ansteigend
Zelltemperatur	: 24° - 37°C ansteigend
Rührung	: keine

1) Dr. G. Trümpler, Schweiz. Pat. 119 222 (1927)

* Diplomarbeit E.T.H., phys. chem. Inst. (S.S. 1950)

Strommenge	:	40800 Cb = 423 mAeq.
Wasserstoff gefunden reduziert	:	3387 ccm = <u>302 mAeq.</u>
Für Reduktion u. Kupferabscheidung	:	121 mAeq.
		<u><u>= 28.6 %</u></u>

Cyanamid (Anfang)	150 ccm	17.4 mg/ccm	2610 mg
Cyanamid (Ende)	117 ccm	3.95mg/ccm	<u>460 mg</u>
Cyanamid-Abnahme			2150 mg
durch Proben entfernt			<u>370 mg</u>
Änderung durch Reduktion und Zerfall			1780 mg = <u>42.5 mMol</u>

Stromdifferenz (mAeq.) : Stoffumsatz (mMol) = 2.85 : 1
 =====

Aus obigen Versuchsergebnissen ist ersichtlich, dass ein Stoffumsatz stattfindet.

Für die anschliessenden eigenen Messungen wurde die allgemeine Ausführung von den Versuchen an der Quecksilberkathode übernommen. Die dort verwendete Polystyrol-Zelle, welche infolge ihres kleinen Querschnittes sehr dünne Sonden notwendig machte, war schwierig zu manipulieren und wurde durch eine neue Konstruktion aus Glas ersetzt (Fig.2).

Die hauptsächlichsten Abänderungen bestanden darin, dass das Katholytgefäss mit dem oberen Teil der Zelle durch einen Schliff verbunden war; dass der Rührer mit Quecksilberverschluss durch einen Schlifführer ersetzt wurde und dass die Kathode durch Steckanschluss auswechselbar gestaltet wurde.

Durch Vergrösserung des Zellendurchmessers gewann man den nötigen Platz für die aus Fig.2 ersichtlichen Einbauten.

Die Konstruktion der in Kunstharz (Araldit, CIBA) eingegossenen Kathode geht aus Fig.3 hervor.

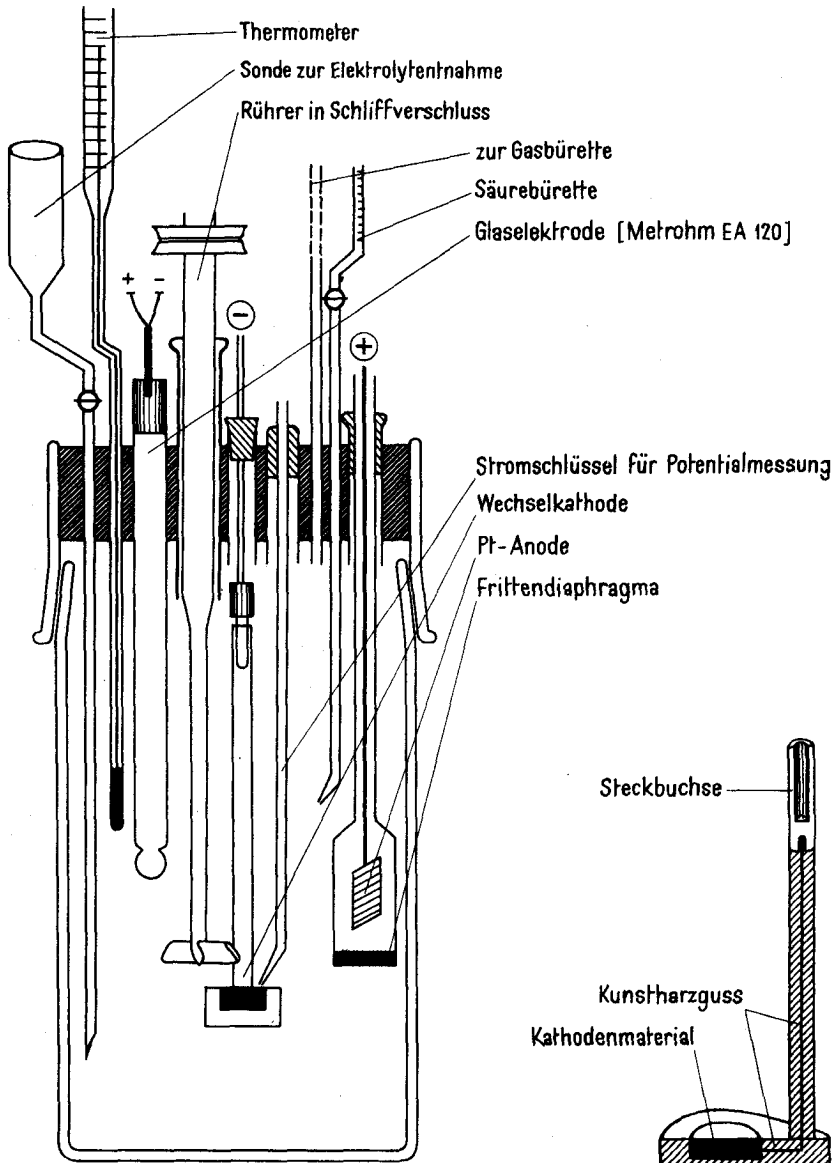


Fig. 2

Fig. 3

Eigene Versuche an poliertem Kupfer :bei pH 6.5

Elektrolyt : 150 ccm 1 m Phosphatpuffer ein-
 gestellt mit konz. Schwefelsäure
 Zelltemperatur : $11^{\circ} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$
 Rührung : 608 ± 2 T/Min.

Mittelwerte aus Versuch No.	14/15	16/17	18/19
Strom (mA)	75	150	300
Stromdichte (mA/cm ²)	7.9	15.8	31.6
Potential (V, gegen 1 n Kalomel)	-1.38	-1.48	-1.53
Cyanamid (Anfangskonz. mg/ccm)	9.32	10.20	10.60
H ₂ -Entwicklung (in % d.Ges.Stromes)	86.2	88.0	89.5
Cyanamidumsatz (mMol/mAeq.Strom)	0.033	0.031	0.028
Strom fehlend (%)	13.8	12.0	10.5

bei pH 8.0

(vollständiger Versuch No. 25)

Kathode : Kupfer poliert
 Kathodenfläche : 9.5 cm^2
 Strom : 180 mA
 Stromdichte : 19 mA/cm^2
 Potential : -1.52 V (gegen 1 n Kalomel)
 Elektrolyt : 1 m Phosphat, 125 ccm
 Cyanamid : 9.3 mg/ccm
 pH : 8.0 mit Ammoniumhydroxyd
 Zelltemperatur : $11^{\circ} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$
 Rührung : 612 ± 3 T/Min.

Zeit (Min.)	Wasserstoff- entwicklung gemessen (ccm)	Elektrolytkontrolle				Säure- zugabe H ₂ SO konz. ccm	Probe- ent- nahme ccm
		Versuch		Blindprobe			
		Cyanamid mg/ccm	pH	Cyanamid mg/ccm	pH		
0		9.3	8.0	9.3	8.0		
27		9.15	8.3			0.05	2
45			8.1		8.0	0.02	
50	74						
58			8.23	9.3		0.05	
70			8.17		8.0	0.02	
87		8.97	8.0				2
105	78.6		8.1			0.02	
147		8.88	8.0				2
165	80.6		8.3			0.05	
181							
207		8.78	8.1				
208	69.2			9.27	8.0		2

302.4 = 290.5 ccm (0°C, 360 mm Hg)

Stoffbilanz: Cyanamid (Anfang) : 1163 mg
 Cyanamid (Ende) : 1028 mg
 135 mg

Durch Proben entfernt : 72 mg
 Zerfall 0.33 % v. 1163 mg : 4 mg
 76 mg

Reduziert : 59 mg = 1.4 mMol

Strom für Reduktion : 11 % v. 2503 Cb = 275 Cb = 2.9 mAeq.

Stromdifferenz (mAeq.) : Stoffumsatz (mMol) = 2.07 : 1
 =====

Versuche an Kupferschwamm :

Um eine mögliche Aenderung der Reduktionswirkung durch schwammiges Verkupfern der Kathode feststellen zu können, wurden Versuche bei konstantem pH und konstanter Stromdichte ausgeführt. Davon sind die Messungen No. 26, 28 und 30 herausgegriffen :

Elektrolyt : 1 m Phosphat, 150 ccm
 Zelltemperatur : $11^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$
 Rührung : 608 ± 4 T/Min.
 pH : 8.0 mit Ammoniumhydroxyd

Versuch No.	26	30
Strom (mA)	250	250
Stromdichte (mA/cm ²)	51	51
Potential (V, gegen 1 n Kalomel)	- 1.64	- 1.66
Cyanamid (Anfangskonz. mg/ccm)	13.3	12.95
H ₂ -Entwicklung (% d.Ges.Stromes)	81.0	79.5
Cyanamidumsatz (mMol/mAeq.Strom)	0.037	0.034
Stromdifferenz (%)	19.0	20.5

Vollständiger Versuch No. 28 :

Kathode : Kupferschwamm pH : 8.0 mit NH OH
 Kathodenfläche: 4.9 cm² Cyanamid : 7.96 mg/ccm⁴
 Strom : 250 mA Zellentemperatur : 12^o ± 0.5^oC
 Stromdichte : 51 mA/cm² Rührung : 608 ± 2 T/Min.
 Elektrolyt : 1 m Phosphat, 150 ccm

Zeit Min.	Pot. (mV) gegen ln Kalomel	H ₂ -Entwicklung		Elektrolytkontrolle				Säure- zugabe H ₂ SO ₄ konz. ccm	Probe- ent- nahme ccm
		ccm/100 Cb	%	Versuch		Bld'probe			
				H ₂ NCN mg /ccm	pH	H ₂ NCN mg /ccm	pH		
0				7.15	7.96	7.15	7.96		2
5	1668	10.35	89.5						
50	1607	8.92	77.0		10.5			0.4	
75					8.0				
100		8.70	75.8						
110	1592				8.2			0.05	
115				6.65	8.1			0.05	2
140	1575	8.70	75.8						
155				6.27	8.35			0.05	2
192	1582	9.09	78.0						
205	1580				8.38			0.05	
211	1575	9.35	81.0						
225				5.87	8.2			0.05	2
241	1563								
253		8.70	75.8						
265					8.06				
271	1561	8.51	73.5						
285					8.4			0.05	
305	1555	8.70	75.8						
337					8.47			0.07	
350				5.71		6.75	7.96		2

Strombilanz :

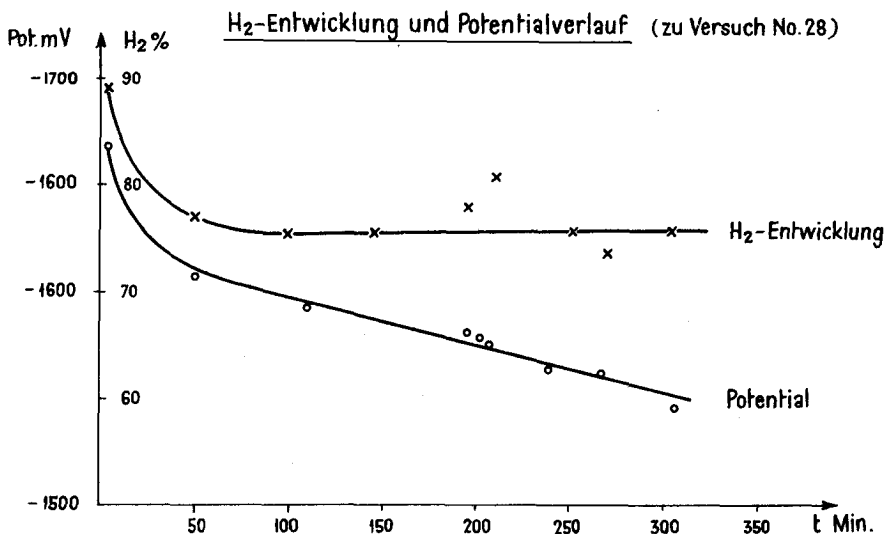
lt. Coulometer 5720 Cb = 59.2 mAeq.
 davon für Reduktion im
 Mittel 22 % = 13.0 mAeq.
 (berechnet aus H₂)

Stoffbilanz :

Cyanamid (Anfang) : 1072 mg
 Cyanamid (Ende) : 809 mg
 263 mg
 durch Proben entfernt : 63.2 mg
 Zerfall lt. Blindprobe 5.6 % : 60.0 mg
 123.2 mg 123.2 mg
 Cyanamid reduziert : 139.8 mg = 3.3 mMol

Cyanamid-Umsatz : 0.056 mMol / mAeq. Strom

Stromdifferenz : Stoffumsatz = 3.9 : 1



Versuch 29 : erhöhte Stromdichte

gleiche Bedingungen wie vorhergehender Versuch,

jedoch Stromdichte : 80 mA/cm^2 Potential : -1.69 V (gegen 1 n Kalomel)Strombilanz:

lt. Coulometer 9960 Cb = 103 mAeq.

fehlend 9.6 % = 9.85 mAeq.Stoffbilanz:

Cyanamid (Anfang) 1125 mg

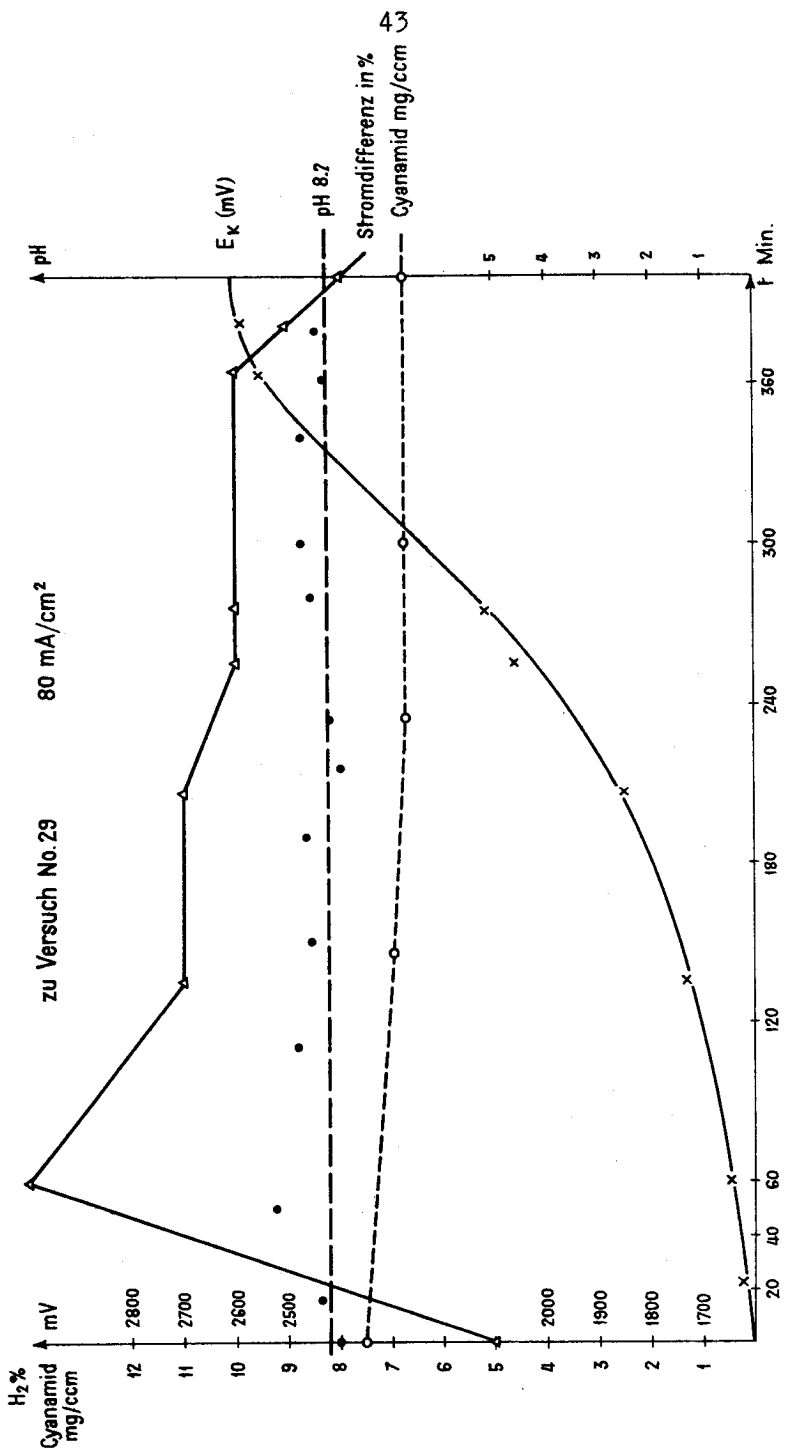
Cyanamid (Ende) 910 mg

215 mg

durch Proben entfernt : 79.4 mg

Zerfall lt. Blindprobe 4.8 % : 53.0 mg132.4 mg 132.4 mgCyanamid reduziert : 82.6 mg = 1.95 mMolUmsatz : 0.019 mMol / mAeq. Strom

(vergl. graphische Darstellung)



Resultate :

1. Sowohl an poliertem wie auch an schwammigem Kupfer findet ein Reduktionsumsatz statt.
2. Der zur Reduktion verbrauchte Strom beträgt bei einer Stromdichte von 50 mA/cm^2
für Kupfer poliert ca.: 10 % } berechnet aus dem ent-
für Kupfer-Schwamm : 20 % } wickelten Wasserstoff.
3. Mit steigender Stromdichte wird der Stromaufwand zu Gunsten der Wasserstoffentwicklung verschoben. Die Reduktionsumsätze sinken.

5. VERSUCHE AN DER NICKELKATHODE.

Für diese Versuche wurde die bisher gebrauchte Kupferkathode mit einem kompakten Nickelbelag versehen. Das Vernicklungsbad hatte folgende Zusammensetzung :

Nickelsulfat : 60 g
 Borsäure : 3 g auf 200 ccm Wasser
 Magnesiumsulfat : 5 g

Es wurde während 120 Minuten bei einer Stromdichte von 20 mA/cm² elektrolysiert. Das Bad wurde auf 45°C gehalten.

Kathodenfläche : 4.9 cm²

Schichtdicke : 5 - 6 · 10⁻² mm

Auf diese Grundsicht wurde ein Nickelschwamm aufelektrolysiert.

Nickelschwamm wurde u.a. von Pomilio⁷⁵⁾ für die elektrolytisch katalytische Reduktion von Carbonsäuren angewendet. Die Angaben über die Herstellung wirksamer Nickelschwamm-Ueberzüge waren zu ungenau, sodass in Versuchsreihen das für unsere Zwecke günstige Verfahren ermittelt werden musste.

Unter Verwendung einer 10 %igen ammoniakalischen Nickelsulfatlösung erhielt man bei einer Stromdichte von 400 mA/cm² einen mittelfeinen, gut haftenden Schwamm.

a) Vorversuche :

Die ersten Versuche zeigten sofort, dass die reduzierende Wirkung von Nickelschwamm, obschon anfänglich sehr gut, nach wenigen Coulombs schon abklang. Es war dies ein Anzeichen für eine mögliche Vergiftung des Katalysators.

75) U. Pomilio, Z. f. Elektrochemie 21, 444 (1915)

Aus diesem Grunde wurde nach dem Ansteigen der Wasserstoffentwicklung der Versuch unterbrochen, die Kathode neu formiert und dann mit dem Versuch fortgeföhren.

Dabei zeigte es sich, dass die Minima der Wasserstoff-Kurve nicht gleich waren, d.h. die Wirkung des Nickelschwammes mit der aufgetragenen Menge verbessert wurde. Es seien unten vom Nickelversuch No. 3 die Kurven des Reduktionsstromes J_r * und des Kathodenpotentials angeführt. Wie ersichtlich, ergab jede neue Kathodenformierung eine neue Ausgangslage. Diese Entdeckung führte zur Frage, ob die Schwammkathode überhaupt reproduzierbar sei. Es wurde daher eine weitere Versuchsreihe angesetzt welche den Zusammenhang zwischen Kathodenbeschaffenheit und Reduktionsmaxima aufklären sollte.

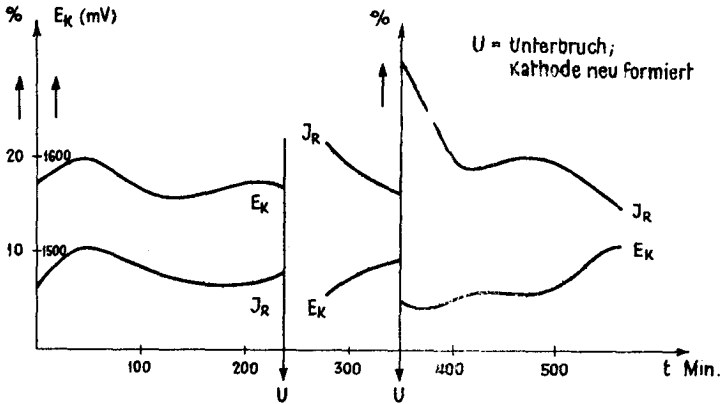
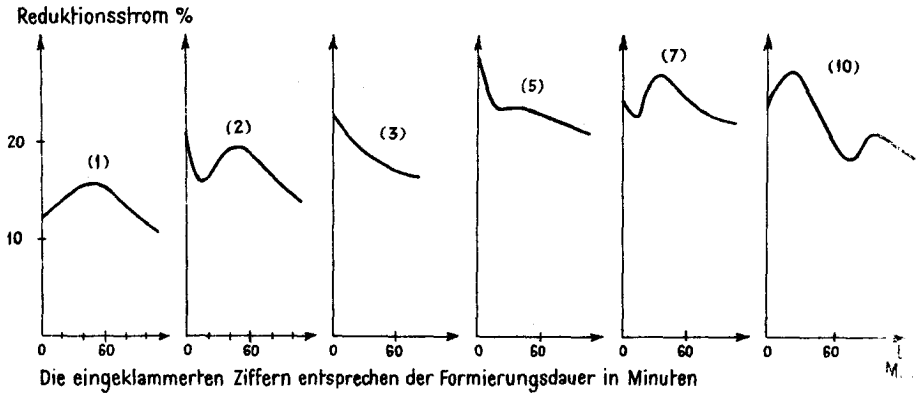
b) Formierung der Kathode :

Zu diesem Zwecke wurde in der beschriebenen Nickelammoniumsulfatlösung bei 400 mA/cm^2 während 1, 2, 3, 5, 7 und 10 Minuten Schwamm abgeschieden und hierauf die Lage und der Verlauf von Kathodenpotential und Wasserstoffentwicklung in der zuvor verwendeten Elektrolytlösung bestimmt. Während die drei ersten Versuche wesentliche Unterschiede zeigten, schien sich nach einer Abscheid-Zeit von 5 Minuten der Anfangseffekt zu stabilisieren, was aus untenstehendem Diagramm ersichtlich ist.

Die für die anschliessenden Versuche verwendeten Kathoden wurden daher zu Beginn 5 Minuten lang in einer 10 %igen Nickelammoniumsulfatlösung (ammoniakalisch) mit 400 mA/cm^2 formiert.

* Als Reduktionsstrom ist hier immer der Strom zu verstehen, welcher aus der Wasserstoffmessung als Differenz zum Gesamtstrom berechnet wird.

zu Nickelversuch No. 3:

Verlauf des Reduktionsstromes als Funktion der Formierungsdauer:

c) Verlauf des Reduktionsstromes in Abhängigkeit vom pH :

Bei der nun folgenden Versuchsserie wurde die Abhängigkeit des für Reduktion verbrauchten Stromes vom pH der Elektrolytlösung studiert.

Zusammenstellung der Versuche :

Kathode : Nickelschwamm Elektrolyt : 1 m Phosphat, 150 ccm
 Strom : 200 mA Zelltemperatur : $10^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$
 Stromdichte : $40,8 \text{ mA/cm}^2$ Rührung : $625 \pm 3 \text{ T/Min.}$

Versuch No.	17	16	15	13	19	12	18
pH	2	3	4	5	6	6,8	8
Potential V (gegen 1-n Kalomel)	1.05	1.07	1.19	1.27	1.32	1.45	1.47
Cyanamid (mg/ccm)	7.45	7.24	7.44	7.26	7.61	7.07	7.44
Umsatz (mMol/mAeq. Strom)	0.080	0.085	0.076	0.070	0.061	---	0.042
Reduktionsstrom J_R (%)	14	20.5	18.5	16.5	14.5	12.5	11.5
J_R (mAeq.) / 1 mMol Umsatz	(1.15)	2.07	2.02	1.84	1.78	2.48	(5.45)

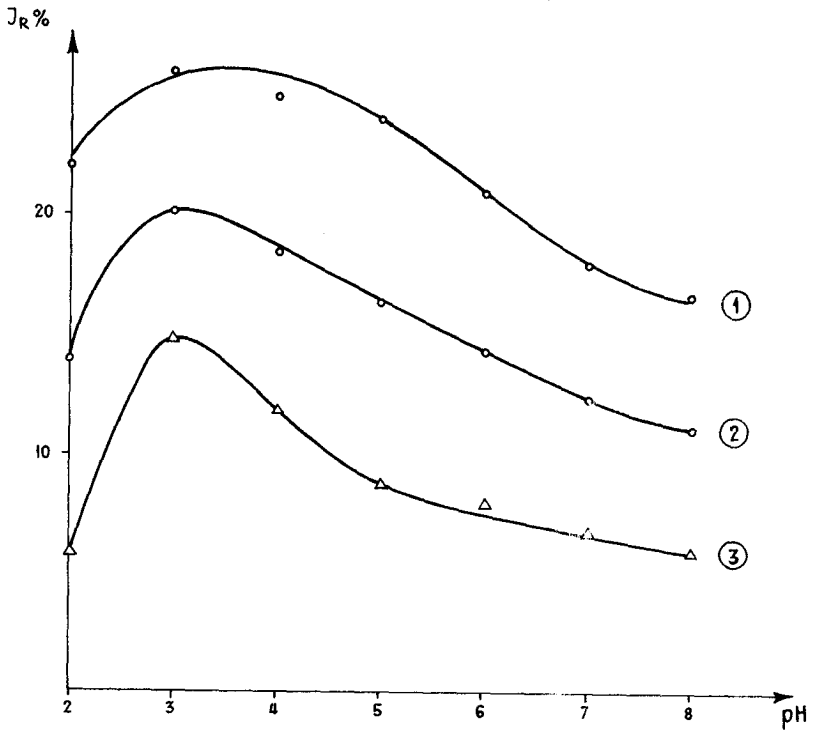
Für die graphische Darstellung wurden 3 Kurven gezeichnet, siehe nachfolgende Seite.

Kurve (1) : Anfangswert des Reduktionsstromes in % des Gesamtstromes.

Kurve (2) : Mittelwert.

Kurve (3) : Endwert nach Vergiftungseinfluss.

Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass der Reduktionsstrom gegen das saure Gebiet wächst und bei pH 3 ein Maximum hat. Die Umsätze verhalten sich gleich. Die Vergiftung setzt den Reduktionsstrom im ganzen pH-Bereich um ca. 10 % des Gesamtstromes herab.



d) Vergiftung des Nickelschwammes :

Da die Wirksamkeit des Nickelschwammes trotz kleinsten Stoffumsätzen rasch nachliess, drängte sich die Vermutung auf, dass das in der Lösung befindliche Cyanamid selbst das Katalysatormaterial vergiftet. Aus diesem Grunde wurde folgender Versuch ausgeführt :

Die wie üblich formierte Nickelkathode wurde in eine frisch bereitete Cyanamidlösung von normaler Zusammensetzung (1 n Phosphatlösung, 7.3 mg/ccm Cyanamid, pH 7) stromlos verschieden lang eingetaucht. Darauf wurde die Anfangsphase der Wasserstoffentwicklung in einer gleichen Elektrolysenlösung durchgemessen und so die Reduktionsmaxima bestimmt.

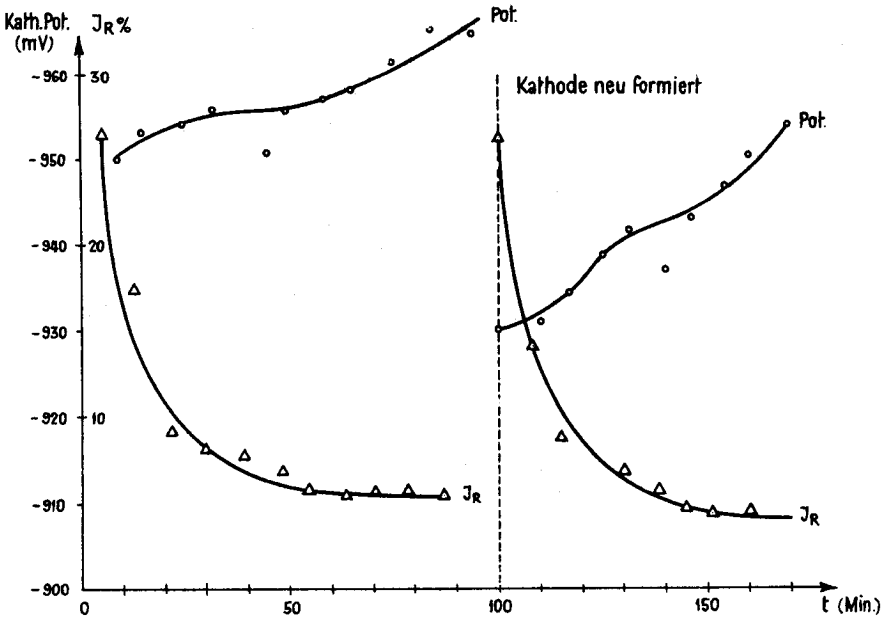
Resultate :

Eintauchzeit ohne Strom, ohne Rührung	Strom, (Min.)	Wasserstoff fehlend (% des Ges.Stromes)	
		Puffer u. Cyanamid	Puffer leer
5		32	30.5 *
10		31.5	30.8
20		28	29.5
30		25	29.0
60		20.5	30.0
120		21	28.5
180		20	29.2

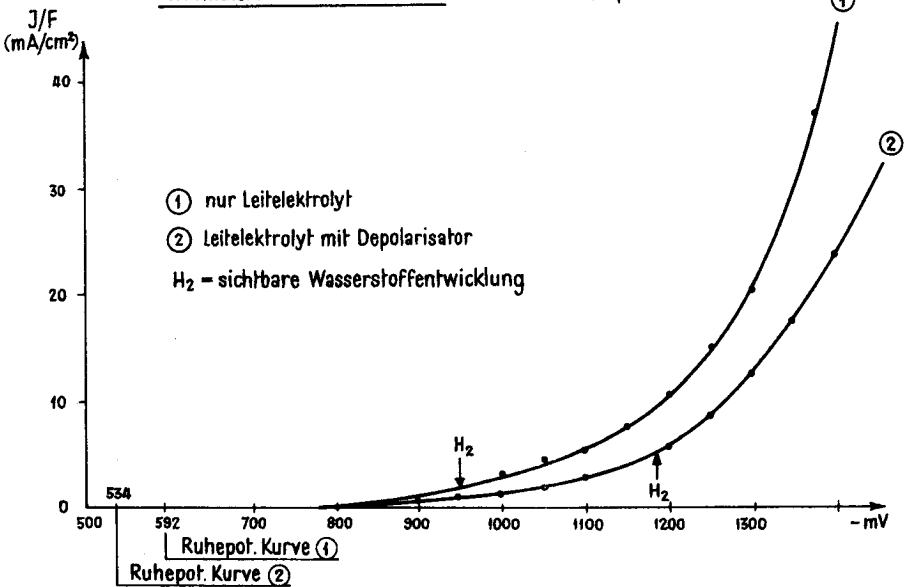
* Die Abweichungen in der Kolonne (*) sind unvermeidlich, da die Elektrode nicht scharf reproduzierbar ist.

Diese Zahlen lassen erkennen, dass Nickelschwamm auf Cyanamid empfindlich ist. Nach 60 Minuten Eintauchzeit beginnen sich die Werte zu stabilisieren.

Verlauf von Potential und Reduktionsstrom Versuch 17, pH 2



Stromdichte - Potentialkurven Versuch 23, pH 8



Resultate :

1. Cyanamid kann an der Nickelschwamm-Kathode reduziert werden.
2. Die Anfangswerte des Reduktionsstromes liegen bei 30 % des Gesamtstromes.
3. Die Werte des Reduktionsstromes und des Umsatzes sind pH-abhängig und haben ihr Maximum bei pH 3.
4. Nickelschwamm ist viel empfindlicher auf Vergiftung wie Kupfer. Die Werte des Reduktionsstromes sinken in den ersten 10 Minuten Berührung mit dem Depolarisator auf ca. 1/2 der Anfangswerte. Dabei bildet sich deutlich eine Vergiftungsüberspannung aus (vergl. graphische Darstellung).
5. Als Inhibitor wirken nicht die Produkte der Reduktion, sondern Cyanamid selbst.
6. Die Stromspannungskurve verläuft entgegengesetzt derjenigen von Quecksilber. Während dort die Ueberspannung durch den Depolarisator herabgesetzt wird, verschiebt hier die Vergiftung den Punkt der sichtbaren Wasserstoffentwicklung um rund 200 mV nach negativeren Werten, obwohl das Ruhepotential um 60 mV positiver liegt als das des reinen Leitelektrolyten.

6. ANALYTISCHER TEIL.

Im Verlauf der Messungen zeigte es sich, dass man zur Beurteilung des Reaktionsverlaufes nicht allein auf die berechnete Verhältniszahl "Strom : Stoffumsatz" abstellen durfte. Durch Diffusion durch die Fritte konnten z.T. aufoxydierte Körper, z.T. gelöster Sauerstoff selbst aus dem Anodenraum in den Kathodenraum gelangen, dort reduziert werden und so die Wasserstoffbilanz stören.

Nachdem an Hand der Versuche an Kupfer und Nickel ein Stoffumsatz eindeutig festgestellt worden war, war die Ausarbeitung einer exakten Analysenmethode unumgänglich.

Die Hauptschwierigkeit lag darin, die Umsätze von der Größenordnung 10-100 mg, welche in grosser Verdünnung vorlagen, mit genügender Genauigkeit zu erfassen. Da die qualitative Prüfung keine Amine, sondern nur Ameisensäure resp. Ammonformiat neben den Edukten erkennen liess, wurde die Methode auf Bestimmung folgender Substanzen nebeneinander ausgearbeitet:

- I) Ameisensäure
- II) Cyanamid und Dicyandiamid
- III) Harnstoff

I. Ameisensäure :

Zur Bestimmung von Ameisensäure wurde die oxydimetrische und die acidimetrische Methode durch entsprechende Blindversuche geprüft. Für beide Methoden muss die Ameisensäure von den anderen Bestandteilen quantitativ getrennt werden, was am besten durch eine Wasserdampfdestillation geschieht.

Zu diesem Zwecke wurden jeweils 30-50 ccm Ameisensäurelösung (als Formiat) in einen 200 ccm Brasselkolben gefüllt und mit Phosphorsäure stark sauer gemacht.

Hierauf wurde Wasserdampf eingeleitet und destilliert, bis ca. 1000 ccm Destillat vorlagen. Beim heftigen Einleiten von Wasserdampf zeigte es sich, dass infolge Nebelbildung etwas Phosphorsäure ins Destillat überging. Dieser Umstand wäre durch Konstruktion einer passenden Destillationskolonne zu beheben, doch ist auch dann bei eventuellem Stossen des Destillationsgutes und in Anbetracht der zu bestimmenden geringen Säuremengen keine Garantie für genaue Resultate gegeben.

Aus diesem Grunde wurde die oxydimetrische Methode mit Kaliumpermanganat nach Blackadder⁷⁶⁾ vorgezogen, welche kurz beschrieben sei :

Die Analysesubstanz wird mit wenig Soda alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade erwärmt und mit einem Ueberschuss an n/10 Kaliumpermanganatlösung versetzt. Der Ueberschuss muss mindestens die doppelte Menge betragen. Darauf lässt man erkalten, kontrolliert, ob die überstehende Flüssigkeit deutlich rot gefärbt ist, ansonst der Kaliumpermanganatüberschuss zu klein war.

In diese Lösung gibt man festes Kaliumjodid, worauf mit 10 %iger Schwefelsäure angesäuert wird. Das ausgeschiedene Jod wird mit n/10 Thiosulfatlösung, am Schluss unter Verwendung von Stärkelösung, auf Entfärbung titriert.

Aus der Differenz zwischen Kaliumpermanganat und Thiosulfat errechnet man die Ameisensäure wie folgt :

76) F.P. Treadwell, Lehrbuch der anal. Chem. II, 11. Aufl., 336
(1943)

$$\underline{(\text{ccm KMnO}_4 - \text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 2.308 = \text{mg HCOOH}}$$

Zur Prüfung der Methode wurde eine Standardlösung hergestellt. Das verwendete Natriumformiat pro Anal. (Bender & Hobein) wurde auf Wassergehalt untersucht, indem 6.402 g während vier Stunden bei 135°C getrocknet wurden. Der Gewichtsverlust betrug 0.0035 g, was einem Wassergehalt von weniger als 1‰ entspricht.

Standardlösung : 2.697 g Natriumformiat gelöst auf 500 ccm Wasser, entspricht umgerechnet auf Ameisensäure 5.0 mg/ccm.

Von dieser Lösung wurden dreimal je 5 ccm vorgelegt und nach Blackadder (loc.cit) untersucht :

<u>Vorgelegte mg Ameisensäure</u>	25	25	25
<u>Vorgelegt n/10 Permanganat</u>	20	25	30
<u>Rücktitrierte ccm n/10 Thiosulfat</u>	9.2	14.1	19.15
<u>Differenz in ccm</u>	10.8	10.9	10.85
<u>Entspricht mg Ameisensäure</u>	24.9	25.1	25.0
<u>Fehler in %</u>	-0.04	+0.04	0.0

Die Fehlergrenze lag bei : $\pm \underline{\underline{0.04\%}}$

b) 20 ccm Lösung : 4.9 mg/ccm Ameisensäure = 98.0 mg
 17.2 mg/ccm Cyanamid = 340.2 mg

10 ccm dest. Wasser

20 ccm 2 n Natronlauge

2.5 ccm konz. Phosphorsäure

Fraktion	Menge in ccm	gef.Ameisensäure in mg	gef.Ameisensäure in %
1	500	96.7	98.8
2	250	1.34	1.37
	750	98.04	100.17

Fehler : + 0.17 %

Fehlerstreuung aus 6 Versuchen : \pm 0.3 %

Versuche ohne vorgängig alkalisches Verkochen lagen 0.3 bis 0.5 % zu hoch, zeigten aber eine kleinere Streuung des Fehlers mit ca. \pm 0.15 % .

Diese Resultate bewiesen, dass bei vorsichtig geleiteter Destillation ein vorgängig alkalisches Verkochen nicht unbedingt notwendig ist.

Im Falle dass Ammoniak oder eventuell Amine bestimmt werden sollen, geht jedoch dieser Arbeitsgang ohnehin der sauren Destillation voraus.

II) Bestimmung von Cyanamid und Dicyandiamid :

Es konnte die von Hene und Van Haaren⁷⁷⁾ ausgearbeitete Methode direkt angewendet werden, mit Ausnahme ihrer Harnstoffbestimmung.

Erstere soll kurz wiedergegeben werden :

Eine Analysenprobe, enthaltend ca. 30-50 mg Cyanamid, wird mit 10 %iger Natronlauge alkalisch gemacht und das Cyanamid unter Schütteln mit 10 %iger Silbernitratlösung ausgefällt. Ein Braunbleiben des Niederschlages zeigt den Endpunkt der Cyanamid- und Dicyandiamid-fällung an. Darauf wird filtriert, der Niederschlag in ca. 150 ccm Wasser verteilt, mit möglichst wenig Salpetersäure gelöst und nochmals gefällt. Dieser zweite Niederschlag wird durch ein Stickstoff-freies Filter filtriert, getrocknet und nach Kjeldahl verbrannt. Die anschließende Ammoniakbestimmung ergibt den Stickstoff von Cyanamid und Dicyandiamid zusammen.

In einer zweiten Probe wird nur mit Ammoniak alkalisch gemacht und darauf mit 10 %iger Silbernitratlösung ausgefällt. Der gelbe Niederschlag enthält nur das Cyanamid. Nach gründlichem Waschen mit Ammoniak-haltigem Wasser und darauf mit Wasser wird in gleicher Weise getrocknet und nach Kjeldahl verbrannt. Man erhält so den Stickstoff von Cyanamid.

Prüfung der Methode :

1.426 g frisch bereitetes Cyanamid wurden in einer mit Natronlauge auf pH 6 gestellten 1 m Kaliumphosphatlösung auf 200 ccm gelöst.

77) Hene und Van Haaren, Z. anorg. Chem. 31, 129 (1918)

Konz. = 7.13 mg/ccm Cyanamid = 2.38 mg/ccm Stickstoff

Nach 24 Stunden Stehenlassen bei Zimmertemperatur (19°C) wurden die Proben durch Ansäuern auf pH 4.8 - 5.2 stabilisiert und in einer Kältemischung abgeschreckt.

Die einzelnen Proben wurden bis zur Analyse im Kälteraum bei -8°C aufbewahrt.

In nachfolgender Tabelle sind die Analysenresultate zusammengestellt. Sie stellen das Mittel aus je drei Versuchen dar.

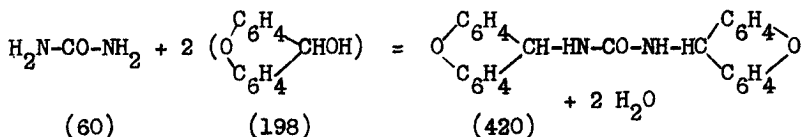
Stickstoff vorgelegt = 100 %		Bestimmung nach Methode von Hene und Van Haaren				Summe %	Nach Methode von Ulpiani	
		Stickstoff Cyanamid		Stickstoff Dicyandiamid			Stickstoff Cyanamid	
ccm Lösung	mg	mg	%	mg	%		mg	%
2	4.76	4.95	96.4	0.14	2.9	99.3	4.62	97.0
3	7.14	6.86	96.1	0.28	3.9	100.0	6.87	96.2
4	9.25	9.10	98.4	0.39	4.2	102.6	9.16	99.0
5	11.9	11.41	95.9	0.45	3.8	99.7	11.40	95.8

Die Schnellmethode nach Ulpiani *, die als Betriebskontrolle durchgeführt wird, zeigt etwas zu hohe Werte, was auch in der Literatur vermerkt ist. Dies stört jedoch in der angewendeten Weise absolut nicht.

* loc. cit. ref. 72)

III) Die Harnstoffbestimmung :

Da in meinen Versuchen der Harnstoff als Hydrolysenprodukt des Cyanamids in nur sehr kleinen Mengen vorliegt, wurde eine von Fosse⁷⁸⁾ ausgearbeitete halbmikroanalytische Methode verwendet. Sie beruht auf der Tatsache, dass Harnstoff in 60-80 %iger Essigsäure durch Xanthydrolyse als Xanthydrolyseharnstoff auskristallisiert werden kann. Letzterer hat das siebenfache Molekulargewicht von Harnstoff, was die Reaktionsempfindlichkeit wesentlich erhöht:



Die Methode wurde von Fosse mehrmals geändert und den Konzentrationsverhältnissen von Harnstoff angepasst.

Zur Prüfung wurde eine Harnstoff-Testlösung hergestellt. Von dieser wurden verschiedene Mengen mit Eisessig und einer alkoholischen 4.8 %igen Xanthydrolyslösung versetzt. Nach 4 - 6 Stunden wurden die seidig glänzenden Kristallnadeln durch einen Glasfiltertiegel 1 G4 abgenutscht, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und direkt gewogen.

Nachstehend einige Versuchszahlen :

78) <u>M.R. Fosse</u> , C.R. <u>145</u> , 813	(1907)
<u>ibid.</u>	<u>154</u> , 1448 (1912)
<u>ibid.</u>	<u>156</u> , 1938 (1913)
<u>ibid.</u>	<u>157</u> , 948 (1913)
<u>ibid.</u>	<u>158</u> , 1076 (1914)
<u>ibid.</u>	<u>159</u> , 253, 376 (1914)

Versuch No.	I	II	III
Testlösung in ccm	10	5	2
entspr. Harnstoff in mg	8.4	4.2	1.68
Zugabe von Eisessig in ccm	30	30	30
Wasserzugabe in ccm	-	5	8
Xanthydrollösung in ccm	10	10	5
gef. Harnstoff in mg	8.32	4.14	1.62
Fehler in %	-0.95	-1.43	-3.6

Mit Abnahme der zu bestimmenden Harnstoffmenge wächst die Fehlerstreuung. Die analytische Grenze liegt bei dieser Versuchsführung in der Grösse von 10 mg. Zwischen 10 und 30 mg wurde der mittlere Fehler zu -0.6% gefunden.

Der Haupttest wurde mit einer dem zu erwartenden Elektrolyten entsprechenden Analysensubstanz wie folgt durchgeführt :

823 mg reines Cyanamid vom Smp. 44.2°C wurden in einer mit Schwefelsäure auf pH 3 gestellten 1 m Kaliumphosphatlösung auf 100 ccm gelöst und sofort auf -8°C abgekühlt.

Davon wurden je drei Proben à 10 ccm für die Cyanamid- und die Dicyandiamid-bestimmung bei Zimmertemperatur (19°C) während 15 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde auf pH 4.8-5.2 gestellt und bis zur analytischen Verwendung in der Kälte aufbewahrt.

Cyanamid und Dicyandiamid wurden nach der üblichen Methode bestimmt. Die Filtrate aus den Dicyandiamid-bestimmungen wurden für die Harnstoff-bestimmung verwendet.

Resultate : Mittel aus je drei Proben

Vorgelegter Stickstoff in mg als Cyanamid	27.4
Gef. Stickstoff als Cyanamid	25.46
mg	
-----	-----
%	93.06
Gef. Stickstoff als Dicyandiamid	0.02
mg	
-----	-----
%	0.07
Gef. Stickstoff als Harnstoff	1.87
mg	
-----	-----
%	6.86
Summe %	99.99

Anhang :

Nach einer weiteren Angabe von Fosse * kann Cyanamid durch Hydrolyse in 10 %iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade quantitativ in Harnstoff übergeführt und als solcher bestimmt werden. Diese Methode wurde ebenfalls überprüft und als ungeeignet befunden. Sämtliche erhaltenen Werte lagen 4-5.5 % zu tief, ganz abgesehen davon, dass die Durchführung keine wesentliche Vereinfachung der Arbeitsmethode mit sich bringt.

A n a l y s e n e r g e b n i s s e

<u>1. Elektrolyt von Versuch 12 :</u>	pH 6.7
Konzentration Cyanamid (<u>Anfang</u>)	7.07 mg/ccm
(<u>Ende</u>)	<u>6.64 mg/ccm</u>
Aenderung	0.43 mg/ccm
Zerfall lt. Blindprobe 2.5 %	<u>0.01 mg/ccm</u>
Reduziert	<u><u>0.42 mg/ccm</u></u>

<u>gefunden:</u>	umgerechnet auf Cyanamid :
<u>Ameisensäure</u> 0.45 mg/ccm	0.41 mg/ccm
<u>Cyanamid</u> 6.60 mg/ccm	6.60 mg/ccm
Dicyandiamid 0	0
Harnstoff 0	0
	<u>7.01 mg/ccm = 99 %</u>
	=====

Reduziert 0.42 mg/ccm Cyanamid davon als Ameisensäure gefunden 97.6 %
--

Stickstoffbilanz :

vorgelegter Stickstoff in Cyanamid	4.7 mg/ccm
Stickstoff gefunden als Cyanamid	4.4 mg/ccm
als Dicyandiamid	--
als Ammoniak	<u>0.25 mg/ccm</u>
	<u>4.65 mg/ccm = 99 %</u>
	=====

<u>2. Elektrolyt von Versuch 13 :</u>	pH 5
Konzentration Cyanamid (<u>Anfang</u>)	2.76 mg/ccm
(<u>Ende</u>)	<u>2.45 mg/ccm</u>
Änderung	0.31 mg/ccm
Zerfall lt. Blindprobe 0.7 %	<u>0.03 mg/ccm</u>
Reduziert	<u><u>0.28 mg/ccm</u></u>

<u>gefunden:</u>		umgerechnet auf Cyanamid :
<u>Ameisensäure</u>	0.28 mg/ccm	0.26 mg/ccm
<u>Cyanamid</u>	2.45 mg/ccm	2.45 mg/ccm
<u>Dicyandiamid</u>	0.05 mg/ccm	0.05 mg/ccm
Harnstoff	0	<u>0</u>
		<u>2.76 mg/ccm = 100 %</u>
		<u>=====</u>

Reduziert 0.28 mg/ccm Cyanamid davon als Ameisensäure gefunden 93 %
--

Stickstoffbilanz :

vorgelegt Stickstoff in Cyanamid	1.84 mg/ccm
Stickstoff gefunden als Cyanamid	1.66 mg/ccm
als Dicyandiamid	0.03 mg/ccm
als Ammoniak	<u>0.14 mg/ccm</u>
	<u>1.83 mg/ccm = 99 %</u>
	<u>=====</u>

<u>3. Elektrolyt von Versuch 15 :</u>	pH 4
Konzentration Cyanamid (<u>Anfang</u>)	7.44 mg/ccm
(<u>Ende</u>)	<u>6.82 mg/ccm</u>
Aenderung	0.62 mg/ccm
Zerfall lt. Blindprobe 1.3 %	<u>0.10 mg/ccm</u>
Reduziert	<u>0.52 mg/ccm</u> =====

<u>gefunden :</u>	umgerechnet auf Cyanamid :
<u>Ameisensäure</u> 0.56 mg/ccm	0.51 mg/ccm
<u>Cyanamid</u> 6.80 mg/ccm	6.80 mg/ccm
Dicyandiamid 0	0
<u>Harnstoff</u> 0.05 mg/ccm	<u>0.04 mg/ccm</u>
	<u>7.25 mg/ccm = 98.7 %</u> =====

Reduziert 0.52 mg/ccm Cyanamid davon als Ameisensäure gefunden 98 %
--

Stickstoffbilanz:

vorgelegt Stickstoff in Cyanamid	4.95 mg/ccm
Stickstoff gefunden als Cyanamid	4.5 mg/ccm
als Dicyandiamid	--
als Harnstoff	0.03 mg/ccm
als Ammoniak	<u>0.39 mg/ccm</u>
	<u>4.92 mg/ccm = 99 %</u> =====

<u>4. Elektrolyt von Versuch 16 :</u>	pH 3
Konzentration Cyanamid (<u>Anfang</u>)	7.24 mg/ccm
(<u>Ende</u>)	<u>6.70 mg/ccm</u>
Aenderung	0.54 mg/ccm
Zerfall lt. Blindprobe 0.9 %	<u>0.07 mg/ccm</u>
Reduziert	<u>0.47 mg/ccm</u> =====

<u>gefunden :</u>		umgerechnet auf Cyanamid :
<u>Ameisensäure</u>	<u>0.50 mg/ccm</u>	0.46 mg/ccm
<u>Cyanamid</u>	<u>6.65 mg/ccm</u>	6.65 mg/ccm
Dicyandiamid	0	0
<u>Harnstoff</u>	<u>0.08 mg/ccm</u>	<u>0.06 mg/ccm</u>
		<u>7.17 mg/ccm = 99 %</u> =====

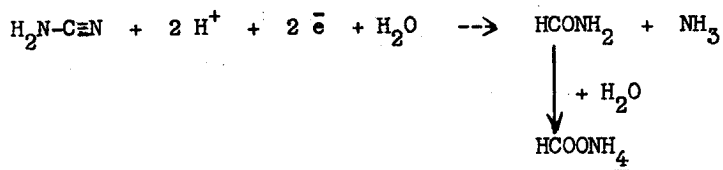
Reduziert 0.47 mg/ccm Cyanamid
davon als Ameisensäure gefunden 98 %

Stickstoffbilanz :

vorgelegt Stickstoff in Cyanamid	4.82 mg/ccm
Stickstoff gefunden als Cyanamid	4.34 mg/ccm
als Harnstoff	0.04 mg/ccm
als Ammoniak	<u>0.40 mg/ccm</u>
	<u>4.78 mg/ccm = 99 %</u> =====

Resultat :

Das umgesetzte Cyanamid wird am Nickelschwamm quantitativ auf die Formiatstufe reduziert.



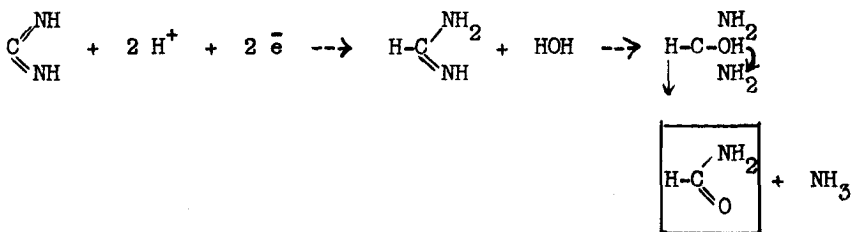
IV) DISKUSSION DER ERGEBNISSE .

Nachdem gefunden wurde, dass sich Cyanamid an Nickelschwamm zur Formiatstufe reduzieren lässt, kann anhand der Verhältniszahl " Reduktionsstrom / Mol Umsatz " auch für die Kupferkathode das gleiche Reaktionsprodukt erwartet werden.

Die Erklärung, warum Cyanamid nicht direkt zu Methylamin reduziert wird, kann nur darin gefunden werden, dass die Aminogruppe die am gleichen Kohlenstoff sitzende Stickstoff-dreifachbindung schützt. Analoges Verhalten finden wir bei den Säureamiden und beim Harnstoff (vergl. theoretischer Teil).

Wenn dem so ist und unter der Annahme, dass Cyanamid in wässriger Lösung als Gemisch der Amidform und der Diimidform vorliegt *, kann auch die schlechte Reduzierbarkeit verstanden werden.

Die Diiminoform sollte für die Reduktion nach folgendem Schema zugänglich sein :



* vergl. E.A. Werner, loc. cit. ref. 49)

G. Devoto, loc. cit. ref. 50)

Dass die Quecksilberelektrode nicht reduzierend wirkt, ist möglicherweise darin zu suchen, dass gerade ihre spezifische Eigenschaft, die Ueberspannung, durch Cyanamid herabgesetzt wird (vergl. Polarogramme).

Die Kupfer- und Nickelkathoden, welche an ihrer Oberfläche mehr adsorptive Kräfte besitzen, bilden eine Ueberspannung aus, welche durch Zugabe von Cyanamid noch erhöht wird. Diese Erhöhung kommt wahrscheinlich durch Blockierung aktiver Stellen zustande. Eine Rekristallisation des Kontaktmaterials kann für die Potentialänderung kaum verantwortlich gemacht werden, da diese ja auch ohne Cyanamidzusatz erfolgen müsste.

Es ist somit in vorliegender Arbeit gelungen zu beweisen, dass Cyanamid polarographisch nicht reduziert werden kann.

Die Versuche an der makroskopischen Quecksilberkathode bestätigen obige Ergebnisse.

In Uebereinstimmung mit der Eingangs erwähnten Patentschrift konnte an den katalytisch wirksamen Kupfer- und Nickelkathoden eine Reduktion erreicht werden, besonders bei Anwendung von schwammigem Elektrodenmaterial.

V) Z U S A M M E N F A S S U N G .

Es wurde die elektrolytische Reduzierbarkeit von Cyanamid an :

1. der tropfenden Quecksilberkathode
2. der makroskopischen Quecksilberkathode
3. der Kupferkathode
4. der Nickelkathode

untersucht. Es ergab sich, dass Cyanamid an Quecksilber nicht reduziert werden kann, während an Kupfer und Nickel messbare Umsätze zu erreichen sind. Die Stromausbeuten liegen jedoch unter 10 % .

Nickelschwamm, welcher am Anfang gute Ergebnisse liefert, wird von Cyanamid rasch vergiftet und lässt in seiner Reduktionswirkung nach.

Die Reduktion von Cyanamid verläuft besser im sauren Gebiet und hat ihr Maximum bei pH 3 .

Die Analyse zeigt, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen Cyanamid zu Formiat resp. Formamid reduziert wird.

VI) L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) Dr. G. Trümpler, S.P. 119 222 (1927)
- 2) J. Tafel, Z. physik. Chem. 50, 641 (1905)
- 3) Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem. 150, 203 (1930)
- 4) R.W. Guernsey, Proc. Roy. Soc. London A 134, 137 (1932)
- 5) C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 44, 62 (1938)
- 6) A. Hickling u. F.W. Salt, Trans. Faraday. Soc. 36, 126 (1940)
37, 224, 319, 333, 458 (1941)
38, 474 (1942)
- 7) Haber, Z. Elektrochem. 4, 510 (1898)
- 8) F. Fichter, Org. Elektrochemie, Dresden (1942)
- 9) M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. 55, 120 (1951)
- 10) H. Fischer, Z. Elektrochem. 55, 92 (1951)
- 11) S. Makishima, Z. Elektrochem. 41, 697 (1935)
- 12) W. Lorenz, Z. Naturforschung, 5a, 283 (1950)
- 13) Bockris u. Conway, Trans. Faraday Soc. 45, (1949)
- 14) J.O'M Bockris, Z. Elektrochem. 55, 105 (1951)
- 15) Ch.T. Ingold u. M.A.T. Rogers, Soc. 719 (1935)
- 16) E. Müller, Z. Elektrochem. 33, 253 (1927)
- 17) G. Semerano, Gazz.chim. Ital. 62, 959 (1932)
- 18) G.R. Hennig u. G.E. Kimball, J. chem. physics 12, 415 (1945)
- 19) M. v. Stackelberg, P. Weber, Z. Elektrochem. 56, 806 (1952)
- 20) Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 2.Aufl. (1915)
- 21) Rob. Müller, Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe (1937)
- 22) G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie (1947)
- 23) Glasstone u. Hickling, Electrolytic Oxydation and Reduction,
London (1935)
- 24) B.J. Franke, J. Ind. Eng. Chem. 5, 159/160 (1913)

- 25) E.J. Franke, Chem. News 107, 292 (1913)
- 26) H. Danell, Lonza Basel, D.R.P., 302 495 (1920)
- 27) A.E. Oesterberg u. A.C. Kendall, J. Biol. Chem. 32, 297 (1917)
- 28) J.H. Lidholm, Wargons Aktiebolag, Brit. 151 583 (1920)
 159 866 (1921)
 186 020 (1921)
 D.R.P. 343 248 (1922)
 371 979 (1923)
 U.S. 1 444 255 (1923)
- 29) Naoto Kaneyama, Trans. Am. El. Soc. 40, 131 (1921)
- 30) Cie de l'Azote et des fertilisants S.A., Genf, Brit. 225 206
 Schweiz. Pat. 106 774
- 31) Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, F.PP. 577 550,
 577 596, 577 597, 577 598
- 32) S.J. Gelhaar, Schwed. Pat. 57 109-111 (1924), 58 521 (1925)
- 33) J. Breslauer, Can. 261, 130 (1926)
- 34) Rössler u. Hasslacher, U.S. 1 622 731
- 35) A. Ericksen, U.S. 1 671 183
- 36) H.C. Hetherington u. A. Pinck, U.S. 1 673 820 (1928)
- 37) G.H. Buchanan u. P.W. Griffith, U.S. 1 678 728 (1928)
- 38) R. G. Mansfield, U.S. 1 835 070 (1932)
- 39) A. Mannino, It. Pat. 395 141 (1944)
- 40) R. Gravell, Can. 419 404 (1944)
- 41) D. Bianchi Colucci, Ann. chim. applicata 36, 35 (1946)
- 42) J.R. Osborne, U.S. 2 416 542 (1947)
- 43) G.H. Foster, Can. 441 174, 441 175 (1947)
- 44) A.J. Courtier, Chimie et Industrie 58, 545 (1947)
- 45) American Cyanamid Co., Brit. 574 485 (1946)

- 46) F. Baum, Biochem. Zeitschrift 26, 325
- 47) Fr. Reis, Biochem. Zeitschrift 25, 460
- 48) L. Kahovec u. K.W. Kohlrausch, Z. physik. Chem. B.37, 421 (1937)
- 49) E.A. Werner, J. Chem. Soc. London 107, 715 (1915)
- 50) G. Devoto, Gaz. Chim. Ital. 63, 495 (1933)
- 51) R. Stollé, J. prakt. Chem. 126, 304 (1930)
- 52) Grube, Z. physik. Chem. 86, 65 (1913)
- 53) Morell u. Burgen, J. Chem. Soc. 105, 576 (1914)
- 54) G.H. Buchanan u. G. Barsky, Am. Chem. Soc. 52, 195 (1930)
- 55) G. Barsky, News Ed. 18, 759 (1940)
- 56) R. Peroth, Gaz. Chim. Ital. 35, II, 228 (1905)
- 57) N. Caro, Z. angew. Chem. 23, 2405 (1910)
- 58) A. Nanussi, Giorn. chim. ind. applicata 5, 168 (1916)
- 59) R. Fosse, Compt. rend. de l'acad. des sciences 179, 214
ibid. 408
- 60) A.A. Koriufskii, Zavodskaja Lab. 11, 816
- 61) L. Vuafart, Ann. des Falsifications 4, 321 (1910)
- 62) C. Grube u. J. Krüger, Z. angew. Chem. 27, 326 (1913)
- 63) Fierz u. Weissbach, Helv. 3, 305 (1920)
- 64) Norris u. Comings, Ind. Eng. Chem. 17, 305 (1925)
- 65) Conant u. Lutz, Am. Chem. Soc. 45, 1059 (1923)
- 66) Tafel u. Baillie, Ber. 32, 68 (1899)
- 67) Tafel u. Pfeffermann, Ber. 35, 1510 (1902)
- 68) Glasstone u. Hickling, Electrolytic Oxydation and Reduction,
London (1935)
- 69) Ahrens, Z. Elektrochem. 3, 99 (1896)
- 70) L.F. Audrieth, Inorganic Synthesis, Vol.III, 39 (New York 1950)
- 71) Mc Elvain, The Characterisation of Organic Compounds,
New York 1947

- 72) Ulpiani, Gaz. Chim. Ital. 38, 395 (1908)
- 73) J. Heyrovsky, Polarographie (Wien 1941)
- 74) Kiitiro Sugino, J. chem. Soc. Jap. 60, 111 (1939)
- 75) U. Pomilio, Z. f. Elektrochemie 21, 444 (1915)
- 76) F.P. Treadwell, Lehrbuch der anal. Chem. II, 11. Aufl. 336 (1943)
- 77) Hene u. Van Haaren, Z. anorg. Chem. 31, 129 (1918)
- 78) M.R. Fosse, C.R. 145, 813 (1907)
- ibid. 154, 1448 (1912)
- ibid. 156, 1938 (1913)
- ibid. 157, 948 (1913)
- ibid. 158, 1076 (1914)
- ibid. 159, 253, 376 (1914)

Curriculum vitae

Am 1. Mai 1923 wurde ich, Robert Schmid, in Zürich als Sohn des Hans Schmid und der Marie Rosalie, geb. Stadler, geboren.

Die Primarschule besuchte ich in Zollikon, die anschliessende Mittelschule in Zürich, wo ich im Frühjahr 1943 mit der eidgenössischen Matura, Typus B, abschloss.

Nach Absolvierung von Militärdiensten immatrikulierte ich mich im Herbst 1944 an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Nach mehreren Unterbrüchen, welche der Praxis gewidmet waren, beschloss ich den Normalstudienplan mit der Diplomprüfung Ende 1950.

Die Fortsetzung meiner Studien erfolgte am physikalisch-chemischen Institut der ETH, wo ich vorliegende Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. G. Trümpler ausarbeitete.

Zürich, den 27. Juni 1953