

Prom. Nr. 2755

Zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Harnstoff

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

PAUL GIGER

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Disentis (Kt. Graubünden)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Bieler

Juris-Verlag Zürich
1958

Leer - Vide - Empty

Dem Andenken meines lieben Vaters gewidmet

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Guyer

danke ich für sein stetes Wohlwollen und seine wertvollen Ratschläge sowohl in fachlichen als auch persönlichen Angelegenheiten.

Besonders möchte ich auch

Herrn Prof. Dr. A. Bieler

für seine Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit und seine bereitwillige Hilfe meinen besten Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Seite
EINLEITUNG	9
THEORETISCHER TEIL	10
I. Thermische Zersetzung des Harnstoffes bei Normaldruck	10
II. Literatur zur Herstellung von Melamin	12
1. Aeltere Methoden	12
2. Herstellung aus Cyanamid und Dicyandiamid	12
3. Herstellung aus Harnstoff	13
4. Herstellung aus Guanidin und Guanidinderivaten	14
5. Weitere Herstellungsmethoden	15
6. Material und Korrosion	15
III. Literatur zur Herstellung von Ammelid und Ammelin	16
IV. Konstitution und chemische Eigenschaften der Zersetzungsprodukte des Harnstoffes	19
1. Melamin	19
2. Cyanursäure	20
3. Ammelid und Ammelin	22
4. Biuret	24
EXPERIMENTELLER TEIL	25
I. Thermische Zersetzung des Harnstoffes bei Normaldruck	25
1. Allgemeines	25
2. Analyse der Cyanursäure und des Biurets	25
3. Thermische Zersetzung des Harnstoffes im offenen Gefäß	28
4. Thermische Zersetzung des Harnstoffes im geschlossenen Gefäß bei Normaldruck	30
II. Synthesen von Ammelid und Ammelin	34
1. Allgemeines	34
2. Analytisches	35
3. Synthese von Ammelin	35
a) aus Dicyandiamid und Biuret	35
b) aus Cyanamid und Biuret	36
c) aus Dicyandiamid und Harnstoff	38

4. Synthese von Ammelid	43
a) aus Dicyandiamid und Harnstoff	43
b) durch Hydrolyse von Melamin	44
III. Untersuchungen über die Bildung von Melamin aus Harnstoff	46
1. Allgemeines	46
2. Apparatives und Korrosion	47
3. Analytisches	47
4. Versuche	51
a) Bestimmung der optimalen Reaktionszeit	51
b) Bestimmung des Einflusses von Druck und Temperatur	53
IV. Stabilität des Melamins	56
1. thermische Stabilität	56
2. hydrolytische Stabilität	57
V. Synthese des Melamins aus den verschiedenen Zersetzungs- produkten des Harnstoffes	59
1. Herstellung aus Biuret	59
2. Herstellung aus Cyanursäure	61
3. Herstellung aus Ammelid	64
4. Herstellung aus Ammelin	65
5. Herstellung aus Melamincyanurat	67
6. Herstellung aus einem Ammelid-Ammelin-Gemisch	68
VI. Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Harnstoff	70
ZUSAMMENFASSUNG	73
Literaturverzeichnis	75

EINLEITUNG

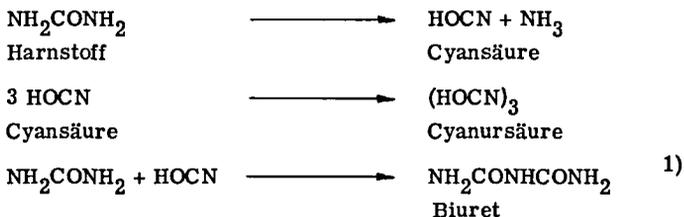
Das von J. Liebig¹³⁾ im Jahre 1834 entdeckte Melamin fand dazumals noch keine praktische Anwendung und geriet bald wieder in Vergessenheit. Erst als erkannt wurde, dass Melamin mit Formaldehyd Kondensationsprodukte bildet, die als Kunstharze und Leime bessere Eigenschaften aufwiesen als die schon früher bekannten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, fand die Herstellung von Melaminharzen grosses Interesse. Die American Cyanamid Co. begann im Jahre 1939 mit der technischen Fabrikation von Melaminharzen. Zehn Jahre später betrug die Monatsproduktion bereits fünf Millionen Pfund. Diese rasche Entwicklung beruht auf den ausgezeichneten Eigenschaften und auf dem grossen Anwendungsbereich der Melaminharze. Sie besitzen ausgezeichnete elektrische Eigenschaften und grössere Wärmebeständigkeit als die entsprechenden Harnstoffharze. Dazu kommt noch, dass sie gegen Wasser und Chemikalien sehr beständig sind. Formkörper aus Melaminharzen lassen sich gut färben und haben grosse Glanzbeständigkeit. Ferner werden Melamin-derivate als Desinfektionsmittel und Pharmazeutica sowie auch als Feuerschutzüberzüge auf den Markt gebracht.

Bis auf den heutigen Tag wird Melamin hauptsächlich aus Cyanamid und Dicyandiamid hergestellt. Diese Ausgangsprodukte werden aus Calciumcarbid über Kalkstickstoff gewonnen, Produkte die zu ihrer Herstellung einen hohen energetischen Aufwand benötigen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass man in den letzten Jahren versucht hat, neue Methoden für die Herstellung von Melamin auszuarbeiten. Seit 1948 hat man begonnen, Melamin aus Harnstoff herzustellen. Diese Synthese gelingt unter Anwendung von relativ hohen Drucken, gibt aber neben Melamin noch verschiedene andere Reaktionsprodukte. Die Isolierung dieser Stoffe und ihr Verhalten ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es soll versucht werden, damit einen Beitrag zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Melamin aus Harnstoff zu liefern.

THEORETISCHER TEIL

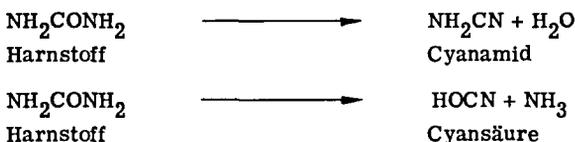
I. Thermische Zersetzung des Harnstoffes bei Normaldruck

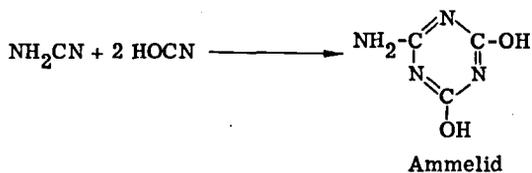
Harnstoff ist in der Wärme unstabil und liefert eine Reihe von Zersetzungsprodukten, die je nach Art und Dauer der Zersetzung variieren. Es wird allgemein festgestellt, dass Biuret, Cyanursäure und ein wasserunlösliches Produkt, das aus Ammelid und Ammelin bestehen soll, gebildet werden. In Bezug auf Biuret und Cyanursäure scheint der Reaktionsmechanismus klar zu sein, denn aus Harnstoff wird unter Bildung von Cyansäure Ammoniak abgespalten. Die Cyansäure trimerisiert dann entweder zu Cyanursäure oder bildet mit einem Mol Harnstoff Biuret.



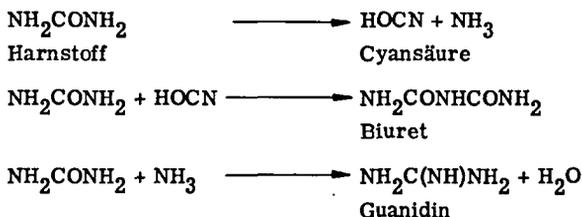
Eine ältere Anschauung über die Bildung von Cyanursäure, wonach diese über die Zwischenstufen Biuret und Triuret verlaufen soll, wurde schon von R. C. Harworth und F. G. Mann²⁾ als unmöglich erklärt. Es ist diesen Forschern gelungen, das Triuret zu isolieren und dessen Schmelzpunkt bei 231°C zu bestimmen. Andererseits weiss man an Hand einer Publikation von E. A. Werner³⁾, dass Biuret oberhalb 200°C unbeständig ist.

E. Drechsel⁴⁾ erklärt die Bildung von Ammelid folgendermassen:





Etwas später vertritt A. Smolka⁵⁾ die Ansicht, dass aus Harnstoff Guanidin entstehe und dieses dann mit Biuret Ammelid gebe.



Wie nun E. Lienhard⁶⁾ durch Berechnung des Dissoziationsdruckes von Harnstoff gezeigt hat, ist die Abspaltung von Wasser aus Harnstoff praktisch unmöglich, da dieser schon vor Beginn der theoretisch möglichen Dehydratation zum grössten Teil in Cyansäure und Ammoniak aufgespalten ist. Zudem ist es nie gelungen, bei Zersetzungsversuchen des Harnstoffes Cyanamid oder Dicyandiamid im Reaktionsgemisch nachzuweisen. Selbst durch Einwirkenlassen von Dehydratationsmitteln konnte daraus kein Cyanamid hergestellt werden. Wie die I. G. Farbenindustrie A. G.⁷⁾ berichtet, entsteht durch Glühen von Calciumoxyd mit Harnstoff Calciumcyanamid. Durch thermische Einwirkung entstehen zuerst Cyansäure und Calciumcyanat. Dieses Salz wird alsdann oberhalb 400°C zersetzt und gibt Calciumcyanamid und Kohlendioxyd.

Verschiedene andere Forscher haben versucht, aus Harnstoff durch Einwirkung von Säurechloriden und Säuren Wasser abzuspalten. Aber auch in diesem Falle ist es nie mit Sicherheit gelungen, Cyanamid oder Dicyandiamid nachzuweisen. Wie H. W. Warren und F. E. Wilson⁸⁾ gezeigt haben, entsteht dabei lediglich Biuret. Nach einer Publikation von R. C. Haworth und F. G. Mann²⁾, die sich ebenfalls mit der Dehydratation von Harnstoff mittels Sulfurylchlorid und Thionylchlorid befasst haben, soll neben Biuret auch Triuret entstanden sein. C. Weltzien⁹⁾ konnte durch Verwendung von Phosphorpentoxyd als Dehydratationsmittel ebenfalls kein Cyanamid aus Harnstoff herstellen. In Anwesenheit von Phosphortrichlorid entsteht nur Biuret¹¹⁾.

Im Bestreben, Cyanursäure in grösserer Menge aus Harnstoff herzustellen, untersuchte R. Walther¹⁰⁾ auch den Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure auf Harnstoff. Ein Erfolg in der gewünschten Richtung trat jedoch nicht ein. Andererseits wird von der E. I. du Pont de Nemours & Co.¹²⁾ ein Verfahren beschrieben, wonach durch Einwirkung von Oleum auf Harnstoff und anschliessende Hydrolyse des Zwischenproduktes Sulfaminsäure erhalten werden kann.

Aus all diesen Versuchen geht hervor, dass trotz Verwendung der mannigfaltigsten Wasserabspaltungsmittel eine Herstellung von Cyanamid aus Harnstoff bei Normaldruck bis jetzt noch nicht gelungen ist.

II. Literatur zur Herstellung von Melamin

1. Aeltere Methoden

Nachdem es J. Liebig¹³⁾ gelungen war, Melamin durch blosses Erhitzen von Ammoniumrhodanid neben einer Menge anderer Produkte herzustellen, haben später A. W. Hofmann¹⁴⁾ und P. Klason¹⁵⁾ mit Erfolg Melamin durch Behandeln von Cyanurchlorid mit Ammoniak hergestellt. Es lag nun nahe, die Herstellung von Melamin aus Cyanursäure und Cyanursäureester zu untersuchen. Man erhielt aber erst in neuester Zeit aus diesen Verbindungen befriedigende Ausbeuten an Melamin, nachdem die Möglichkeit der Ausführung der Reaktion in Druckgefässen gegeben war^{16), 17), 18)}.

2. Herstellung aus Cyanamid und Dicyandiamid

Für die technische Herstellung von Melamin verwendet man heute Cyanamid und Dicyandiamid als Ausgangsprodukte. Durch Erhitzen dieser Stoffe in einem offenen Gefäss erhält man Melaminausbeuten von über 70%. Dieser Wert kann jedoch noch erhöht werden, wenn man unter einem Druck von 100 bis 200 at und bei Temperaturen von 200 bis 300°C arbeitet. Durch Ammoniakzusatz kann das entstandene Melamin stabilisiert werden, sodass Ausbeuten von 95 und mehr Prozenten erhalten werden^{19), 20), 21), 22), 23), 24), 25)}.

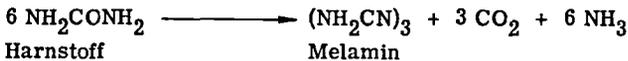
In verschiedenen Patentschriften wird darauf hingewiesen, dass die Melaminsynthese aus Dicyandiamid und Cyanamid in Gegenwart eines Lösungsmittels unter milderer Bedingungen vor sich gehe^{26), 27)}. Als Katalysatoren werden Ammoniumchlorid, Guanidinsalze, Salze der Erdalkalien und Carbonate des Eisens und des Zinks

erwähnt 28), 29), 30), 31), 32), 33). Die Monsanto Chemical Co. 34) schlägt auch Aktivkohle als Katalysator vor.

Es ist verständlich, dass man auch versucht hat, Melamin direkt aus Calciumcyanamid herzustellen, da man ja bis heute Cyanamid und Dicyandiamid aus dieser Verbindung gewinnen muss. Diese Versuche waren aber ohne grosse Bedeutung, da sie nur geringe Ausbeuten lieferten 35). Der Monsanto Chemical Co. soll es gelungen sein, Melamin in guter Ausbeute aus Silbercyanamid herzustellen. Infolge des teuren Ausgangsproduktes hat dieses Verfahren ebenfalls kein technisches Interesse gewonnen. Ferner wird die Herstellung von Melamin aus Kalkstickstoff beschrieben, jedoch ohne nähere Angaben über die erzielten Resultate 36).

3. Herstellung aus Harnstoff

Seit 1948 hat man begonnen, Melamin aus Harnstoff herzustellen. Von den amerikanischen Firmen der chemischen Industrie wurden verschiedene Verfahren zur Synthese von Melamin aus Harnstoff entwickelt. Im allgemeinen wird in Gegenwart von Ammoniak bei einem Druck zwischen 200 und 800 at und bei Temperaturen zwischen 275 und 650° C gearbeitet. Es wird ferner daraufhingewiesen, dass bei der thermischen Zersetzung des Harnstoffes unter Druck neben Melamin Ammoniak und Kohlendioxyd entstehen. Da man nie effektive Ausbeuten von über 50% Melamin erhielt, haben verschiedene Forscher folgende Reaktionsgleichung für die Bildung von Melamin aus Harnstoff angenommen:



Somit erhält man nach dieser Gleichung Melaminausbeuten zwischen 90 und 98% 37), 38), 39), 40), 41), 42). Gestützt auf die Erfahrungen, die bei der Melaminsynthese aus Cyanamid und Dicyandiamid gemacht wurden, schlugen die American Cyanamid Co., die Allied Chemical Dye und die Monsanto Chemical Co. vor, die Synthese von Melamin in Gegenwart von Ammoniumphosphaten und Ammoniumsulfaten durchzuführen 43), 44).

E. Lienhard 6), der die Wirkung von wasserabspaltenden Katalysatoren, wie Aluminiumoxyd, Bauxit und Cadmiummetaphosphat, auf die Melaminbildung untersuchte, stellte fest, dass diese Katalysatoren bei kurzer Reaktionsdauer und bei niedrigen Temperaturen höhere Ausbeuten, aber erst bei 400°C eine solche von 43% Melamin ergeben.

Hideo Kinoshita¹⁾ hat durch seine Versuche zur Herstellung von Melamin aus Harnstoff unter Druck bewiesen, dass gute Ausbeuten erhalten werden, wenn der Füllungsgrad des Autoklaven zumindest $0,2 \text{ g/cm}^3$ ausmacht. Wenn in Gegenwart von Ammoniak gearbeitet wird, spielt der Füllungsgrad keine Rolle.

Beim Durchführen der Melaminsynthese in Gegenwart von Kohlendioxyd, Wasserstoff, Helium und anderen inerten Gasen erhielt man, wie aus einer Patentschrift der E. I. du Pont de Nemours & Co. und der Arbeit von E. Lienhard hervorgeht nicht wesentlich bessere Resultate^{6), 40)}.

Um bei der Herstellung von Melamin aus Harnstoff möglichst kurze Reaktionszeiten zu erzielen und dadurch die Zersetzung des Melamins durch das Reaktionswasser zu verhindern, hat man verschiedene kontinuierlich arbeitende Apparaturen konstruiert, in denen mit einer Reaktionsdauer von 1 bis 10 Minuten gearbeitet wird. Von der American Cyanamid Co.^{45), 46)} wurde ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem geschmolzener Harnstoff unter Ammoniakdruck (400 at) durch ein Reaktionsrohr bei 400 bis 500° C geleitet wird. Am Ende des Ofens befindet sich ein Ventil, das so eingestellt werden kann, dass ein beliebiger Druck in der Apparatur aufrecht erhalten bleibt. Das entstehende Melamin, das unter diesen Umständen gasförmig ist, tritt mit Ammoniak zusammen durch dieses Ventil und sublimiert bei der Entspannung in einem angeschlossenen Abscheidegefäß. Von der gleichen Firma wird vorgeschlagen, den Reaktor mit Raschig-Ringen zu füllen um dadurch eine bessere Temperaturverteilung zu erreichen.

Die E. I. du Pont de Nemours & Co.^{40), 38)} schlägt vor, das Reaktionsprodukt nach Verlassen des Reaktionsrohres in Wasser unter 200 bis 600 at aufzunehmen. Dadurch soll noch unzersetzter Harnstoff in Ammoniak und Kohlendioxyd übergeführt werden.

4. Herstellung aus Guanidin und Guanidinderivaten

Angeregt durch die Feststellung, dass Ammoniumrhodanid beim Erhitzen auf 170° C rhodanwasserstoffsäures Guanidin und bei weiterer Temperaturerhöhung Melamin liefert, untersuchte A. Smolka⁵⁾ die Synthese von Melamin aus den verschiedenen Guanidinsalzen. Dabei stellte er fest, dass Guanidincarbonat bei Temperaturen von 170 bis 180° C eine Melaminausbeute von 71 Prozent ergab. Mit Guanidinchlorhydrat hingegen wurde nur eine Melaminausbeute von 50 Prozent erzielt. In späteren Jahren ist es der Ciba A. G.^{47), 48), 49), 50)} gelungen, aus Guanidin und Dicyandiamid Melamin mit nahezu 100%iger Ausbeute herzustellen. Auch die American Cyanamid Co.⁵¹⁾ schützt ein Verfahren zur Herstellung von Melamin

aus Guanidincarbonat. Y. Aitani⁵²⁾ beschreibt ferner eine Synthese von Melamin aus Cyanoguanidin und Guanidincarbonat. Bei 200°C erhält er 60% Ausbeute. Beim Durchführen der Reaktion in Naphthalin als Lösungsmittel und in Gegenwart von Natronlauge konnte er diese auf 72 % steigern.

5. Weitere Herstellungsmethoden

Bei der Synthese von Melamin aus Harnstoff entstehen verschiedene Nebenprodukte wie Biuret, Cyanursäure, Ammelid und Ammelin. Wie die American Cyanamid Co.⁵³⁾ beschreibt, kann man aus diesen Verbindungen unter Ammoniakdruck ebenfalls Melamin herstellen. Die Ausbeute soll nach einer Reaktionsdauer von 15 Minuten 89% betragen. Ferner wird ein Verfahren erwähnt, das die Herstellung von Melamin aus Gemischen von Ammelid und Ammelin vorschlägt. Die Ausbeute soll 90 bis 95% der Theorie betragen. Dieselbe Firma hat in neuester Zeit vorgeschlagen, Melamin aus Blausäure und Ammoniak mit Kohlendioxyd herzustellen^{54), 55), 56), 57), 58)}.

Da der Harnstoff grosstechnisch aus Ammoniak und Kohlendioxyd gewonnen wird, wurden verschiedene Versuche unternommen mit dem Zweck, aus diesen Gasen direkt Melamin herzustellen^{59), 60)}. Obwohl dabei kein Harnstoff isoliert wird, dürfte die Reaktion intermediär diese Zwischenstufe durchlaufen. Auf ähnlicher Basis beruhen die Reaktionen, bei welchen Melamin durch Ueberleiten von Ammoniak und Kohlenmonoxyd über spezifisch wirkende Katalysatoren, wie Platin und Palladium, erhalten wird^{61), 62)}. Diese katalytische Reaktion wurde auch von H. Jackson und D. Northall⁶³⁾ untersucht. Diese Forscher stellten fest, dass aus diesen Gas-komponenten an einem Platinkontakt Ammoniumcyanat entsteht. Da es weiterhin bekannt ist, dass diese Verbindung^{64), 65)} unter Ammoniakdruck bei Temperaturen bis zu 400°C Melamin gibt, schien eine Kombination der beiden Reaktionsfolgen gegeben zu sein.

6. Material und Korrosion

Eine grosse Rolle bei der Herstellung von Melamin, sowohl aus Harnstoff wie auch aus Cyanamid und Dicyandiamid, spielt die Materialfrage. Es ist nämlich bekannt, dass Gemische aus Melamin und Harnstoff in Ammoniak bei hohen Temperaturen und Drucken stark korrodierend wirken. Dadurch werden die Reaktionsgefässe mit der Zeit unbrauchbar und das Melamin wird durch Eisen, Nickel und andere Metalle verunreinigt. Da Melamin, insbesondere wenn es für die Herstellung von Kunst-

stoffen verwendet wird, sehr rein sein muss, sind kostspielige Reinigungsprozesse erforderlich. Aus diesem Grunde hat man mit allen Mittel nach beständigen Materialien gesucht. Die E. I. du Pont de Nemours Co. ⁶⁶⁾ verwendet mit Silber ausgekleidete Autoklaven für die Melaminsynthese aus Harnstoff. Absolut korrosionsbeständig sollen Platin-Silber-Legierungen und Platin-Nickel-Legierungen sein. Sie besitzen aber den Nachteil der Sprödigkeit, sodass vielfach Risse entstehen. Ein mit einer Platin-Ruthenium-Legierung (95% Pt, 5% Ru) ausgekleideter Autoklav kann während 650 Stunden in Betrieb gehalten werden, ohne dass eine merkliche Korrosion auftritt. Nach einem weiteren Vorschlag ⁶⁷⁾ soll die Autoklavenwand mit einer Graphitschicht versehen sein. Der Graphit muss aber sehr rein sein und darf unter keinen Umständen organische Reste enthalten. Zu den oben erwähnten Baustoffen, die gegenüber Harnstoff, Melamin und Ammoniak beständig sind, gehören auch Aluminium und Titan. Diese Metalle sind gegenüber diesen Produkten nicht absolut beständig, haben aber den grossen Vorteil, nicht spröde und brüchig zu sein ^{68), 69), 70)}.

Merkwürdigerweise werden auch V₄A-Stähle gegenüber Harnstoff und Melamin korrosionsbeständig, wenn man die Reaktion in Gegenwart eines Phosphorsäuresalzes durchführt. Die Phosphorsäure bildet eine Schutzschicht auf der Metalloberfläche ⁷¹⁾.

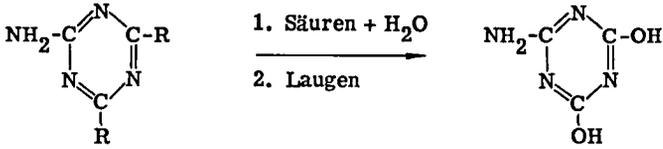
III. Literatur zur Herstellung von Ammelid und Ammelin

Ammelid und Ammelin wurden von J. Liebig 1834 erstmals gefunden und benannt. Ihrem Aufbau nach sind diese Körper Derivate der Cyanursäure und entstehen überall, wo bei thermischen Spaltungen Cyanamid und Cyansäure auftreten. Da bei den Bildungsreaktionen meistens ein Gemisch von Ammelid und Ammelin anfällt und es praktisch unmöglich ist, diese beiden in ihrer chemischen Struktur sehr ähnlichen Verbindungen von einander zu trennen, ist es nicht verwunderlich, dass diese lange Zeit unbekannt und ohne Interesse blieben.

Der grosse Aufschwung der Kondensationsprodukte des Harnstoffes und des Melamins mit Formaldehyd hat auch Ammelid und Ammelin näher ins Licht gerückt. So schützen heute bereits einige Patentschriften die Kondensationsprodukte aus Ammelid und Ammelin mit Formaldehyd ^{72), 73), 74), 75)}.

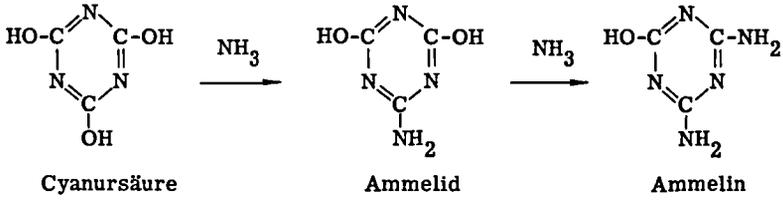
Beim Durchgehen der Literatur über Ammelid und Ammelin fällt auf, dass rein prinzipiell drei Möglichkeiten zu ihrer Herstellung bestehen. Man kann entweder durch partielle Verseifung von Melamin oder Melaminderivaten, oder dann durch sukzessive Aminierung von Cyanursäure zum Ziele kommen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Mischtrimerisation von Cyansäure mit Dicyandiamid oder Cyanamid. Folgende Gleichungen sollen das Gesagte besser veranschaulichen:

a) Verseifung von Melamin und Melaminderivaten

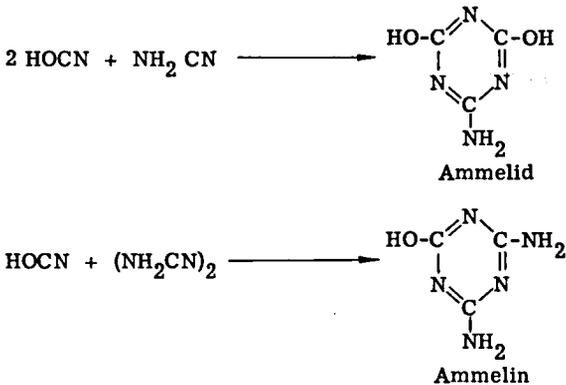


wobei R eine Halogen-, eine Amino-, eine substituierte Amino-, oder eine Aethergruppe sein kann.

b) Aminierung der Cyanursäure



c) Mischtrimerisation



Durch Einwirkung von Säuren und Laugen wird Melamin verseift. Dabei entstehen je nach Temperatur und Einwirkungsdauer Ammelin, Ammelid und Cyanursäure. So

geht nach Angaben von F. Knapp⁷⁶⁾ Melamin mit verdünnter Salpetersäure bei 100°C in Cyanursäure über. Wird die Verseifung mit konzentrierten Säuren durchgeführt, so erhält man Ammelid⁷⁷⁾. Ferner soll die Verseifung von 4,6-Dichlor-2-amino-1,3,5-triazin durch Kochen mit Wasser oder durch Lösen in Alkalien Ammelid geben⁷⁸⁾.

Nach einer Arbeit von Hideo Kinoshita¹⁾ soll es möglich sein, aus Cyanursäure ein zur Hauptsache aus Ammelid und Ammelin bestehendes Reaktionsgemisch zu erhalten, indem man die Cyanursäure in Gegenwart von Ammoniak in einem geschlossenen Gefäß auf 275 bis 300°C erhitzt.

Ferner soll die Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen⁷⁹⁾ sowie auch das Erhitzen von Harnstoff in Gegenwart von Jodcyan zur Bildung von Ammelid-Ammelin-Gemischen führen^{80), 81)}. Mannigfaltig sind die Publikationen über die Herstellung von Ammelid und Ammelin aus Dicyandiamid und Cyanamid. Beim Behandeln von Cyanamid mit verdünnter Schwefelsäure konnte E. Baumann⁸²⁾ kleine Mengen Ammelid herstellen. Bessere Ausbeuten erhielt er durch Einwirkenlassen von Bromcyan auf Cyanamid in einem geschlossenen Rohr bei 100°C.

Ammelin entsteht nach A. Smolka⁸³⁾ beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Harnstoff auf 180°C. Ferner soll es auch gebildet werden, wenn Dicyandiamid mit Kaliumcyanat oder Urethanen reagiert⁸⁴⁾.

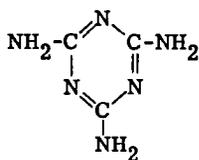
Wie die Badische Anilin- und Soda-Fabrik⁸⁵⁾ feststellt, soll es möglich sein, Ammelin in guten Ausbeuten aus Dicyandiamid und Biuret herzustellen. Die Bildung von Ammelin ist weiterhin Gegenstand eines Verfahrens der American Cyanamid Co.⁸⁶⁾, wonach Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff mit und ohne Lösungsmitteln und Katalysatoren entstehen soll. Als Katalysatoren werden basisch reagierende Stoffe wie Kalium-, Natriumcarbonat, Alkalimethylhydroxyde, Kaliumcyanat und Aethanolamin vorgeschlagen. Ueber die Reinheit des anfallenden Ammelins wird nicht berichtet. Es wird lediglich darauf hingewiesen, dass die Ausbeute bis auf 98% gesteigert werden kann, wenn die Reaktion in einem Lösungsmittel wie Glycerin, Aethylcellosolve und Butylcellosolve vorgenommen wird. Als günstigstes Molverhältnis Dicyandiamid/Harnstoff wird 1 : 1 angegeben. Die oberste Temperaturgrenze ist jeweils durch den Siedepunkt des zur Anwendung kommenden Lösungsmittels gegeben.

IV. Konstitution und chemische Eigenschaften der Zersetzungsprodukte des Harnstoffes

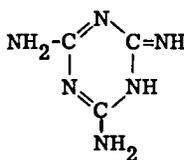
Als Zersetzungsprodukte des Harnstoffes kommen Melamin, Ammelid, Ammelin, Cyanursäure und Biuret in Frage. Um das Verhalten und die Reaktionsmöglichkeiten dieser Stoffe zu verstehen, ist es notwendig, einen Blick auf deren Struktur und chemische Konstitution zu werfen.

1. Melamin

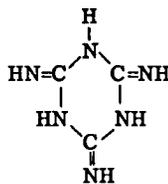
Melamin ist das 2, 4, 6-Triamino-1, 3, 5-triazin. Nach seiner Konstitutionsformel ist es das Trimere des Cyanamids. Die Tatsache, dass Melamin sowohl an einem Stickstoffatom des Kerns wie auch an einer Aminogruppe substituiert werden kann, lässt darauf schließen, dass es in verschiedenen tautomeren Formen beständig sein muss.



Amino-Struktur

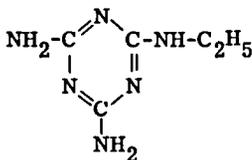


Amino-imino-Struktur

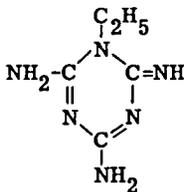


Imino-Struktur

Obwohl E. W. Hughes⁸⁷⁾ und R. C. Hirt⁸⁸⁾ auf Grund von spektrographischen Untersuchungen einwandfrei bewiesen haben, dass Melamin sowohl in kristalliner Form wie auch in der Gasphase und in Lösungen die Amino-Struktur besitzt, ist es B. Rathke⁸⁹⁾ gelungen, verschiedene tautomere Triphenylmelamine herzustellen. Ebenfalls hat die American Cyanamid Co.⁹⁰⁾ zwei verschiedene Aethylmelamine hergestellt.



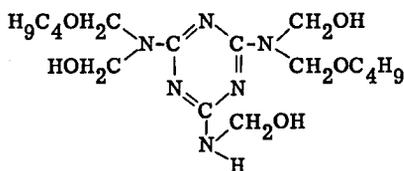
Aethylmelamin



Aethylisomelamin

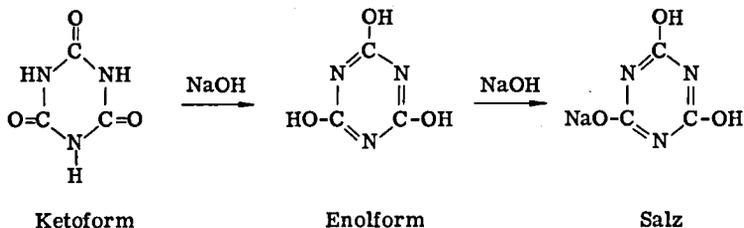
Beim Erhitzen über 350°C gibt Melamin unter Ammoniakabspaltung Melam und Melem⁹¹⁾. Melamin reagiert schwach alkalisch und bildet mit anorganischen und organischen Säuren Salze⁹²⁾. In den meisten Fällen reagiert ein Mol Melamin mit einem Mol Säure. Dennoch ist es gelungen, das Triacetat, Triformiat und Trichlorhydrat herzustellen⁹³⁾.

Die weitaus wichtigsten Derivate des Melamins sind die Additionsprodukte mit Formaldehyd, die durch thermische Behandlung polymerisiert werden können. Als Beispiel soll das Butyl-Melamin-Formaldehyd-Kondensat erwähnt werden^{94), 95)}.

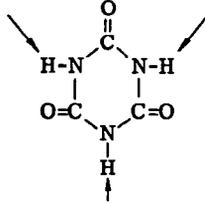


2. Cyanursäure

Mit der Konstitution der Cyanursäure haben sich insbesondere A. Hantzsch⁹⁶⁾ und H. Biltz⁹⁷⁾ befasst. A. Hantzsch nimmt an, dass die Cyanursäure eine Pseudosäure sei. Beim Neutralisieren verwandelt sie sich in die Enolform und bildet das entsprechende Salz, wie folgende Gleichung zeigt:



H. Biltz, der umfangreiche Versuche über verschiedene Verbindungen mit Carbo-imid-Gruppen durchgeführt hat, behauptet, dass die Cyanursäure nur in der Keto-Form vorhanden sei. Er hat nämlich bewiesen, dass eine von zwei Keto-Gruppen umgebene NH-Gruppe sauer reagiert. Seine Behauptung wird ferner durch die Versuche von L. Kahovec und K. W. Kohlrausch⁹⁸⁾, die auf Grund von Untersuchungen des Ramanspektrums der Cyanursäure dieselbe Struktur vorschlagen, bekräftigt.



Die Pfeile deuten auf die labilen Wasserstoffatome, die sauer reagieren.

Im Gegensatz zu Melamin, das beim Erhitzen über 350° C unter Ammoniakabspaltung Melam und Melem gibt, findet bei der Cyanursäure bei dieser Temperatur Depolymerisation in Cyansäure statt.

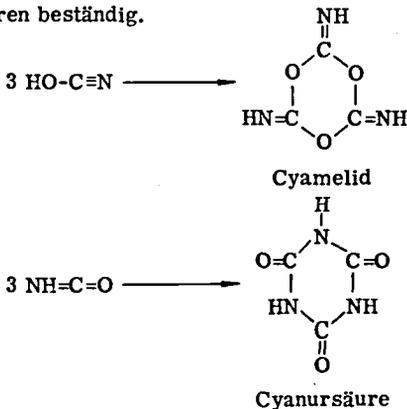


L. Troost und P. Hautefeuille⁹⁹⁾ haben das Gleichgewicht zwischen Cyanursäure und Cyansäure untersucht und dabei folgendes festgestellt: Die Depolymerisation der Cyanursäure beginnt bei Normaldruck bereits oberhalb 150° C. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber sehr gering. Erst oberhalb 360° C wird sie so gross, dass praktisch nur mehr Cyansäure vorhanden ist.

Die Cyansäure ihrerseits ist in zwei tautomeren Formen beständig¹⁰⁰⁾.

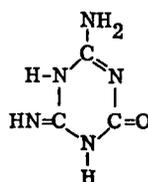
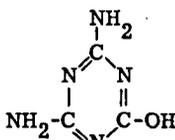
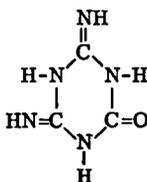


Nach Angaben von H. E. Williams¹⁰¹⁾ sollen bei der Trimerisation der Cyanursäure je nachdem auch verschiedene Verbindungen entstehen. Aus Cyansäure entsteht nämlich Cyamelid und aus Isocyansäure Cyanursäure. Cyamelid ist aber nur bei niedrigen Temperaturen beständig.

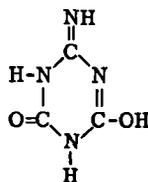
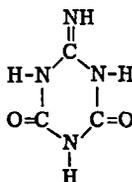
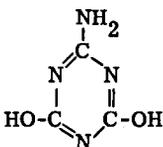


Heute weiss man mit Sicherheit, dass Ammelid und Ammelin Derivate des s-Triazins sind, da sie ja durch Hydrolyse von Melamin einerseits und durch Aminierung von Cyanursäure unter Ammoniakdruck andererseits hergestellt werden können. Aehnlich wie bei Melamin muss man aber annehmen, dass verschiedene tautomere Konfigurationen bestehen.

Ammelin

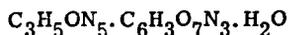


Ammelid



Ammelid und Ammelin sind bis zu 400° C beständig und besitzen keinen Schmelzpunkt. Oberhalb dieser Temperatur fangen sie an, sich in Melon und Ammoniak zu zersetzen¹³⁾. Wird die Pyrolyse in Gegenwart von Wasser durchgeführt, so bildet sich Ammoniumcarbonat. Unterwirft man Ammelin und Ammelid der Alkalischmelze, so entstehen Alkalicyanat und Ammoniak. Ferner bleiben Ammelin und Ammelid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid sowie beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Kalilauge unverändert. Die American Cyanamid Co.¹⁰²⁾ berichtet, dass es möglich sein soll, aus Ammelid und Ammelin bei 300 bis 400° C unter 400 bis 500 at in Gegenwart von Ammoniak Melamin herzustellen. Es ist bekannt, dass Ammelid und Ammelin in kaltem Wasser unlöslich und in warmem leichtlöslich sind¹⁰³⁾. In den üblichen Lösungsmitteln sind sie vollkommen unlöslich, können aber in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure leicht gelöst werden.

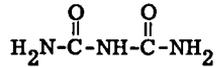
Ammelin ist eine schwache Base und bildet mit Säuren Salze, die aber schon in Wasser teilweise hydrolytisch gespalten werden⁸³⁾. Mit Pikrinsäure bildet es ein Pikrat folgender Zusammensetzung:



Im Gegensatz zu Ammelid ist es in kalter Sodalösung unlöslich.

4. Biuret

Biuret ist ein Zersetzungsprodukt des Harnstoffes und hat folgende Konstitutionsformel:



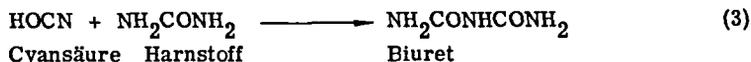
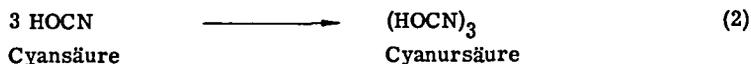
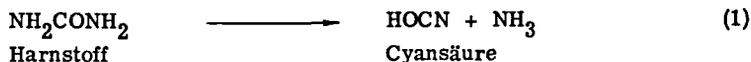
Es ist in Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert daraus mit einem Mol Wasser in weissen Nadeln ¹⁰⁴⁾. Beim Stehen an der Luft verliert Biuret langsam das Kristallwasser und kann bei 110° C absolut wasserfrei erhalten werden. Was die Konstitution des Biurets anbelangt, wurden ähnlich wie bei Harnstoff verschiedene Formen vorgeschlagen. Auf Grund von kristallographischen Untersuchungen, die von R. C. Haworth und F. G. Mann ²⁾ durchgeführt wurden, konnten keine bestimmten Aussagen darüber gemacht werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Thermische Zersetzung des Harnstoffes bei Normaldruck

1. Allgemeines

Die Zersetzung von Harnstoff bei Normaldruck war schon Gegenstand vieler Untersuchungen. Besonders gegen Ende des letzten Jahrhunderts haben verschiedene Forscher diese Reaktion untersucht. Sie stellten fest, dass bei Temperaturen bis zu 180° C vorwiegend Biuret neben Cyanursäure und wenig Ammelid entsteht. Bei Temperaturen über 200° C war Cyanursäure der Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes. Die Bildung von Cyanursäure und Biuret geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



2. Analyse der Cyanursäure und des Biurets

a) Cyanursäure

Cyanursäure bildet mit Natronlauge das Mononatriumsalz. Diese Reaktion verläuft quantitativ und kann deshalb für Cyanursäurebestimmungen verwendet werden, indem man mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Da aber im Reaktionsgemisch neben Cyanursäure Biuret und Harnstoff vorhanden waren, musste untersucht werden, ob diese Verbindungen auf die Titration einen störenden Einfluss haben.

Ca. 0,2 g Cyanursäure wurden in einem Erlenmeyerbecher in 200 cm³ Wasser gelöst und anschliessend mit 0,1 n Natronlauge aus einer Mikrobürette titriert. 0,246 g Cyanursäure ergaben durch Titration 0,242 g also 98,4 % Cyanursäure.

Cyanursäure neben Biuret:

Analysenfaktor = 0,0129

Cyanursäure Einwaage mg	Biuret Einwaage mg	Cyanursäure titriert mg	Cyanursäure % der Einwaage
245	122	240,2	98,0
277	270	273	98,5
265,4	497	260	98,0

Cyanursäure neben Harnstoff:

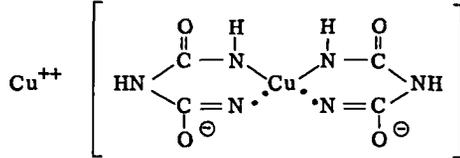
Analysenfaktor = 0,0129

Cyanursäure Einwaage mg	Harnstoff Einwaage mg	Cyanursäure titriert mg	Cyanursäure % der Theorie
245	240	240	98,0
243	480	238,8	98,5
260	130	254,9	98,2

Die oben zusammengestellten Analysen zeigen, dass weder Harnstoff noch Biuret einen störenden Einfluss auf die Titration der Cyanursäure ausüben.

b) Biuret

Biuret bildet mit Kupferionen einen rotvioletten Komplex folgender Zusammensetzung:



Diese lösliche Komplexverbindung hat ein Absorptionsmaximum bei $530 \text{ m}\mu$ und kann kolorimetriert werden. Jeder kolorimetrischen Bestimmung einer Lösung liegt das Gesetz von Lambert-Beer zu Grunde.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot d}$$

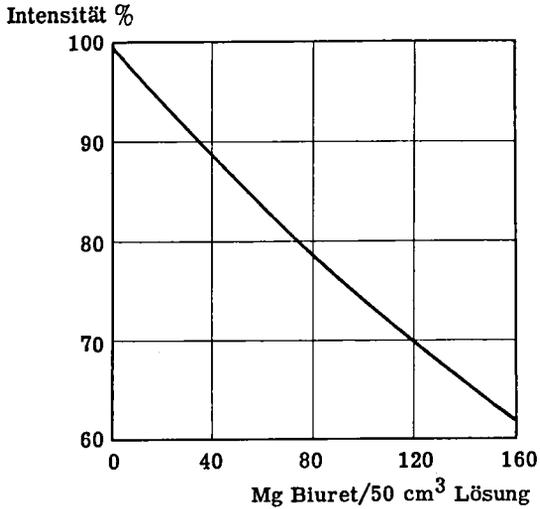
- I_0 = Anfangsintensität
- I = durchgelassene Intensität
- c = Konzentration der Lösung
- d = Schichtdicke
- α = Extinktionskoeffizient

Diese Gleichung stellt eine Beziehung zwischen durchgelassener Intensität, Konzentration der Lösung und Schichtdicke dar. Für die nachfolgenden Bestimmungen wurde ein Pulfrich-Photometer, das nach dem Prinzip der Intensitätsänderung arbeitet, verwendet.

Genau $1,0000 \text{ g}$ Biuret wurde in 100 cm^3 Wasser gelöst. Davon wurden nacheinander $1, 2, 3, \dots, 10 \text{ cm}^3$ in einen Messkolben à 50 cm^3 gegeben, so dass sich im ersten Kolben 10 mg und im letzten 100 mg Biuret befanden. Dazu wurden noch 10 cm^3 2%ige Kalilauge und 5 cm^3 2%ige Kupfersulfatlösung gegeben. Dabei entstand sofort ein rotvioletter Biuretkomplex und das überschüssige Kupferhydroxyd fiel aus. Nun wurde mit Wasser auf 50 cm^3 aufgefüllt und filtriert.

Figur 1

Durchgelassene Intensität als Funktion der Biuret-Konzentration



3. Thermische Zersetzung des Harnstoffes im offenen Gefäss

In einen 50 cm³ Rundkolben wurden jeweils 20 g vollständig getrockneter Harnstoff eingefüllt. Der Kolben mit der Substanz wurde darauf in einem Oelbad auf die entsprechende Temperatur erwärmt. Sobald der Schmelzpunkt des Harnstoffes erreicht war, entwich Ammoniak. Nach einer bestimmten Reaktionsdauer begann die Schmelze trübe zu werden, bis schliesslich der ganze Kolbeninhalt erstarrte. In nachfolgender Tabelle sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1

Thermische Zersetzung des Harnstoffes in einem offenen Gefäss

20 g Harnstoff

Reaktions- dauer min	Bad- tempe- ratur °C	Reaktions- produkt g	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes			
			Cyanur- säure %	Biuret %	Harn- stoff %	wasserun- löslich %
50	180	13,8	11,2	51,4		-
150	180	14,3	29,4	32,0	27,0	-
50	200	13,0	19,0	37,0		Spuren
150	200	12,8	42,5	17,0		Spuren
50	250	12,3	65,6	8,6		5,0
150	250	12,5	62,0	7,2	18,1	9,4

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Cyanursäure im Reaktionsgemisch mit steigender Temperatur und bei längerer Reaktionsdauer zunimmt. Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Harnstoffes, da alle bekannten Analysemethoden für Harnstoff in Anwesenheit von Biuret versagen. Aus diesem Grunde wurde der Harnstoff durch fraktionierte Kristallisation isoliert. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass Harnstoff bei der thermischen Zersetzung in Ammoniumcyanat umgewandelt wird. Da diese Verbindung bei den herrschenden Reaktionsbedingungen aus dem Reaktionsgefäss sublimiert, treten Verluste auf. Ferner zeigt die Zusammenstellung der Resultate, dass besonders bei hohen Temperaturen bis zu 10 % wasserunlösliche Verbindungen entstehen. Diese können aus Ammelid und Ammelin bestehen. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung dieser beiden Verbindungen ist nicht abgeklärt. Es steht aber fest, dass sie nur durch Wasserabspaltung entstanden sind. In Anwesenheit von Wasser wird aber der Harnstoff in Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzt. Um diese Vorgänge näher untersuchen zu können, musste die thermische Zersetzung des Harnstoffes in einem geschlossenem Gefäss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden.

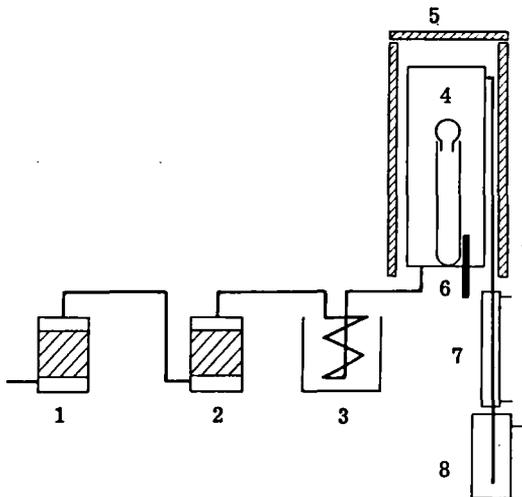
4. Thermische Zersetzung des Harnstoffes im geschlossenen Gefäß bei Normaldruck

a) Apparatur

Der Harnstoff wurde in einem Reagensglas, das mit einem kleinen Rundkolben zugedeckt war, in das Reaktionsgefäß gestellt. Von unten her wurde vorgetrockneter und in einer Heizspirale auf 200°C vorgewärmter Stickstoff in die Apparatur geleitet. Am oberen Rande des Reaktionsgefäßes wurden die entweichenden Gase aus der Apparatur entnommen und wiederum durch den Ofen hindurch in ein Absorptionsgefäß geleitet. Um die Bildung von Ammoniumcarbaminat zu verhindern, musste das Verbindungsstück zwischen Reaktionsgefäß und Absorptionsgefäß mit Dampf auf 80°C erwärmt werden. Das Ammoniak wurde in 2 n Salzsäure absorbiert und anschliessend nach Kjeldahl bestimmt. Das Kohlendioxyd wurde in einer gesättigten Calciumhydroxydlösung absorbiert und anschliessend gravimetrisch bestimmt.

Figur 2

Apparatur für die thermische Zersetzung des Harnstoffes



- 1 Trockenturm mit Silicagel
- 2 Trockenturm mit fester Natronlauge
- 3 Vorwärmer
- 4 Reaktionsgefäß aus Glas

- 5 Reaktionsofen
- 6 Thermoelement
- 7 Heizmantel
- 8 Absorptionsgefäß

b) Arbeitsweise

Zuerst wurde das Reaktionsgefäß auf 250° C geheizt und während 2 Stunden mit Stickstoff gespült. Dann stellte man das Reagensglas mit der genau abgewogenen Menge Harnstoff von oben durch die mit einem Glasstopfen mit Schliff versehenen Oeffnung in das Reaktionsgefäß. Da man in den vorhergehenden Versuchen nach einer Reaktionsdauer von 150 Minuten noch immer Harnstoff im Reaktionsgemisch nachweisen konnte, wurde bei dieser Versuchsreihe eine Reaktionsdauer von 6 Stunden gewählt.

Tabelle 2

Thermische Zersetzung des Harnstoffes bei Normaldruck
in einem geschlossenen Gefäß

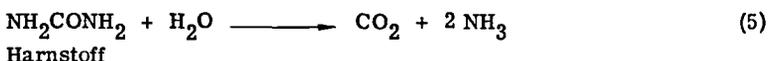
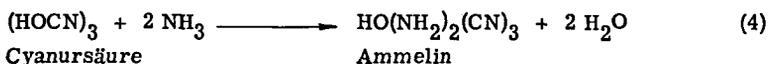
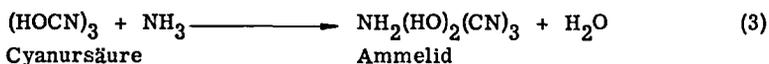
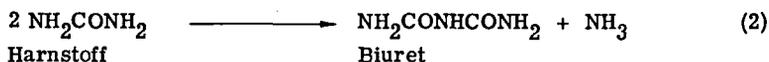
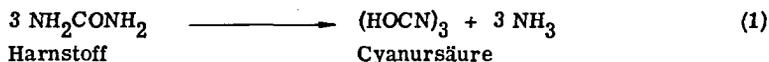
Temperatur 250° C

Reaktionsdauer 6 Stunden

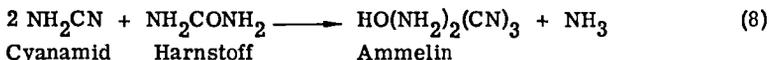
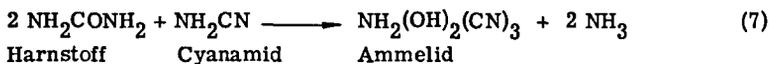
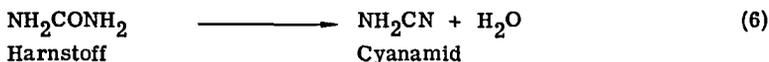
Harnstoff Einwaage	fester Rück- stand	gas- fö- r- miger Anteil	Zusammensetzung des festen Rückstandes			Zusammensetzung des gasförmigen Anteils	
			wasser- unlöslich	Cyanur- säure	Biuret	NH ₃	CO ₂
g	%	%	%	%	%	%	%
2,3500	70,1	29,9	10,0	65,0	8,0	76,3	
2,4836	66,8	33,2	11,1	63,4	7,5	75,3	
2,5143	72,4	27,6	8,5	67,8	8,6	77,4	
2,3203	69,2	30,8					16,2
2,4000	70,5	29,5					15,5
2,3745	71,5	28,5					17,0

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Resultate zeigen, dass bei der thermischen Zersetzung des Harnstoffes im Durchschnitt 70 % der eingewogenen Harnstoffmenge als fester Rückstand anfallen und 30 % in Form von Ammoniak und Kohlendioxyd entweichen. Neben den oben angeführten Komponenten im festen Reaktionsprodukt konnte auch Harnstoff durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden. Diese Harnstoffbestimmung wurde bei einem Versuch durchgeführt und ergab einen Anteil von 9,8 %. Da nicht verhindert werden konnte, dass etwas Harnstoff in Form von Ammonium-

cyanat aus dem Reaktionsgefäß sublimierte, ergeben die Werte für Ammoniak und Kohlendioxyd zusammengezählt nicht genau 100 %. Die Tatsache, dass bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff bei Normaldruck ein Gemisch von Ammelin und Ammelid mit einem Stickstoffgehalt von 50,8 % entsteht, beweist, dass während der Reaktion Wasser abgespalten wurde. Für die Bildung der Reaktionsprodukte kann man folgende Gleichungen annehmen:



Eine weitere Möglichkeit für die Bildung von Ammelid und Ammelin besteht darin, dass aus Harnstoff Wasser abgespalten wird. Das entstandene Cyanamid reagiert dann mit einem bzw. zwei Molen Harnstoff und gibt dabei Ammelin und Ammelid, wie folgende Gleichungen zeigen.



Die in Tabelle 2 zusammengestellten Resultate sollen nun an Hand der Reaktionsgleichungen 1 bis 5 überprüft werden. Das Vorkommen von Kohlendioxyd in der Gasphase deutet auf die Entstehung von Wasser im Reaktionsgemisch hin. Andererseits kann auf Grund von Gleichungen 3 und 4 die diesem Wasser entsprechende Menge Ammelid bzw. Ammelin berechnet werden. Ferner kann man die Menge Ammoniak, die bei der Bildung von Cyanursäure, Biuret, Ammelid und Ammelin frei geworden ist, berechnen.

Wenn die Reaktion tatsächlich nach den oben aufgestellten Formulierungen verlief, so muss die berechnete Ammoniakmenge mit der gefundenen übereinstimmen.

2, 350 g Harnstoff ergaben nach der thermischen Zersetzung

70 % festes Produkt = 1, 6419 g und

30 % gasförmige Produkte = 0, 7081 g.

Das feste Reaktionsprodukt enthielt:

65 % Cyanursäure = 1, 068 g

8 % Biuret = 0, 132 g

10 % Ammelid und Ammelin = 0, 164 g

9, 8 % Harnstoff

Die Gasphase enthielt:

76, 3 % Ammoniak = 0, 538 g

16, 2 % Kohlendioxyd = 0, 113 g

Um nach Gleichung (5) 0, 113 g Kohlendioxyd zu bilden, mussten 0, 046 g Wasser vorhanden sein. Für die Bildung dieser Menge Wasser mussten nach Gleichung (3) 0, 327 g Ammelid, oder nach Gleichung (4) 0, 162 g Ammelin gebildet worden sein.

berechnet 0, 162 g = 9, 8 % Ammelin

gefunden 0, 164 g = 10, 0 % wasserunlösliches Produkt

Bei der Bildung von 1, 068 g Cyanursäure entstehen

nach Gleichung (1) 0, 422 g NH_3

Bei der Bildung von 0, 132 g Biuret nach Gleichung (2) 0, 022 g NH_3

0, 113 g Kohlendioxyd entsprechen nach Gleichung (5) 0, 087 g NH_3

Bei der Entstehung von Ammelin werden

0, 066 - 0, 044 = 0, 022 g Ammoniak frei 0, 022 g NH_3

Total berechnet 0, 553 g NH_3

Total gefunden 0, 538 g NH_3

Diese Berechnungen beweisen, dass die thermische Zersetzung des Harnstoffes bei Normaldruck nach den oben aufgestellten Reaktionsgleichungen verläuft. Die Frage ob die Wasserabspaltung an einem Harnstoffmolekül oder an der Cyanursäure vor sich geht, steht noch offen.

II. Synthesen von Ammelid und Ammelin

1. Allgemeines

Bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff bei Normaldruck und insbesondere auch unter Ammoniakdruck entsteht immer ein wasserunlöslicher Reaktionsanteil, der aus Ammelid, Ammelin und Melamincyanurat bestehen kann. Ammelid und Ammelin können nach patentierten Verfahren der American Cyanamid Co. ⁸⁶⁾ und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ⁸⁵⁾ ohne Druck aus Dicyandiamid und Harnstoff oder auch aus Dicyandiamid und Biuret hergestellt werden. In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Synthesen nach den Angaben der oben erwähnten Patentschriften zusammengestellt.

In folgender Tabelle sind die bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff und Harnstoff-Dicyandiamid-Gemischen anfallenden Verbindungen nach Stickstoffgehalt geordnet, zusammengestellt.

Tabelle 3

Zusammenstellung der bei der thermischen Zersetzung
des Harnstoffes anfallenden Verbindungen

Verbindungen	Formel	Stickstoff- gehalt %	Löslichkeit in Wasser
Guanidin	CH_5N_3	71,2	sehr gut
Melamin	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	66,6	mässig
Ammelin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_5$	55,1	gering
Melamin- cyanurat	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_9$	49,4	gering
Ammelid	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$	43,7	gering
Biuret	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$	40,8	sehr gut
Cyanursäure	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$	32,6	mässig

2. Analytisches

Da Ammelid und Ammelin sehr ähnliche Eigenschaften besitzen, bestehen grosse Schwierigkeiten für die Trennung dieser beiden Verbindungen. Zudem haben diese Amino-oxy-s-triazine keinen Schmelzpunkt und werden erst oberhalb 400° C zer-
setzt. Da im wasserunlöslichen Reaktionsprodukt neben Ammelid und Ammelin noch Melamincyanurat vorhanden sein kann, wird eine quantitative Bestimmung von Ammelin und Ammelid auf Grund des Stickstoffgehaltes ebenfalls verunmöglicht. Man kann lediglich aussagen, dass bei einem Stickstoffgehalt von mehr als 49,4 % sicher Ammelin, bei einem niedrigen Gehalt aber Ammelid vorhanden sein muss.

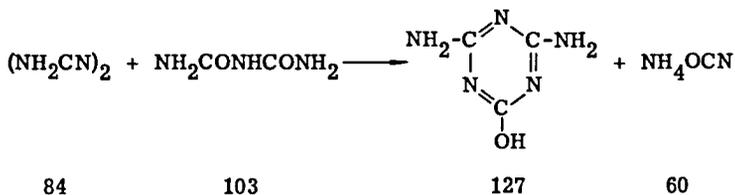
Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes wurde nach der Methode von Kjeldahl verfahren. Als Oxydationskatalysator kam eine von F. Zinneke¹⁰⁵⁾ vorgeschlagene Mischung von 40 g Selenpulver, 15 g Kupfersulfat, 70 g Mercurioxyd und 900 g wasserfreiem Natriumsulfat zur Anwendung. Diese Mischung eignet sich besonders gut für den Aufschluss von in einem Ring gebundenen Stickstoff.

0,5 g Substanz wurden in einem Kjeldahlkolben mit 1,5 g Katalysator, 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 5 cm³ 20%igem Oleum aufgeschlossen. Der Aufschluss dauerte 2 Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend mit 150 cm³ Wasser verdünnt. Dann wurden 5 g Devarda-Legierung und 120 cm³ 33%ige Natronlauge zugefügt, destilliert und das Ammoniak in 1 n Schwefelsäure absorbiert.

3. Synthese von Ammelin

a) aus Dicyandiamid und Biuret

Von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wurde die Reaktion von Dicyandiamid mit Biuret wie folgt formuliert:



4,2 g (1/20 Mol) Dicyandiamid und 5,1 g (1/20 Mol) Biuret wurden in einen 50 cm³ Rundkolben, der mit einem Oelbad jeweils auf die entsprechende Temperatur

geheizt wurde, eingefüllt. Bei 155^o C begann Ammoniak aus der klaren Schmelze zu entweichen. Dann kam eine lebhafte Reaktion in Gang und die Temperatur im Kolben stieg rasch auf 220^o C. Nach 20 Minuten war der ganze Kolbeninhalt erstarrt. Ein Teil der Versuche wurde nach dieser Reaktionszeit unterbrochen. Bei den übrigen Versuchen liess man weiter 40 Minuten reagieren, bis nur wenig Ammoniak aus dem Reaktionsgefäss entwich. Das fein pulverisierte Produkt wurde darauf dreimal mit 300 cm³ heissem Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet und gewogen.

In folgenden Tabellen wird das nicht ausgewaschene Reaktionsprodukt als Rohprodukt und das mit heissem Wasser gewaschene als Reinprodukt bezeichnet. Die Ausbeute in Prozent der Theorie ist auf Dicyandiamid bezogen.

Tabelle 4

Herstellung von Ammelin aus Biuret und Dicyandiamid

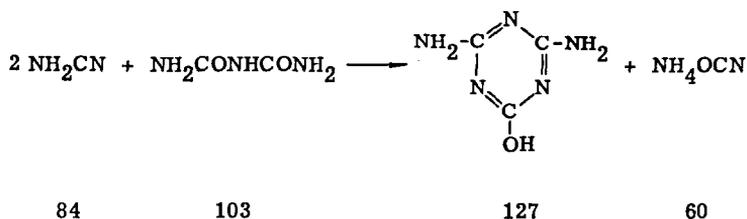
Ansatz: 4,2 g Dicyandiamid
5,1 g Biuret

Temperatur °C	Reaktionsdauer min	Rohprodukt g	Reinprodukt g	Stickstoffgehalt %	Ausbeute % der Theorie
200	20	7,5	6,0	46,5	94,6
200	60	7,0	5,8	48,2	91,3
250	20	6,8	5,4	49,3	85,2
250	60	6,6	5,2	49,2	82,1

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass man, von Dicyandiamid und Biuret ausgehend, kein reines Ammelin erhält. Auf Grund des Stickstoffgehaltes muss man vielmehr annehmen, dass an Stelle von Ammelin Melamincyanurat und Ammelid entstanden sind.

b) aus Cyanamid und Biuret

Es soll nun untersucht werden, ob es gelingt, aus 2 Molen Cyanamid und einem Mol Biuret Ammelin herzustellen.



Die Edukte wurden in einem 50 cm³ Rundkolben langsam auf die entsprechende Reaktionstemperatur erhitzt. Bei 135^o C begann Ammoniak aus der Schmelze zu entweichen. Bei 150^o C begann das Gemisch unter starker Ammoniakentwicklung heftig zu reagieren und in kurzer Zeit war der ganze Kolbeninhalt erstarrt. Das Produkt wurde wie weiter oben beschrieben aufgearbeitet.

Tabelle 5

Herstellung von Ammelin aus Cyanamid und Biuret

Ansatz: 4,2 g Cyanamid
5,1 g Biuret

Temperatur °C	Reaktionsdauer min	Rohprodukt g	Reinprodukt g	Stickstoffgehalt %	Ausbeute % der Theorie
200	20	4,0	3,4	46,0	53,2
200	60	4,2	3,6	47,8	56,8
250	20	3,8	3,2	49,3	50,7
250	60	3,9	3,25	49,5	51,2

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass man aus Cyanamid und Biuret ebenfalls kein reines Ammelin erhält. Die Ausbeute liegt bei diesen Versuchen niedriger als bei den vorhergehenden mit Dicyandiamid und Biuret als Ausgangsprodukte. Auf Grund der erhaltenen Resultate muss man annehmen, dass die Reaktionsgleichung, wie sie von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik angegeben wird, wahrscheinlich nicht stimmt.

Die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass es nicht gelingt aus Dicyandiamid und Harnstoff in Butylcellosolve ohne Katalysator reines Ammelin herzustellen. Der Stickstoffgehalt der anfallenden Reaktionsprodukte liegt über 49,4%. Somit kann mit Sicherheit gesagt werden, dass Ammelin vorhanden ist. Es fällt weiterhin auf, dass der Stickstoffgehalt des wasserunlöslichen Produktes mit steigender Reaktionstemperatur leicht abnimmt.

β) in Butylcellosolve in Gegenwart von Katalysatoren

Die Reaktion wurde wie oben beschrieben in einem 250 cm³ Drehhalskolben durchgeführt. Im Rückflusskühler setzte sich, besonders bei höheren Temperaturen, ein weisses Sublimat, das aus Ammoniumcyanat bestand, ab.

Tabelle 7

Herstellung von Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff in Butylcellosolve als Lösungsmittel und in Gegenwart von Kaliumcyanat

Ansatz: 8,4 g Dicyandiamid
 6,0 g Harnstoff
 0,8 g Kaliumcyanat
 20 g Butylcellosolve

Reaktions- dauer Stunden	Tempe- ratur °C	Rein- produkt g	Stickstoff- gehalt %	Ausbeute % der Theorie
2	125	3,0	53,2	23,6
2	150	9,4	52,0	74,1
2	175	9,0	52,0	71,4
6	125	5,8	54,1	45,6
6	150	11,1	52,7	87,5
6	175	9,9	51,1	78,0
14	125	9,2	53,5	72,3
14	150	11,8	53,0	92,8
14	175	11,7	49,9	92,2

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, kann der Stickstoffgehalt der anfallenden Reaktionsprodukte durch Hinzufügen von Kaliumcyanat als Katalysator erhöht werden. Bei 150° C z. B. nimmt die Ausbeute mit grösser werdender Reaktionsdauer von 74,1 bis 92,8 % zu. Die Reinheit der Produkte hingegen nimmt bei grösserer Reaktionsdauer und mit steigender Temperatur ab. Es soll nun abgeklärt werden, welchen Einfluss Kaliumcarbonat und Guanidincarbonat als Katalysatoren auf die Bildung von Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff haben.

Tabelle 8

Herstellung von Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Guanidincarbonat als Katalysatoren

Ansatz: 8,4 g Dicyandiamid
6,0 g Harnstoff
20 g Butylcellosolve
Reaktionsdauer 6 Stunden

a) 1,0 g Kaliumcarbonat

Temperatur °C	Reinprodukt g	Stickstoff- gehalt %	Ausbeute % der Theorie
125	6,0	53,8	47,2
150	10,8	52,7	85,0
175	9,7	50,9	76,5

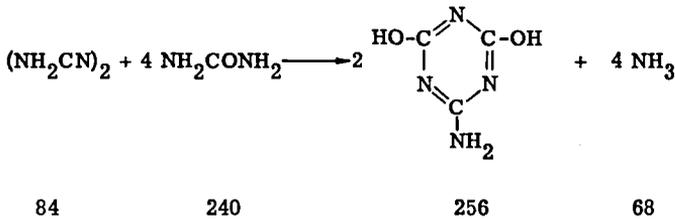
b) 1,8 g Guanidincarbonat

Temperatur °C	Reinprodukt g	Stickstoff- gehalt %	Ausbeute % der Theorie
125	5,6	53,3	43,9
150	10,3	54,4	81,7
175	10,4	51,9	82,3

Wie die Tabellen 7 und 8 zeigen, erhält man mit Guanidincarbonat ein Reaktionsprodukt mit 54,4 % Stickstoff während die anderen Katalysatoren Reinheiten von nur 53,8 bzw. 54,1 % ergeben.

γ) ohne Katalysatoren und Lösungsmittel

Die oben durchgeführten Versuche zeigen, dass es nicht möglich ist, reinstes Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff in Butylcellosolve herzustellen. Auf Grund des Stickstoffgehaltes der Reaktionsprodukte muss man annehmen, dass neben Ammelin auch Ammelid und Melamincyanurat entstehen. Es soll nun untersucht werden, welchen Einfluss die Aenderung des Molverhältnisses Harnstoff/Dicyandiamid auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ausübt. Erwartungsgemäss sollte mit einem Harnstoffüberschuss Ammelid entstehen wie nachfolgende Reaktionsgleichung zeigt:



Die Reaktion wurde in einem 250 cm³ Rundkolben vorgenommen. Es hat sich herausgestellt, dass man, beim Arbeiten ohne Lösungsmittel, erst von 200° C an befriedigende Resultate erhält.

Tabelle 9

Synthese von Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff ohne Lösungsmittel und Katalysator

Versuch I:

42 g Dicyandiamid

30 g Harnstoff

Molverhältnis 1 : 1

Versuch II:

21 g Dicyandiamid

60 g Harnstoff

Molverhältnis 1 : 4

Versuch III:

21 g Dicyandiamid

90 g Harnstoff

Molverhältnis 1 : 6

Versuch	Temperatur	Reaktionsdauer	Rohprodukt	Reinprodukt	Stickstoffgehalt	Ausbeute
	°C					
I	200	20	60,0	49,2	54,2	77,5
	250	20	56,0	47,2	54,0	74,4
	200	200	58,0	57,0	54,4	89,9
	250	200	55,4	53,0	54,8	83,4
II	200	20	75,0	42,8	50,4	66,9
	250	20	73,2	42,6	50,1	66,5
	200	200	64,0	43,0	50,0	67,3
	250	200	63,1	43,0	50,2	67,3
III	200	20	95,0	44,1	50,5	69,0
	250	20	90,6	43,4	50,0	67,7
	200	200	93,0	54,0	49,1	70,4
	250	200	91,4	44,0	50,0	68,8

Bei Versuch I wurde für die Berechnung der Ausbeute die Bildungsgleichung für Ammelin verwendet. Es stellte sich heraus, dass bei 250^oC und einer Reaktionsdauer von 200 Minuten reines Ammelin entstand (Differenz des Stickstoffgehaltes 0,3 %).

Für die Berechnung der Ausbeuten in den Versuchen II und III wurde die Bildungsgleichung des Ammelids verwendet. Der Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte sinkt auch in Anwesenheit eines grossen Harnstoffüberschusses (1 : 6) nicht unter

49,4 %. Man sieht also, dass es unmöglich ist, Ammelid aus Harnstoff und Dicyandiamid ohne Lösungsmittel herzustellen.

Auf Grund der Erfahrungen, wonach beim Erhitzen von Dicyandiamid und Harnstoff in Butylcellosolve auf Temperaturen zwischen 125 und 175° C ein wasserunlösliches Gemisch mit niederem Stickstoffgehalt entsteht, soll nun versucht werden, Ammelid aus Dicyandiamid und Harnstoff im Ueberschuss in Butylcellosolve herzustellen.

4. Synthese von Ammelid

a) aus Dicyandiamid und Harnstoff

Da nun weiter oben festgestellt wurde, dass der Stickstoffgehalt des wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit steigender Temperatur abnimmt, wurden nachfolgende Versuche bei 170° C durchgeführt.

Tabelle 10

Herstellung von Ammelid aus Dicyandiamid und Harnstoff in Butylcellosolve

Versuch I:	2,1 g Dicyandiamid 6,0 g Harnstoff 17 g Butylcellosolve	Molverhältnis 1 : 4
Versuch II:	2,1 g Dicyandiamid 12,0 g Harnstoff 23,0 g Butylcellosolve	Molverhältnis 1 : 8
Versuch III:	2,1 g Dicyandiamid 18,0 g Harnstoff 32,6 g Butylcellosolve	Molverhältnis 1 : 12

Temperatur 170° C

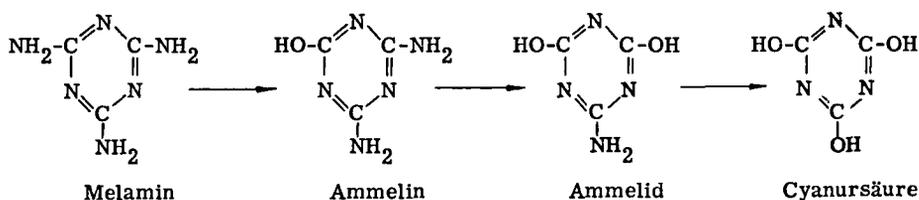
Reaktionsdauer 6 Stunden

Versuch	Reinprodukt g	Stickstoffgehalt %	Ausbeute % der Theorie
I	3,2	47,2	50,8
II	3,1	46,8	48,7
III	3,3	46,1	50,8

Die in Tabelle 10 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass auch in Gegenwart von Butylcellosolve bei 170° C ein Reaktionsprodukt mit einem Stickstoffgehalt unter 49,4 % anfällt, ein Zeichen, dass bei diesen Reaktionsbedingungen Ammelid entsteht. Je kleiner das Molverhältnis Dicyandiamid/Harnstoff wird, desto geringer ist auch der Stickstoffgehalt.

b) durch Hydrolyse von Melamin

Die Hydrolyse von Melamin in Gegenwart von starker Säure verläuft nach folgendem Reaktionsschema:



10 g (0,8 Mol) Melamin wurden unter starkem Rühren langsam in 60 cm³ Schwefelsäure gegeben. Dabei stieg die Temperatur auf 90° C. Sobald alles Melamin hinzugefügt war, wurde auf 150° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die stark saure Lösung mit 60 cm³ Wasser verdünnt und anschliessend mit Ammoniumcarbonat neutralisiert. Dabei fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der viermal mit 200 cm³ heissem Wasser gewaschen wurde.

Tabelle 11

Herstellung von Ammelid durch Hydrolyse von Melamin

Ansatz: 10 g Melamin in 60 cm³ konzentrierter Schwefelsäure
Temperatur 150° C

Reaktionsdauer min	Reinprodukt g	Stickstoffgehalt %	Ausbeute % der Theorie
60	7,2	45,2	72,0
100	7,0	44,6	70,0
120	7,3	44,0	73,0
120	7,6	43,9	76,0

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, entsteht bei kurzer Reaktionsdauer vorerst ein Reaktionsgemisch aus Ammelid und Ammelin. Mit steigender Reaktionsdauer nimmt der Stickstoffgehalt ab und erreicht dann bei 120 Minuten den theoretischen Wert für Ammelid.

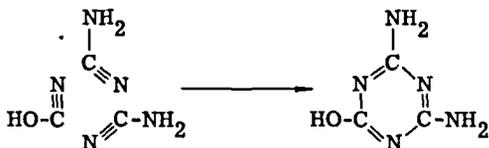
Auf Grund der Erfahrungen, die an Hand der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche gesammelt wurden, kann man folgendes festhalten:

Die Synthese von Ammelin aus Dicyandiamid und Biuret, wie sie von der *Ba-dischen Anilin- und Soda-Fabrik* vorgeschlagen und formuliert wurde, ergibt kein reines Ammelin. Auf Grund des Stickstoffgehaltes der Reaktionsprodukte muss man annehmen, dass im günstigsten Fall Melamincyanurat oder dann ein Gemisch von Ammelin und Ammelid entstehen.

Die Synthese von Ammelin aus Cyanamid und Harnstoff ergab ebenfalls keine befriedigende Resultate.

Es ist gelungen, reines Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff herzustellen. Im Gegensatz zu den Angaben der *American Cyanamid Co.*⁸⁶⁾ ergab die Synthese ohne Lösungsmittel und Katalysator die besten Ergebnisse. Wohl erhielt man in Butylcellosolve und in Gegenwart von Katalysatoren höhere Ausbeuten an wasserunlöslichen Produkten, doch musste an Hand des Stickstoffgehaltes festgestellt werden, dass sich immer ein Gemisch von Ammelin und Ammelid bildete.

Die Bildung von Melamin aus Cyanamid und Dicyandiamid geht durch Trimerisation dieser Ausgangsprodukte vor sich. Ferner ist bekannt, dass die Cyansäure zu Cyanursäure und Cyanchlorid zu Cyanurchlorid trimerisiert. Die Bildung von Ammelin und Ammelid aus Harnstoff und Dicyandiamid scheint nun durch Mischtrimerisation von Cyansäure und Cyanamid, wie folgendes Beispiel zeigt, vor sich zu gehen.



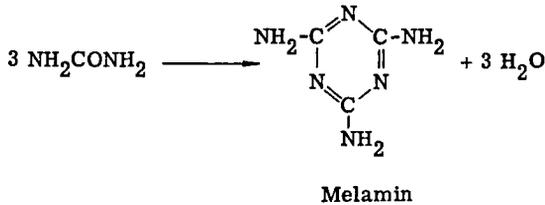
Gestützt auf diese Annahme wurde versucht, aus Harnstoff und Dicyandiamid durch Erhöhung der Harnstoffmenge Ammelid herzustellen. An Hand der durchgeführten Versuche ergibt sich, dass bei Temperaturen oberhalb 200° C ohne Lösungsmittel und Katalysatoren auch bei einem Molverhältnis Dicyandiamid/Harnstoff von 1 : 6 kein Ammelid nachgewiesen werden konnte. Wird die gleiche Reaktion in Butylcellosolve bei 170° C ausgeführt so entsteht, wie an Hand des Stickstoffgehaltes nachgewiesen wurde, ein Reaktionsgemisch bestehend aus Ammelid und Ammelin. Deshalb musste

für die Herstellung von Ammelid ein anderer Weg gesucht werden. Durch Hydrolyse von Melamin mit konzentrierter Schwefelsäure ist es gelungen, reines Ammelid herzustellen.

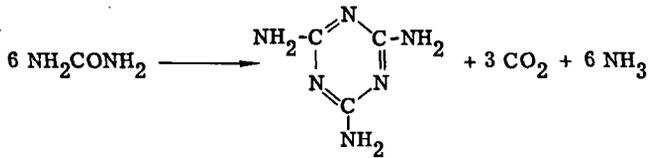
III. Untersuchungen über die Bildung von Melamin aus Harnstoff

1. Allgemeines

Die verschiedenen Angaben über die Herstellung von Melamin aus Harnstoff zeigen, dass es nicht gelingt, aus dieser Verbindung Melamin in Ausbeuten von über 50 % herzustellen, wenn folgende Gleichung der Reaktion zu Grunde gelegt wird:



Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erwähnt wurde, beruhen die Angaben über Ausbeuten zwischen 95 und 96 % auf Berechnungen gemäss nachstehender Gleichung:



Bei dieser Gleichung ist berücksichtigt, dass sechs Mole Wasser ein Mol Melamin in drei Mole Kohlendioxyd und sechs Mole Ammoniak zersetzen.

Es soll nun die Synthese von Melamin aus Harnstoff näher untersucht und dabei der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Bildung von Melamin ermittelt werden. Ferner sollen die anfallenden Nebenprodukte analytisch untersucht werden.

2. Apparatives und Korrosion

Die Versuche wurden in einem 120 cm^3 Chrom-Nickel-Stahlautoklaven durchgeführt. Infolge der Korrosionsgefahr wurde der Autoklav mit einem Glaseinsatz versehen. Dadurch konnte verhindert werden, dass die korrodierende Harnstoffschmelze mit der Autoklavenwand in Berührung kam. Das Ammoniak füllte man mit einem Umfüllungsgefäß in den Autoklaven ein. Um diesen auf die entsprechende Reaktionstemperatur zu heizen, wurde eine Aufheizzeit von ca. 30 Minuten benötigt. Ein Kontaktmilivoltmeter erlaubte die Temperatur bis auf $\pm 5^\circ \text{C}$ genau einzustellen. Bei der Reaktion entstanden Ammoniak und Kohlendioxyd. Unterhalb einer Temperatur von 65°C reagieren diese Gase miteinander und bilden festes Ammoniumcarbaminat und Ammoniumcarbonat. Um Verstopfungen zu vermeiden, war man gezwungen, den Autoklaven oberhalb dieser Temperatur zu entleeren. Nach beendeter Reaktion wurde das feste Produkt während 4 Stunden im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Bei dieser Temperatur zersetzten sich noch vorhandenes Ammoniumcarbaminat und Ammoniumcarbonat. Während der Reaktion musste der Autoklavendeckel gekühlt werden. Dadurch wurde auch erzielt, dass das Melamin im oberen Teil des Autoklaven sublimierte und nach dem Versuch bequem aus diesem entnommen werden konnte.

3. Analytisches

Auf die Bestimmung von Melamin wurde besonders Wert gelegt. Die Analysenmethode von A. A. Korinfskij¹⁰⁶⁾, der Melamin als Pikrat bestimmte, musste in Hinblick auf die störende Wirkung der vorhandenen Nebenprodukte geprüft werden. Ueber die Analyse von Biuret, Cyanursäure, Ammelid und Ammelin wurde in den Kapiteln I und II dieser Arbeit berichtet.

a) Analyse nach Korinfskij

0,2 bis 0,3 g Melamin wurden in 50 cm^3 heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten in einem Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 cm^3 aufgefüllt. 50 cm^3 dieser Lösung wurden mit 50 cm^3 Eisessig angesäuert und auf 80°C erwärmt. Zu dieser heissen Lösung liess man 100 cm^3 gesättigte Pikrinsäurelösung zutropfen. Dann wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis sich feine Melaminpikratnadeln ausschieden. Zur vollständigen Ausfällung des Pikrates wurde anschliessend auf 0°C gekühlt. Nach anderthalb Stunden wurde abfiltriert, dreimal mit 20 cm^3 gesättigter Melaminpikratlösung und zweimal mit wenig Aether gewaschen.

Blindversuch: Einwaage 0,2578 g Melamin
 Auswaage 0,1432 g Melaminpikrat
 Analysenfaktor 0,355

$$\frac{0,1432 \cdot 0,355 \cdot 5 \cdot 100}{0,2578} = 98,8 \% \text{ Melamin}$$

Korinfskij gibt für seine Analysenmethode einen Korrekturfaktor von 0,0048 an. Bei obigem Blindversuch beträgt dieser nur 0,0018 und die allgemeine Formel für die Bestimmung des Melamingehaltes lautet

$$\frac{(a + 0,0018) \cdot 5 \cdot 0,355 \cdot 100}{e} = \% \text{ Melamin}$$

a = Auswaage Melaminpikrat

e = Einwaage Melamin

b) Bestimmung von Melamin neben Harnstoff, Cyanursäure und Biuret

50 cm³ Melaminlösung (0,2 bis 0,3 g genau abgewogen in 250 cm³ Wasser) und 10 cm³ einer Stammlösung der oben erwähnten wasserlöslichen Verbindungen wurden in einem Becherglas mit 50 cm³ Eisessig und nach Erhitzen auf 80° C mit 100 cm³ gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt. Bei Harnstoff und Biuret als Begleitsubstanzen traten keine Schwierigkeiten auf. Beim Mischen einer Cyanursäurelösung mit einer Melaminlösung entstand aber sofort ein wasserunlöslicher Niederschlag. Durch Zugabe von Eisessig löste sich dieser wieder auf. Dieser Niederschlag bestand aus Melamincyanurat.

Tabelle 12

Bestimmung von Melamin neben Harnstoff, Cyanursäure und Biuret

Begleitverbindung	Zusatz zur Analyse g	Melamin g	Pikrat g	Melamingehalt %
Harnstoff	0,1210	0,2395	0,1324	99,5
Cyanursäure	0,1765	0,2395	0,1329	99,9
Biuret	0,2072	0,2679	0,1489	100,0

Wie Tabelle 12 zeigt, haben die oben erwähnten wasserlöslichen Komponenten keinen Einfluss auf die Bestimmung von Melamin. Wenn aber Cyanursäure neben Melamin in einem Reaktionsgemisch vorhanden ist und das Melamin mit Wasser herausgelöst werden soll, um es auf diese Weise von Ammelid und Ammelin zu trennen, so wird eine entsprechende Menge durch Bildung von Melamincyanurat als Niederschlag gefällt und dadurch der Bestimmung entzogen.

c) Bestimmung von Melamin neben Ammelid und Ammelin

Folgende Analysen zeigen, dass die Bestimmung von Melamin neben Ammelid und Ammelin nach der Methode von Korinfskij ungenügende Ergebnisse liefern.

1. Einwaage:	0,2439 g Melamin
	0,6367 g Ammelid
Auswaage:	0,1132 g Melaminpikrat
Melamingehalt	<u>82,5%</u>
2. Einwaage:	0,2814 g Melamin
	0,5280 g Ammelin
Auswaage:	0,1855 g Melaminpikrat
Melamingehalt	<u>117,0%</u>
3. Einwaage:	0,2134 g Melamin
	0,2300 g Ammelid
	0,2216 g Ammelin
Auswaage:	0,1305 g Melaminpikrat
Melamingehalt	<u>108,7%</u>

Die Resultate sind somit in Anwesenheit von Ammelin zu hoch und in Gegenwart von Ammelid zu niedrig. Es wird nun vermutet, dass Ammelid und Ammelin in heissem Wasser in Lösung gehen und dadurch die Melaminbestimmung stören. Aus der Literatur ist bekannt, dass Ammelin mit Pikrinsäure ein Pikrat bildet. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass Ammelid in Lösung, ähnlich wie die Cyanursäure, mit Melamin einen wasserunlöslichen Niederschlag bildet. Dadurch können die zu niedrigen Werte für Melamin in Anwesenheit von Ammelid erklärt werden. Nun soll die Löslichkeit von Ammelid und Ammelin in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden.

d) Bestimmung der Löslichkeit von Ammelid und Ammelin in Wasser

0,5 bis 0,6 g Ammelid bzw. Ammelin wurden in einem Becherglas in 100 cm³ destilliertem Wasser unter mehrmaligem Schütteln während einer Stunde bei konstanter Temperatur gelöst. Anschliessend wurde abfiltriert und der unlösliche Anteil bestimmt.

Löslichkeit von Ammelid und Ammelin in Wasser

Temperatur ° C	Ammelin g/100 cm ³ H ₂ O	Ammelid g/100 cm ³ H ₂ O
20	0,0050	0,0032
45	0,0065	0,0042
55	0,0079	0,0064
80	0,0370	0,0150

Es sind somit bis zu 55° C nur 0,008 g Ammelin und 0,06 g Ammelid löslich. Oberhalb 55° C nimmt die Löslichkeit von Ammelin und Ammelid stark zu. Deshalb soll bei den folgenden Melaminbestimmungen das Herauslösen des Melamins bei 55° C vorgenommen werden.

e) abgeänderte Bestimmung des Melamins

0,2 bis 0,3 g Melamin und jeweils 0,1 bis 0,2 g Ammelid und Ammelin wurden in einem 200 cm³ Becherglas in 100 cm³ destilliertem Wasser bei 55° C während einer Stunde gelöst. Anschliessend wurde in einem vorgewärmten Glasfiltertiegel filtriert. Das Filtrat wurde mit destilliertem Wasser auf 250 cm³ aufgefüllt, und 50 cm³ dieser Lösung, wie oben beschrieben, analysiert:

1. Einwaage:	0,2640 g Melamin
	0,1040 g Ammelin
Auswaage:	0,1523 g Melaminpikrat
Melamingehalt	<u>102,5 %</u>

2. Einwaage:	0,2098 g Melamin
	0,1144 g Ammelid
Auswaage:	0,1194 g Melaminpikrat
Melamingehalt	<u>101,3 %</u>
3. Einwaage:	0,2395 g Melamin
	0,1084 g Ammelin
	0,1007 g Ammelid
Auswaage:	0,1325 g Melaminpikrat
Melamingehalt	<u>101,7 %</u>

Die erhaltenen Analysenergebnisse zeigen, dass die Bestimmung von Melamin neben Ammelid und Ammelin genügend genaue Resultate ergibt, wenn das zu analysierende Gemisch bei 55° C in Lösung gebracht wird.

4. Versuche

Auf Grund der Erfahrungen, die E. Lienhard⁶⁾ bei der Pyrolyse von Harnstoff unter Druck gesammelt hatte, wurden alle Versuche mit einem Ammoniaküberschuss durchgeführt. Dadurch war es auch möglich, vergleichende Betrachtungen mit den Synthesen von Melamin aus Cyanursäure, Ammelid und Ammelin zu machen, denn aus diesen Verbindungen entsteht Melamin nur in Anwesenheit von Ammoniak. Durch den Ammoniakzusatz konnte auch der Druck beliebig geändert werden. In folgenden Versuchen wurde zuerst die optimale Reaktionsdauer und anschliessend der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Melaminbildung bestimmt.

a) Bestimmung der optimalen Reaktionszeit

9,0 g Harnstoff wurden in den Autoklaven eingefüllt. Nach Zugabe von 10 g Ammoniak wurde auf die entsprechende Temperatur geheizt. In folgender Tabelle und graphischen Darstellung sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 13

Bildung von Melamin aus Harnstoff in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Ansatz: 9,0 g Harnstoff + 10 g Ammoniak

Reaktionsdauer min	Druck at	festes Reaktions- produkt g	Melamin % der Theorie
a) bei 400° C			
30	180	3,6	19,5
60	185	3,4	37,5
90	190	3,2	43,0
120	195	3,1	43,5
180	195	3,0	42,5
330	190	3,0	43,0
b) bei 375° C			
30	155	3,8	12,5
60	155	3,6	23,0
90	160	3,4	30,0
120	165	3,3	31,0
180	165	3,3	30,0
330	170	3,2	29,1

Die Resultate zeigen, dass die Ausbeute an Melamin bei einer Reaktionsdauer von 120 Minuten ein Maximum erreicht und nicht weiter ansteigt.

Tabelle 14

Herstellung von Melamin aus Harnstoff

Autoklavenvolumen 120 cm³

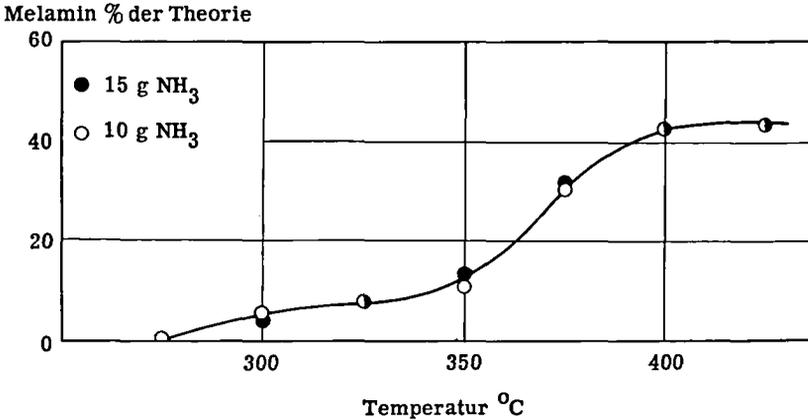
Reaktionsdauer 2 Stunden

Harnstoffmenge 9,0 g

Temperatur °C	Druck at	festes Produkt g	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte				Melamin % der Theorie
			wasserunlöslich		wasserlöslich		
			total %	Stick- stoffge- halt %	total %	Melamin %	
a) 10 g Ammoniak							
275	115	4,2	16,6		83,4	0	0
300	135	4,1	34,9		65,7	5,5	5,0
325	150	4,1	55,9		44,1	11,7	7,6
350	160	4,1	62,0	48,6	38,0	15,5	10,2
375	165	3,4	33,3		66,7	56,1	30,0
400	180	3,2	9,3	51,0	90,7	82,7	42,0
425	195	3,1	4,2		95,8	87,5	43,0
b) 15 g Ammoniak							
275	200	4,0	8,2		91,2	1,0	0,6
300	220	4,0	28,4		71,6	6,3	4,0
325	250	3,8	48,7		51,3	11,3	6,8
350	280	3,6	60,5	50,4	39,5	23,1	13,2
375	300	3,6	34,9		65,1	54,9	31,4
400	330	3,4	13,9	50,4	86,1	78,8	41,3
425	340	3,3	10,0		90,0	82,2	43,0

Figur 4

Bildung von Melamin aus Harnstoff in Abhängigkeit von der Temperatur



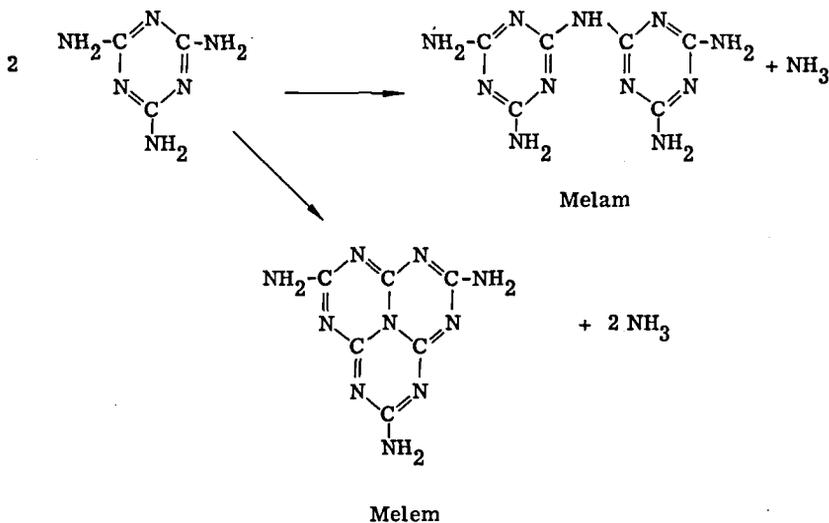
In Tabelle 14 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt. Das Reaktionsprodukt zerfällt in einen wasserunlöslichen und einen wasserlöslichen Anteil. Wie schon früher erwähnt, können im wasserunlöslichen Teil Ammelid, Ammelin und Melamincyanurat vorhanden sein. Mit zunehmender Temperatur steigt der Stickstoffgehalt des wasserunlöslichen Reaktionsanteils über den Wert des Melamincyanurates (49,4 %). Somit ergibt sich, dass Ammelin vorhanden sein muss. Im wasserlöslichen Reaktionsanteil konnten neben Melamin Harnstoff und Spuren von Biuret nachgewiesen werden. Der Nachweis für Cyanursäure fiel negativ aus. Dies ist begreiflich, da diese Säure in wässriger Lösung mit Melamin das Cyanurat gibt. Die graphische Darstellung der Melamin-Ausbeute in Funktion der Temperatur zeigt, dass die Melaminausbeute mit steigender Temperatur bis zu 400° C zunimmt und anschliessend konstant bleibt. Bis 350° C nimmt sie langsam, anschliessend rascher zu. Eine Erhöhung des Druckes auf den doppelten Wert hat auf die Bildung des Melamins keinen Einfluss. Der Reaktionsdruck nahm im Verlaufe der Reaktion bei konstanter Temperatur durchschnittlich um 10 bis 15 at zu. Dies ist begreiflich, weil aus Harnstoff zuerst Ammoniak abgespalten werden musste. Bis zu 350° C nimmt der wasserunlösliche Reaktionsanteil zu und anschliessend bei höheren Temperaturen ab. Es scheint also, dass bei Temperaturen bis zu 350° C Ammelid und Ammelin entstehen, die dann bei höheren Temperaturen zu Melamin aminiert werden.

Im folgenden soll nun zuerst die Stabilität des Melamins untersucht werden und anschliessend die Bildung von Melamin aus den verschiedenen Nebenprodukten, die teils vermutet und teils nachgewiesen wurden.

IV. Stabilität des Melamins

1. Thermische Stabilität

Aus der Literatur ist bekannt, dass Melamin beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt bei Normaldruck rasch unter Ammoniakabspaltung zersetzt wird. Dabei entstehen nach Angaben der American Cyana mid Co.⁹⁰⁾ Melam und Melem.



Ferner hat E. Lienhard⁶⁾ gezeigt, dass Melamin unter Ammoniakdruck (120 - 125 at) bis zu 400^o C praktisch beständig ist. Infolgedessen darf man annehmen, dass bei hohen Drucken, wie sie in der vorliegenden Arbeit angewandt werden, keine thermische Melaminzerersetzung stattfindet. Diese Tatsache ist für die Identifizierung des wasserunlöslichen Reaktionsanteils von grosser Bedeutung, denn wenn Melam und Melem vorhanden wären, könnten nur unbestimmte Aussagen über das wasserunlösliche Produkt gemacht werden.

2. Hydrolytische Stabilität

Die meisten Aminierungen stellen Gleichgewichtsreaktionen dar. Das Gleichgewicht kann durch Druck, Temperatur und durch die Konzentration der Reaktionspartner nach links oder rechts verschoben werden. Melamin ist gegenüber Wasser bei Normaldruck bis zu 100° C beständig. Eine neutrale, wässrige Melamin-Lösung kann längere Zeit zum Sieden erhitzt werden, ohne dass dabei Verluste eintreten. Von dieser Eigenschaft wird denn auch bei der Reinigung des Produktes durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser Gebrauch gemacht. Ferner ist bekannt, dass Melamin nach Ueberschreiten eines pH-Wertes von 13 schnell hydrolysiert wird¹⁰⁷⁾. Da nun einerseits die Bildung von Melamin aus Harnstoff nur unter Abspaltung von Wasser vor sich gehen kann und andererseits Ammoniak im Ueberschuss zum Schutze des Melamins anwesend sein muss, war es notwendig, den Einfluss von Wasser auf Melamin bei den Herstellungsbedingungen zu ermitteln.

In folgender Versuchsreihe wurden 6,3 g Melamin und 10 g flüssiges Ammoniak mit einer entsprechenden Menge Wasser in das Reaktionsgefäß eingefüllt. Dieses wurde auf 400° C erhitzt und während 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Resultate sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15

Hydrolyse des Melamins in Abhängigkeit vom Wasserzusatz

Temperatur 400° C

Reaktionsdauer 2 Stunden

Ansatz: 6,3 g Melamin + 10 g Ammoniak + Wasser

H ₂ O-Zusatz g	Enddruck at	festes Reaktionsprodukt g	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte			Melamin	
			wasserunlöslich		Melamin %	unzer- setzt %	zer- setzt %
			total %	Stickstoffgehalt %			
1	170	5,3	4,7		94,2	79,0	21,0
2,5	170	3,6	6,2		90,3	52,0	48,0
3,0	190	3,3	11,0	49,3	86,4	41,0	59,0
4,5	195	1,8	17,5	47,5	76,8	22,0	78,0
5,4	205	1,2	19,6	47,9	73,6	14,1	85,9

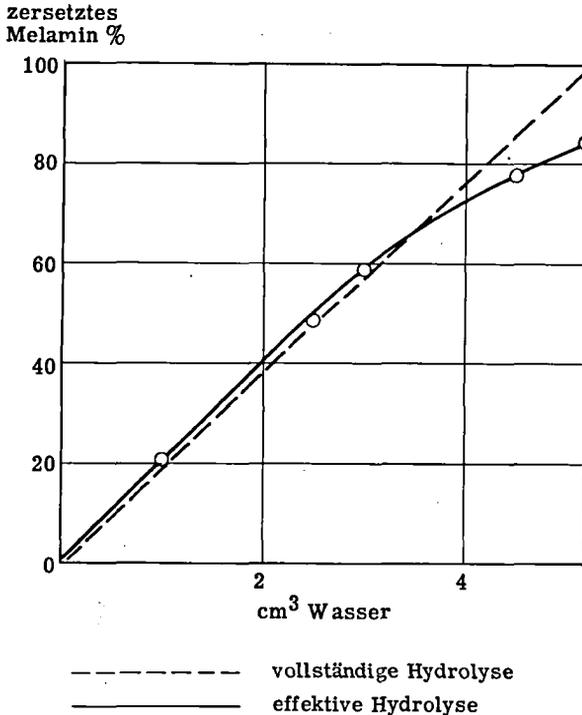
Figur 5

Hydrolyse des Melamins in Abhängigkeit vom Wasserzusatz

Temperatur 400° C

Reaktionsdauer 2 Stunden

Ansatz: 6,3 g Melamin + 10 g Ammoniak + Wasser



Figur 5 zeigt, dass Melamin bei den gewählten Reaktionsbedingungen von Wasser zersetzt wird. Die gestrichelte Linie gibt an, wieviel Melamin bei einem vollständigen Verlauf der Hydrolyse durch eine bestimmte Wassermenge zersetzt würde. Durch die ausgezogene Kurve wird der tatsächliche Hydrolysevorgang als Funktion der zugegebenen Wassermenge dargestellt. Man erkennt, dass bis zu einem Wasserzusatz von 3,0 g die beiden Kurven zusammenfallen. Ueber diesen Punkt hinaus verläuft die Hydrolyse nicht mehr vollständig.

Bei der Herstellung von Melamin aus Harnstoff, Biuret und Cyanursäure werden pro Mol Melamin 3 Mole Wasser frei. Dies entspricht bei den gemachten Ansätzen

einer Wassermenge von 2,7 g. In diesem Fall aber findet noch vollständige Hydrolyse statt. Es wird also nie möglich sein, aus Harnstoff, Biuret und Cyanursäure Melamin in Ausbeuten von mehr als 50 % der Theorie zu erhalten. Weiterhin wird man bei Ammelid und Ammelin als Ausgangsprodukte für die Melaminsynthese nie Ausbeuten von über 66,6 bzw. 83,4 % der Theorie Melamin erhalten.

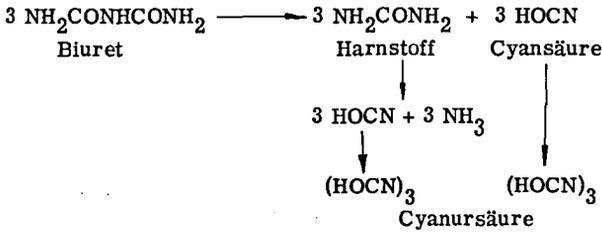
Da im Reaktionsprodukt neben Melamin und Harnstoff auch Wasserunlösliches festgestellt werden konnte, muss angenommen werden, dass die Hydrolyse von Melamin über Ammelin, Ammelid, Cyanursäure, Harnstoff zu Ammoniak und Kohlendioxyd verläuft. Diese Ergebnisse der Hydrolyse des Melamins sollen nun durch Melaminsynthesen aus den verschiedenen Zersetzungsprodukten des Harnstoffes bekräftigt werden. Gleichzeitig soll versucht werden, an Hand dieser Reaktionen Anhaltspunkte über den Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Harnstoff zu ermitteln.

V. Synthese des Melamins aus den verschiedenen Zersetzungsprodukten des Harnstoffes

Wie schon früher gezeigt wurde, entstehen bei der thermischen Zersetzung des Harnstoffes Biuret, Cyanursäure, Ammelid und Ammelin. Während Biuret, das dimer des Harnstoffes, ein lineares Molekül darstellt, handelt es sich bei Cyanursäure, Ammelid und Ammelin um cyclische Verbindungen mit einem s-Triazinring. Bei den drei letztgenannten Verbindungen müssen zur Bildung von Melamin die einzelnen OH-Gruppen durch Ammoniak ersetzt werden. Bei Biuret muss noch zusätzlich der s-Triazinring gebildet werden.

1. Herstellung aus Biuret

Biuret ist oberhalb seines Schmelzpunktes (193°C) unbeständig und zerfällt, wie folgende Gleichungen zeigen, in Harnstoff und Cyansäure. Aus diesen Produkten entsteht bei hohen Temperaturen Cyanursäure.



Zur Berechnung der Ausbeute wurde folgende Reaktionsgleichung verwendet:

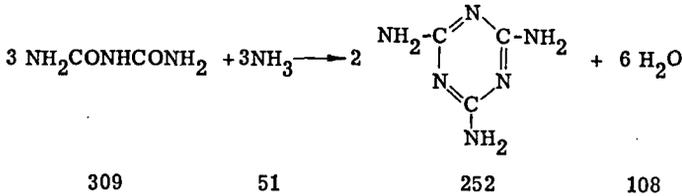


Tabelle 16

Herstellung von Melamin aus Biuret

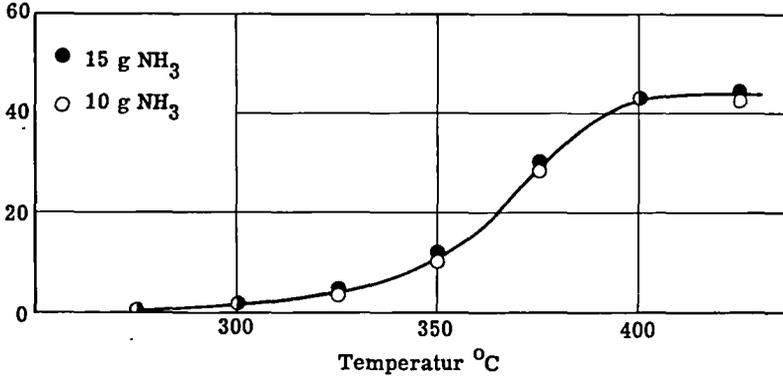
Autoklavenvolumen 120 cm³. Reaktionsdauer 2 Stunden. Biuret 7,7 g

Temperatur °C	Druck at	feste Produkte g	Zusammensetzung der Reaktions- produkte				Melamin % der Theorie
			wasserunlöslich		wasserlöslich		
			total %	Stickstoffgehalt %	total %	Melamin %	
a) 10 g Ammoniak							
275	110	5,0	31,8		68,2	0	0
300	135	5,0	32,9		67,1	2,5	2,0
325	145	4,7	44,5		55,5	4,5	3,4
350	155	4,0	50,4	49,1	49,6	15,6	10,0
375	175	3,4	23,0		77,0	52,4	28,3
400	180	3,3	7,3	48,2	92,7	82,2	43,0
425	200	3,1	4,3		95,7	86,6	42,5
b) 15 g Ammoniak							
275	185	5,0	21,6		78,4	0	0
300	220	5,0	27,0		73,0	2,5	2,0
325	230	5,2	31,1		68,9	5,5	4,5
350	240	4,7	49,4	49,8	50,6	16,6	12,4
375	285	4,4	32,4		67,6	43,0	30,0
400	315	4,4	26,9	50,6	73,1	62,3	43,5
425	330	4,2	22,8		77,2	66,0	44,0

Figur 6

Bildung von Melamin aus Biuret in Abhängigkeit von der Temperatur

Melamin
% der Theorie



Die graphisch dargestellten Resultate zeigen, dass die maximale Ausbeute bei 400 bis 425° C 43 % der Theorie nicht überschreitet. Eine Erhöhung des Druckes hat keinen Einfluss auf die Melaminbildung. Beim Vergleich dieser Resultate mit denen der Melaminsynthese aus Harnstoff ergeben sich ähnliche Resultate.

2. Herstellung aus Cyanursäure

Reaktionsgleichung:

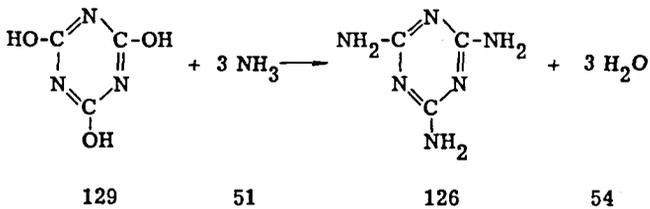


Tabelle 17

Herstellung von Melamin aus Cyanursäure

Autoklavenvolumen 120 cm³

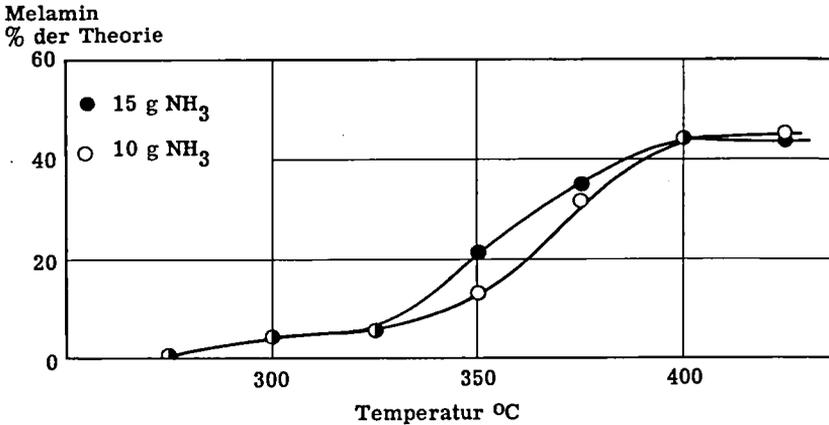
Reaktionsdauer 2 Stunden

Cyanursäure 6,45 g

Temperatur °C	Druck at	festes Produkt g	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte				Melamin % der Theorie
			wasserunlöslich		wasserlöslich		
			total %	Stickstoffgehalt %	total %	Melamin %	
a) 10 g Ammoniak							
275	100	4,4	36,2		63,8	0	0
300	120	4,4	73,5		26,5	6,5	4,2
325	130	4,8	78,2		21,8	7,1	5,6
350	140	4,0	67,1	47,8	32,9	20,5	13,0
375	155	4,0	49,5		50,5	49,8	31,6
400	170	3,3	14,7	48,2	85,3	84,7	44,5
425	180	3,2	11,5		89,0	88,6	45,0
b) 15 g Ammoniak							
275	190	4,5	71,2		28,8	0	0
300	200	4,5	68,2		31,8	5,6	4,0
325	210	4,4	66,0		34,0	9,5	6,7
350	245	3,5	51,4	49,2	48,6	36,2	20,5
375	270	3,1	38,7		71,3	69,2	34,8
400	280	3,4	18,2	50,3	81,8	81,3	43,8
425	290	3,4	19,1		80,9	79,7	43,0

Figur 7

Bildung von Melamin aus Cyanursäure in Abhängigkeit von der Temperatur

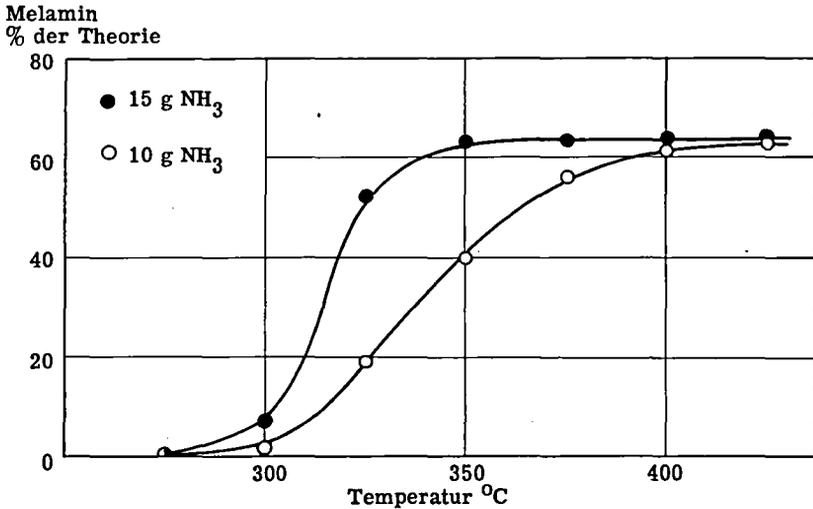


Die Herstellung von Melamin aus Cyanursäure ergibt bei 400 bis 425^o C eine maximale Ausbeute von 45 % der Theorie. Da es sich bei dieser Reaktion um eine Aminierung handelt, macht sich der Einfluss des Druckes bemerkbar, indem bei erhöhtem Druck im Temperaturbereich zwischen 325 und 400^o C um ca. 7 % höhere Ausbeuten erzielt werden. Ferner zeigt sich, dass der Reaktionsdruck bei diesen Versuchen im Durchschnitt um 10 at kleiner ist als bei den vorhergehenden Versuchen mit Harnstoff und Biuret als Ausgangsprodukten. Dies kann als Beweis dafür angesehen werden, dass die Cyanursäure direkt aminiert wird, während bei Harnstoff und Biuret vorerst noch Ammoniak abgespalten wird.

Im wasserlöslichen Reaktionsanteil wurde neben Melamin Harnstoff nachgewiesen. Mit steigender Temperatur nahm die Harnstoffmenge ab. Man muss annehmen, dass Cyanursäure bei Temperaturen bis zu 350^o C mit Ammoniak zusammen Harnstoff bildet. Erst bei höheren Temperaturen wird dieses Gleichgewicht auf die Seite der Cyanursäure verschoben.

Figur 8

Bildung von Melamin aus Ammelid in Abhängigkeit von der Temperatur



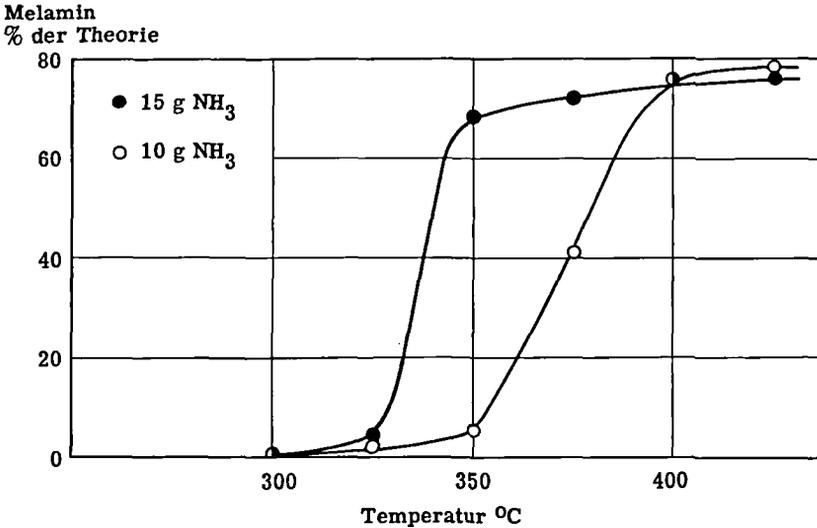
Die in Figur 8 graphisch dargestellten Ergebnisse zeigen, dass man bei 400 bis 425° C eine maximale Ausbeute von 64 % Melamin erhält. Der wasserunlösliche Reaktionsanteil nimmt mit steigender Temperatur ab; sein Stickstoffgehalt beträgt über 350° C 53 bis 54 % und liegt infolgedessen zum grössten Teil als Ammelin vor. Die Erhöhung des Druckes auf ungefähr den doppelten Betrag ergibt im Temperaturbereich zwischen 300 und 375° C eine Steigerung der Ausbeute. Bei 400 bis 425° C ergeben beide Versuchsreihen gleiche Ausbeuten. Weiterhin fällt auf, dass im wasserlöslichen Reaktionsanteil sehr wenig Harnstoff vorhanden ist. Ammelid ist also unter Ammoniakdruck beständig und wird über Ammelin zu Melamin aminiert.

4. Herstellung aus Ammelin

Bei der Herstellung von Melamin aus Ammelin muss nur noch eine Oxygruppe durch eine Aminogruppe ersetzt werden und infolgedessen wird, wie nachstehende Reaktionsgleichung zeigt, nur noch ein Mol Wasser frei. Man kann also eine maximale Ausbeute von 84 % Melamin erwarten.

Figur 9

Bildung von Melamin aus Ammelin in Abhängigkeit von der Temperatur

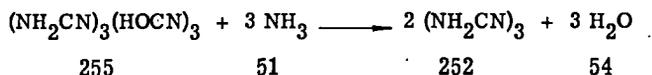


Aus Tabelle 19 und Figur 9 geht hervor, dass die Aminierung von Ammelin bei 400 bis 425^o C eine maximale Ausbeute von 78 % Melamin gibt. Auch hier wirkt sich der Druckeinfluss im Temperaturbereich zwischen 325 und 400^o C auf die Bildung von Melamin aus. Der Stickstoffgehalt des wasserunlöslichen Produktes beträgt bei 350 bis 400^o C 54,7 bis 54,8 %.

5. Herstellung aus Melamincyanurat

Die vorhergehenden Versuche haben gezeigt, dass die Melaminausbeute mit steigendem Stickstoffgehalt des Ausgangsproduktes zunimmt. Auf Grund folgender Versuche soll nun diese Tatsache noch bekräftigt werden, indem versucht werden soll, aus Melamincyanurat und einem Ammelid-Ammelin-Gemisch mit bekanntem Stickstoffgehalt Melamin herzustellen.

Reaktionsgleichung:



Wie die Reaktionsgleichung zeigt, entstehen anderthalb Mol Wasser auf ein Mol Melamin.

12,7 g Melamincyanurat und 10 g Ammoniak wurden im Autoklaven auf 400° C erhitzt. Die Reaktionsdauer betrug 2 Stunden. Es wurden 2 Versuche durchgeführt, die eine mittlere Melaminausbeute von 67,5 % Melamin ergaben. Wie aus Figur 10 hervorgeht, sollte man theoretisch 75 % Melamin erhalten.

6. Herstellung aus einem Ammelid-Ammelin-Gemisch

6,35 g eines Gemisches von Ammelid und Ammelin mit einem Stickstoffgehalt von 46 % wurden mit 10 g Ammoniak auf 400° C erhitzt und bei dieser Temperatur während zwei Stunden reagieren gelassen. Die mittlere Ausbeute an Melamin betrug 62,2 %. Die theoretisch mögliche Ausbeute, die diesem Stickstoffgehalt entspricht, beträgt 70 % Melamin.

Tabelle 20

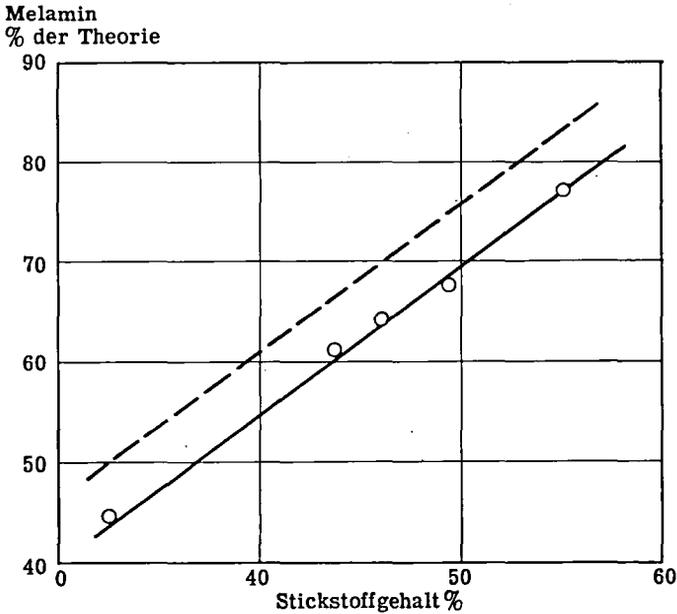
Ausbeute an Melamin als Funktion des Stickstoffgehaltes der Ausgangsprodukte

Temperatur 400° C
 Reaktionsdauer 2 Stunden
 10 g Ammoniak

Verbindung	Formel	Stickstoffgehalt %	Melamin % der Theorie
Cyanursäure	(HOCN) ₃	32,6	44,7
Ammelid	NH ₂ (OH) ₂ (CN) ₃	43,7	61,0
Ammelid-Ammelin-Gemisch		46,0	64,0
Melamincyanurat	(NH ₂ CN) ₃ (HOCN) ₃	49,4	67,5
Ammelin	HO(NH ₂) ₂ (CN) ₃	55,1	77,1

Figur 10

Bildung von Melamin in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der Ausgangsprodukte



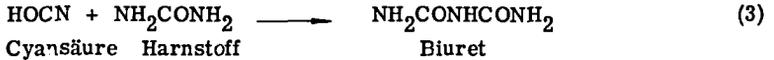
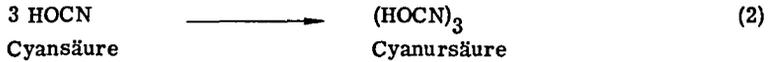
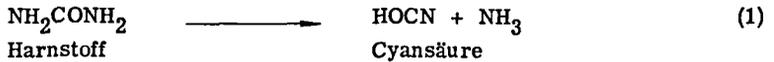
Die gestrichelte Gerade in Figur 10 gibt, unter Berücksichtigung des durch das Reaktionswasser zersetzten Melamins für Cyanursäure, Ammelid, Ammelin und für jegliches Gemisch dieser Verbindungen, die grösstmöglichen Ausbeuten an. Man sieht, dass die Melaminausbeute proportional mit dem Stickstoffgehalt der oben erwähnten Verbindungen zunimmt. An Hand dieser Geraden kann für jedes beliebige Gemisch von Ammelid und Ammelin die entsprechende maximale Ausbeute abgelesen werden, wenn man dessen Stickstoffgehalt kennt.

Die durchgeführten Versuche bestätigen diese Annahme und ergeben eine Gerade, die parallel zur gestrichelten Gerade verläuft. Die erhaltenen Resultate liegen etwa 5 % niedriger als die theoretischen.

VI. Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Harnstoff

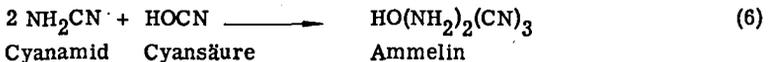
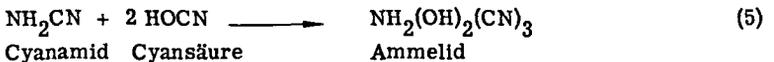
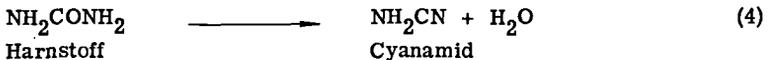
An Hand der ausgeführten Versuche über die Zersetzung von Harnstoff bei Normaldruck und der Synthesen von Melamin aus den verschiedenen Nebenprodukten, die bei der Melaminsynthese aus Harnstoff entstehen, konnten Anhaltspunkte über den Reaktionsmechanismus gewonnen werden.

Bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff bei Normaldruck fallen Biuret, Cyanursäure und ein Gemisch von Ammelid und Ammelin an. Die Bildung von Biuret und Cyanursäure kann an Hand der folgenden Gleichungen erklärt werden.

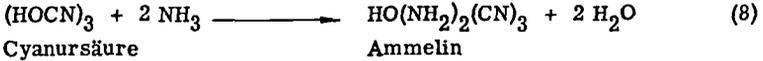
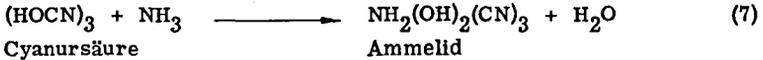


Beim Erhitzen des Harnstoffes bei Normaldruck über seinen Schmelzpunkt hinaus tritt thermische Dissoziation in Cyansäure und Ammoniak ein. Die Cyansäure trimerisiert entweder zu Cyanursäure oder bildet mit Harnstoff Biuret. Bei der Bildung der oben erwähnten Verbindungen wird, wie aus den Reaktionsgleichungen ersichtlich ist, kein Wasser abgespalten. Anders verhält es sich bei der Bildung von Ammelid und Ammelin. Diese beiden Verbindungen können nur durch Wasserabspaltung aus Harnstoff oder durch Aminierung der Cyanursäure entstanden sein, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht.

Bildung von Ammelid und Ammelin durch Wasserabspaltung aus Harnstoff



Bildung von Ammelid und Ammelin durch Aminierung der Cyanursäure

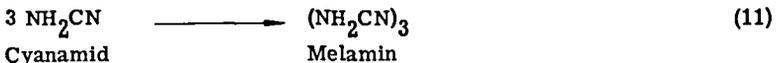
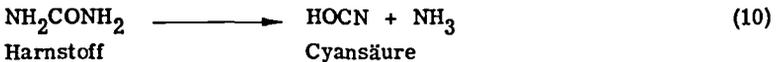
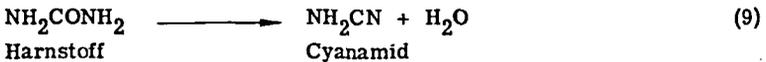


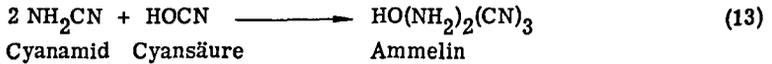
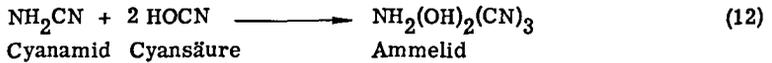
Da nicht anzunehmen ist, dass eine Aminierung der Cyanursäure bei Normaldruck stattfindet, muss man den Schluss ziehen, dass Ammelid und Ammelin durch Wasserabspaltung aus Harnstoff und anschließende Mischtrimerisation von Cyanamid und Cyansäure entstanden sind.

Bei der thermischen Zersetzung des Harnstoffes unter Ammoniakdruck beginnt die Bildung von Melamin oberhalb 275° C. Bis zu 350° C entstehen neben Melamin immer beträchtlichere Mengen wasserunlösliches Ammelid und Ammelin. Oberhalb dieser Temperatur nimmt dann dieser wasserunlösliche Reaktionsanteil ab und die Bildung von Melamin zu. Daran erkennt man, dass Ammelid und Ammelin in Melamin übergehen. Einen weiteren Beweis dafür, dass die Bildung von Melamin durch fortschreitende Aminierung von Cyanursäure über Ammelid und Ammelin vor sich geht, ergaben die Synthesen aus Cyanursäure, Ammelid und Ammelin. Dabei wurde gezeigt, dass bei der Melaminsynthese aus den beiden letzteren Verbindungen mit steigender Temperatur die Ausbeute an Melamin wie auch der Stickstoffgehalt des wasserunlöslichen Reaktionsanteils zunehmen.

Weil die Bildung von Melamin aus Ammelin erst bei 325° C beginnt, während Melamin aus Harnstoff, Biuret und Cyanursäure schon bei 300° C gebildet wird, muss angenommen werden, dass die Bildung von Melamin aus diesen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen nicht über Ammelid und Ammelin vor sich geht, sondern durch Wasserabspaltung aus Harnstoff und durch anschließende Trimerisation von Cyanamid.

Reaktionsmechanismus für Temperaturen unterhalb 325° C

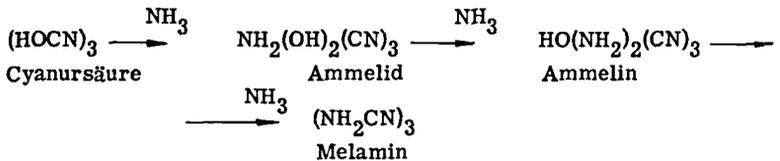
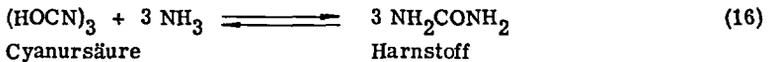
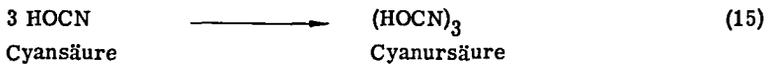
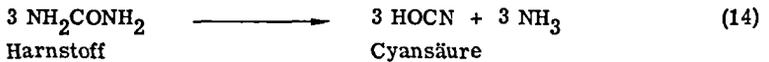




Aus diesem Reaktionsmechanismus geht hervor, dass aus Harnstoff gleichzeitig Ammoniak und Wasser unter Bildung von Cyanamid und Cyansäure abgespalten werden (Gleichung (9) und (10)). Aus drei Molen Cyanamid entsteht dann Melamin, während Ammelid und Ammelin durch Mischtrimerisation von Cyanamid und Cyansäure gebildet werden.

Im Temperaturbereich zwischen 325° C und 400° C verläuft die Bildung von Melamin aus Harnstoff nach folgendem Reaktionsmechanismus:

Reaktionsmechanismus für Temperaturen oberhalb 325° C



Oberhalb 325° C entsteht durch Ammoniakabspaltung aus Harnstoff Cyanursäure (Gleichung (14) und (15)). Wie Gleichung 16 zeigt, besteht zwischen Cyanursäure und Harnstoff ein Gleichgewicht. Bei Temperaturen über 325° C liegt dieses auf der Seite der Cyanursäure. Letztere wird dann sukzessive über Ammelid und Ammelin zu Melamin aminiert (Gleichung (17)).

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden auf Grund der Literatur die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Melamin sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der für die Melaminsynthese in Frage kommenden Verbindungen besprochen.

2. Es wurde festgestellt, dass die thermische Zersetzung des Harnstoffes bei Normaldruck Cyanursäure, Biuret und ein Gemisch von Ammelid und Ammelin ergibt. Bei Temperaturen unterhalb 180°C entsteht vorwiegend Biuret, oberhalb dieser Temperatur Cyanursäure, Ammelid und Ammelin. Die Bildung der beiden letzteren Körper lässt den Schluss zu, dass aus Harnstoff gleichzeitig in geringem Masse Wasser abgespalten wird, welches dann weiter Harnstoff zu Ammoniak und Kohlendioxyd hydrolysiert.

3. Für die Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Herstellung von Melamin aus Harnstoff wurden reines Ammelid und Ammelin hergestellt. Es ist gelungen, Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff in reinster Form herzustellen. Ammelid konnte durch partielle Hydrolyse von Melamin rein gewonnen werden.

4. Für die Bestimmung von Melamin in Anwesenheit von Ammelid und Ammelin wurde eine neue Analysenmethode entwickelt, da unter den herrschenden Verhältnissen die gebräuchlichen Methoden versagten. In diesem Zusammenhang wurde weiterhin festgestellt, dass Cyanursäure mit Melamin zusammen ein wasserunlösliches Salz, Melamincyanurat, bildet.

5. Die Darstellung von Melamin aus Harnstoff, Cyanursäure, Biuret, Ammelid und Ammelin unter Ammoniakdruck hat gezeigt, dass der Umsatz mit zunehmender Temperatur bis zu etwa 400°C ansteigt. Die Erhöhung des Reaktionsdruckes hat bei Harnstoff und Biuret auf den Verlauf der Reaktion keinen Einfluss, bewirkt aber bei Cyanursäure, Ammelid und Ammelin im Temperaturbereich zwischen 325 und 400°C eine Erhöhung des Umsatzes.

6. Es wurde bewiesen, dass Melamin auch unter Ammoniakdruck von Wasser zersetzt wird. Als Hydrolysenprodukte wurden Ammelid, Ammelin, Ammoniak und Kohlendioxyd nachgewiesen.

7. Die analytische Untersuchung der bei 400°C erhaltenen Reaktionsprodukte zeigte, dass die Synthese von Melamin aus Harnstoff, Biuret und Cyanursäure nur bis zur Hälfte des theoretisch möglichen Umsatzes verläuft, weil sowohl Harnstoff wie auch Melamin von dem bei der Reaktion entstehenden Wasser, zersetzt werden. Da bei der Bildung von Melamin aus Ammelid und Ammelin weniger Wasser entsteht, ist es in diesem Falle gelungen, entsprechend höhere Ausbeuten an Melamin zu erhalten.

8. Es wurde die Bildung von Melamin aus Melamincyanurat und einem Gemisch von Ammelid und Ammelin untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Ausbeute an Melamin mit zunehmendem Stickstoffgehalt proportional anstieg.

9. An Hand der Synthesen von Melamin aus den Zersetzungsprodukten des Harnstoffes konnten bestimmte Anhaltspunkte über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Melamin aus Harnstoff unter verschiedenen Bedingungen gewonnen werden.

Literaturverzeichnis

- 1) Hideo Kinoshita: Rev. Phys. Chem. Japan 24 19, 67 (1954)
25 34 (1955)
- 2) R. C. Haworth, F. G. Mann: J. chem. Soc. 1943, 603
- 3) E. A. Werner: J. chem. Soc. 103 1016, 2275 (1913)
- 4) E. Drechsel: J. prakt. Chem. (2) 11 302 (1875)
- 5) A. Smolka, Mh. Chem. 11 188, 209 (1890)
- 6) E. Lienhard: Diss. ETH (1954)
- 7) I. G. Farbenindustrie: DRP 577 340 (1929)
- 8) W. H. Warren, F. E. Wilson: Ber. deutsch. chem. Ges. 68 957 (1935)
- 9) C. Weltzien: Liebigs Ann. Chem. 107 219 (1858)
- 10) R. Walther: J. prakt. Chem. (2) 79 126 (1909)
- 11) H. Weith: Ber. deutsch. chem. Ges. 10 1743 (1877)
- 12) E. I. du Pont de Nemours Co.: USP 2 102 350 (1938)
- 13) J. Liebig: Liebigs Ann. Chem. 10 12 (1834)
- 14) A. W. Hofmann: Ber. deutsch. chem. Ges. 18 2765 (1885)
- 15) P. Klason: J. prakt. Chem. (2) 33 290 (1886)
- 16) American Cyanamid Co.: USP 2 566 230 (1951)
- 17) E. I. du Pont de Nemours Co.: BP 628 253 (1949)
- 18) American Cyanamid Co.: SP 279 630 (1952)
- 19) Ciba A. G.: SP 205 527 (1938)
- 20) Henkel & Cie.: SP 212 196 (1939)
- 21) British Oxygen Co. Ltd.: BP 625 305 (1949)
- 22) I. G. Farbenindustrie A. G.: SP 213 051 (1939)
- 23) American Cyanamid Co.: USP 2 265 824 (1939)
- 24) American Cyanamid Co.: USP 2 566 227 (1951)
- 25) Ciba A. G.: BP 466 957 (1935)
- 26) American Cyanamid Co.: BP 557 164 (1943)
- 27) M. M. Hoover: Chem. Ing. 57 (4) 132 (1950)
- 28) British Ind. Plastics: BP 533 426 (1941)
- 29) American Cyanamid Co.: USP 2 287 597 (1943)
- 30) L'Auxiliaire de Chemins de Fer: FP 977 633 (1951)
- 31) American Cyanamid Co.: BP 536 743 (1941)
- 32) I. G. Farbenindustrie A. G.: FP 817 895 (1937)
- 33) American Cyanamid Co.: USP 2 206 603 (1940)
- 34) Monsanto Chemical Co.: USP 2 500 489 (1950)
- 35) American Cyanamid Co.: USP 2 545 480 (1951)

- 36) American Cyanamid Co. : USP 2 658 891 (1953)
- 37) E. I. du Pont de Nemours: BP 583 504 (1946)
- 38) E. I. du Pont de Nemours: BP 628 255 (1949)
- 39) American Cyanamid Co. : USP 2 566 231 (1951)
- 40) E. I. du Pont de Nemours: BP 639 962 (1950)
- 41) Tako Okada: Jap. P 517 (1952)
- 42) Allied Chemical Dye: USP 2 550 659 (1951)
- 43) Allied Chemical Dye: USP 2 649 446 (1953)
- 44) Monsanto Chemical Co. : BP 644 374 (1950)
- 45) Monsanto Chemical Co. : USP 2 566 223 (1951)
- 46) Monsanto Chemical Co. : USP 2 566 224 (1951)
- 47) Ciba A. G. : SP 205 523 (1939)
- 48) Ciba A. G. : SP 209 503 (1941)
- 49) Ciba A. G. : BP 527 697 (1940)
- 50) Ciba A. G. : DRP 715 761 (1941)
- 51) American Cyanamid Co. : USP 2 561 390 (1951)
- 52) Y. Aitani: J.chem.Soc.Ind.Japan 47 880 (1944)
- 53) American Cyanamid Co. : BP 598 175 (1948)
- 54) American Cyanamid Co. : USP 2 615 018 (1952)
- 55) American Cyanamid Co. : USP 2 615 019 (1952)
- 56) American Cyanamid Co. : USP 2 575 629 (1951)
- 57) American Cyanamid Co. : USP 2 571 912 (1951)
- 58) American Cyanamid Co. : USP 2 577 201 (1951)
- 59) Monsanto Chemical Co. : BP 670 355 (1952)
- 60) American Cyanamid Co. : SP 285 131 (1949)
- 61) American Cyanamid Co. : BP 675 542 (1952)
- 62) Ciba A. G. SP 285 133 (1950)
- 63) H. Jackson, D. Northall: J.chem.Soc. 87 433 (1905)
- 64) American Cyanamid Co. : USP 2 475 709 (1945)
- 65) American Cyanamid Co. : USP 2 537 937 (1951)
- 66) E. I. du Pont de Nemours Co. : USP 2 542 762 (1951)
- 67) American Cyanamid Co. : USP 2 575 498 (1951)
- 68) American Cyanamid Co. : USP 2 312 217 (1943)
- 69) E. I. du Pont de Nemours Co. : USP 2 644 820 (1953)
- 70) A. Snell: Ind.Eng.Chem. 23 No. 5 474 (1951)
- 71) American Cyanamid Co. : USP 2 512 590 (1951)
- 72) Ciba A. G. : SP 229 408 (1948)
- 73) American Cyanamid Co. : USP 2 381 121 (1945)

- 74) American Cyanamid Co.: USP 2 413 755 (1947)
75) American Cyanamid Co.: USP 2 529 142 (1950)
76) F. Knapp: Liebigs Ann.Chem. 21 256 (1837)
77) J. H. Jäger: Ber.deutsch.chem.Ges. 9 1556 (1876)
78) O. Diels: Ber.deutsch.chem.Ges. 32 696 (1899)
79) G. Bouchardat: Liebigs Ann.Chem. 154 355 (1870)
80) Th. Poensgen: Liebigs Ann.Chem. 128 340 (1863)
81) E. Schmidt: J.prakt.Chem. 5 36 (1872)
82) E. Baumann: Ber.deutsch.chem.Ges. 6 1373 (1873)
83) A. Smolka, A. Friedreich: Mh. Chem. 9 701 (1888)
84) E. Bamberger: Ber.deutsch.chem.Ges. 23 1856 (1890)
85) Badische Anilin- und Soda-Fabrik: DBP 824 946 (1951)
86) American Cyanamid Co.: USP 2 653 936 (1953)
87) E. W. Hughes: J.Amer.chem.Soc., 63 1737 (1941)
88) R. C. Hirt: Paper on Molecular Structure and Spectroscopy, Ohio State University (June 1950)
89) B. Rathke: Ber.deutsch.chem.Ges. 20 1058 (1887)
90) American Cyanamid Co.: "The Chemistry of Melamine" (1954)
91) C. E. Redemann, H. J. Lucas: J.Amer.chem.Soc. 62 842 (1940)
92) C. E. Barnett: J.chem. Physics 34 1497 (1930)
93) A. Ostrogovich: Gazz.chim.ital. 65 566 (1935)
94) H. F. Payne: "Organic Coating Technology I" (1954)
95) H. P. Wohnsiedler: Ind.Eng.Chem. 44 2679 (1952)
96) A. Hantzsch: Ber.deutsch.chem.Ges. 32 575 (1899)
97) H. Biltz: Ber.deutsch.chem.Ges. 72 807 (1939)
98) L. Kahovec, K. W. Kohlrusch: Z.physikal. Chem. 193 188 (1944)
99) L. Troost, P. Hautefeuille: C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 67 1345 (1868)
100) J. Goubeau: Ber.deutsch.chem.Ges. 68 912 (1935)
101) H. E. Williams: "Cyanogen Compounds" 71 (1948)
102) American Cyanamid Co.: BP 598 175 (1948)
103) A. Smolka, A. Friedreich: Mh.Chem. 11 42 (1890)
104) X. Wiedemann: Liebigs Ann. Chem. 68 324 (1845)
105) F. Zinneke: Angew.Chem. 64 220 (1952)
106) A. A. Korinskij: Zavodskaja Lab. 12 418 (1946)
cit. C. A. 41 1179 (1947)
107) J. S. Blair, J. M. Braham: J.Amer.chem.Soc. 44 2342 (1922)

Lebenslauf

Ich wurde am 28. Juni 1928 in Disentis (Graubünden) geboren. Dasselbst besuchte ich die Primarschule. Anschliessend trat ich in die Klosterschule Disentis ein und legte dort 1949 die Maturitätsprüfung ab. Im Herbst desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nachdem mir im Herbst 1953 das Diplom als Ingenieur-Chemiker verliehen worden war, führte ich im Technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit aus. Daneben versah ich während anderthalb Jahren das Amt eines Praktikums-Assistenten am Technisch-chemischen Laboratorium.

Zürich, Juli 1957