

### 39. Katalytische und elektrolytische Reduktion von Cyanamid an feinverteiltem Nickel

von G. Trümpler und H. E. Klausner

(26. XII. 58)

Die Tatsache, dass Cyanamid an einer Quecksilberkathode nur sehr schwer reduzierbar ist, und dementsprechend keine polarographische Stufe gibt, während die Reduktion an einer Ni-Schwammelektrode wesentlich leichter erfolgt<sup>1)</sup>, führte zu vergleichenden Versuchen unseres Laboratoriums über elektrolytische Reduktion des Cyanamids und seine katalytische Hydrierung mit molekularem Wasserstoff.

Ein erster Hinweis auf die rein katalytische Hydrierung findet sich bei TRÜMPLER<sup>2)</sup>, neben Angaben über die elektrolytische Reduktion.

Im ganzen sind die Angaben der Literatur über Reduktion des Cyanamids nicht zahlreich. DRECHSEL<sup>3)</sup> reduziert mit Zink in Salzsäure zu Methylamin, KAMEYAMA<sup>4)</sup> elektrolytisch an Hg, Pb, Cd zu Methylamin und Ammoniak, ODO & SUGINO<sup>5)</sup> elektrolytisch ebenfalls zu Methylamin und Ammoniak.

Nach TRÜMPLER und SCHMID<sup>1)2)</sup> gelingt die Reduktion verhältnismässig gut an katalytisch wirksamen Kathoden bis zur Formiatstufe (Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff pro Mol Cyanamid); die weitergehende Reduktion (Methylamin) ist nur geringfügig.

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche über direkte Hydrierung von Cyanamid mit molekularem Wasserstoff an RANEY-Ni, sowie an elektrolytisch erzeugten aktiven Ni-Pulvern und über die elektrolytische Reduktion an besonders aktiven Ni-Schwammelektroden (der Diss. von H. E. KLAUSER entnommen)<sup>6)</sup> beschrieben.

#### Experimenteller Teil

1. *Katalytische Hydrierung von Cyanamid in wässriger Lösung (Phosphat-Puffer)*. Das Cyanamid wurde nach PINCK & SALISBURY<sup>7)</sup> in sehr reiner Form aus Kalkstickstoff hergestellt (keine Schwefelreaktion). Smp. 42–44°; Gehalt nach N-Bestimmung 99,5%. Zur bequemeren Manipulation der stark hygroskopischen Substanz wird sie in Ampullen eingeschlossen und in diesen in die Versuchsapparatur eingeführt.

Die verwendete Pufferlösung ist 0,2-m. an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 0,1-m. an  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Reinheit: *pro analysi*).

1a) RANEY-Ni als Katalyt. Versuchsbedingungen: Zimmertemperatur (ca. 20°), 2 g RANEY-Ni in 70 ml Pufferlösung, geschüttelt mit Wasserstoff von 40 cm Wassersäule Überdruck (Dichtigkeitsprüfung). Cyanamid-Zugabe: 400 bis 1000 mg (10–25 mMol). Dauer einer Hydrierung 1–2 Std.

1) R. SCHMID, Diss. ETH. Zürich, 1953; G. TRÜMPLER & R. SCHMID, *Helv.* **40**, 940 (1957).

2) G. TRÜMPLER, *Chem. Zbl.* **1928**, I 2454 (Schweiz. Pat. 119–222 (1927)).

3) E. DRECHSEL, *J. prakt. Chem.* (2) **11**, 319 (1875).

4) N. KAMEYAMA, *J. Faculty Eng. Tokyo Univ.* **13**, 271 (1924).

5) K. ODO & K. SUGINO, *J. electrochem. Soc.* **102**, 226C (1955); K. ODO & K. SUGINO haben an einer Zinnschwammkathode wesentlich Methylamin erhalten, *J. electrochem. Soc.* **104**, Nr. 3 (1957); K. ODO, E. ICHIKAWA, K. SHIMOGAI & K. SUGINO finden, dass die Reduktion in 2 Schritten (erster Schritt: Bildung von Formamidin) verläuft und dass an der Zinnkathode die vollständige Reduktion erreicht wird, *J. electrochem. Soc.* **105**, Nr. 10 (1958).

6) H. E. KLAUSER, Diss. ETH. Zürich, 1956.

7) *Inorg. Synth.* **3**, 39 (1950).

Zur Beurteilung des Versuchsverlaufes dient die Messung des absorbierten Wasserstoffs, die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks (alkalische Wasserdampfdestillation) und die Bestimmung der Ameisensäure (saure Wasserdampfdestillation).

Dieser Analysengang beruht auf der Annahme bzw. der älteren Feststellung, dass das primäre Reduktionsprodukt, Formamidin, zu Formamid und weiter zu Formiat verseift wird.

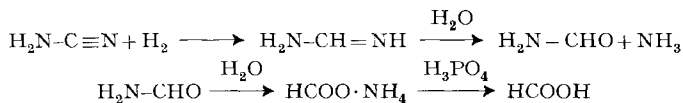
Tab. 1 stellt die Ergebnisse einer Versuchsreihe dar.

Tabelle 1. *Katalytische Hydrierung von Cyanamid mit RANEY-Ni*

Cyanamid		Katalyt. Hydrierung			Alkalische Dest.			Saure Dest.		
mg	mMol	min	mMol H <sub>2</sub>	%	min	mMol NH <sub>3</sub>	%	min	mMol HCOOH	%
857	20,40	110	18,73	91,8	65	35,15	86,1	120	14,25	69,9
869	20,69	90	19,09	92,3	70	35,80	86,5	180	15,05	72,7
897	21,36	110	19,63	91,9	70	37,75	88,4	180	16,50	77,2
942	22,43	90	20,52	91,5	70	38,90	86,7	180	17,40	77,6
857	20,40	100	18,80	92,2	70	35,55	87,1	180	15,85	77,7
567	13,50	90	12,31	91,2	45	23,95	88,7	150	11,25	83,3
555	13,21	120	12,21	92,4	45	24,20	91,6	150	11,55	87,4
437	10,40	100	9,57	92,0	70	19,25	92,5	150	8,70	83,7
432	10,29	100	9,42	91,5	50	18,85	91,6	150	8,50	82,6

Die Minutenkolonnen geben die Dauer der betr. Operation an.  
mMol H<sub>2</sub> gibt die Wasserstoff-Aufnahme einer Operation an.

Die angegebenen %-Zahlen beziehen sich auf das angewandte Cyanamid und sind auf Grund des folgenden Reaktionsschemas berechnet:



Während die Wasserstoffaufnahme und die Ammoniakabspaltung einander ziemlich nahe kommen, bleibt die Ameisensäure stärker zurück, jedoch nicht derart, dass vorstehendes Schema nicht doch zur Hauptsache als realisiert angesehen werden könnte.

Mögliche Fehlerquellen: Cyanamidgehalt < 100%; Veränderung des Cyanamids durch Dimerisierung und Harnstoffbildung; unvollständige Reaktion wegen starker Verlangsamung am Ende; Zurückhalten von Formamid im abgetrennten Katalysator (wurde im Versuch nachgewiesen); unvollständiges Austreiben der Ameisensäure; über die Formamidstufe hinausgehende Reduktion (Methylamin konnte aber nicht wahrgenommen werden). Die Zerlegung des Formamids in saurer Lösung durch Wasserdampfdestillation wurde im Blindversuch als weitgehend vollständig verlaufend nachgewiesen.

Die Übereinstimmung der Analysenzahlen mit der Theorie ist besser bei den niedrigeren Cyanamidkonzentrationen. Als Hauptergebnis lässt sich festhalten: Cyanamid, das an Hg-Kathode bei hoher Überspannung schwer reduzierbar ist, lässt sich leicht mit Wasserstoff von Atmosphärendruck an RANEY-Katalyt in wässriger Phosphatpufferlösung (pH = 6) hydrieren, wobei 1 Mol Cyanamid 1 Mol Wasserstoff aufnimmt.

1b) *Elektrolytisch abgeschiedenes Ni-Pulver als Katalyt. - Herstellung des Ni-Pulvers.* Auf Grund älterer Angaben (POMILIO<sup>8)</sup>, SCHMID<sup>1)</sup>) und neuer Versuche wurde folgendes Verfahren gewählt: die Kathode, ein vernickeltes Cu-Drahtnetz von 72 mm Ø, liegt auf dem Boden einer Kristallisierschale. 10 mm darüber ist als Anode ein gelochtes Ni-Blech angeordnet. Als Elektrolyt dient eine 10-m. wässrige NH<sub>3</sub>-Lösung, die 0,02-m. an NiCl<sub>2</sub> ist. Elektrolyse mit 10 Amp. bei ca. 100 V (trotz starker Kühlung erwärmt sich der Elektrolyt, so dass intermittierend gearbeitet werden muss, damit die Temperatur unter 35° bleibt). Das erhaltene Ni-Pulver wird mit Wasser von der Kathode abgeschwemmt und unter destilliertem Wasser aufbewahrt. Das Pulver ist sehr fein und fast schwarz. Das Röntgenogramm zeigt nur Ni-Linien.

<sup>8)</sup> U. POMILIO, Z. Elektrochem. **21**, 444 (1915).

Neuere Angaben über elektrolytische Ni-Pulver-Darstellung von CHALYI<sup>9)</sup> und DROZDOV<sup>10)</sup> kamen uns erst nach Abschluss der vorliegenden Arbeit zur Kenntnis.

*Die Hydrier-Versuche.* Als Hydriergefäß diente ein für kräftiges Schütteln eingerichteter KJELDAHL-Kolben von 100 ml mit seitlichem Glasrohansatz am Hals, der mit Cyanamid beschickte Ampullen aufnehmen konnte. Der Kolben konnte mit einem Gummistopfen, durch den die Wasserstoff-Zuleitung führte, gasdicht verschlossen werden.

Für jeden Versuch wurden in das seitliche Rohr eine oder zwei Ampullen mit Cyanamid in bekannter Menge gebracht und der Kolben mit einer bestimmten Menge Ni-Pulver und Phosphatpufferlösung beschickt. Durch zweimaliges Evakuieren und Einleiten von Wasserstoff verdrängte man die Luft aus dem Kolben. Darauf wurde der Kolben geschüttelt und bei einem Überdruck von 30 bis 40 cm Wassersäule Wasserstoff aus der Bombe eingeleitet. Während ein bis zwei Std. wurde die Wasserstoff-Aufnahme des Katalysators gemessen. Nahm das Ni-Pulver keinen weiteren Wasserstoff mehr auf, wurde eine Ampulle in den Kolben gebracht und zerschlagen. Während mehreren Std. wurde nun geschüttelt und die Wasserstoff-Aufnahme verfolgt. Nahm die Lösung keinen Wasserstoff mehr auf, konnte eine zweite Cyanamid-Ampulle zugegeben werden und die Absorption von Wasserstoff weiter verfolgt werden.

Der gesamte Inhalt des Kolbens wurde nach beendeter Hydrierung mit 20 ml konz. Phosphorsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das während je 2 Std. übergehende Destillat wurde mit 1,0-n. Natronlauge auf Phenolphthalein titriert (Destillationsdauer 6 bis 8 Std.). Durch die Phosphorsäure wurde das Ni-Pulver unter Wasserstoff-Entwicklung teilweise gelöst.

Zur Illustration des Verfahrens ist in Tab. 2 das Protokoll des Versuches vom 21./22. Juli 1955 aufgeführt:

Die graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Wasserstoff-Aufnahme ergibt das für alle diese Versuche typische Bild der Fig. 1.

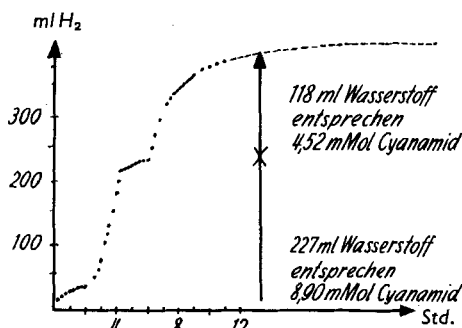


Fig. 1. Katalytische Hydrierung von Cyanamid an Nickelpulver  
Katalysator: 6,35 g elektrolytisch abgeschiedenes Nickelpulver

Der erste kleine Abschnitt der Kurve rührt von der Wasserstoff-Absorption des Katalysators her. Es zeigte sich, dass das Ni-Pulver bedeutend aktiver wird, wenn es mit Wasserstoff gesättigt wird, bevor es mit Cyanamid in Berührung kommt. Der zweite und dritte Kurvenabschnitt zeigen den zeitlichen Verlauf der Wasserstoff-Aufnahme nach der Zugabe einer bestimmten Menge Cyanamid. Die zwischen den Pfeilen aufgezeichnete Wasserstoff-Menge entspricht der eingewogenen Menge Cyanamid.

Aus der Kurve geht hervor, dass pro Molekel Cyanamid eine Wasserstoffmolekel aufgenommen wird, das Cyanamid somit zum Formamidin reduziert wird.

Bei der katalytischen Hydrierung von Cyanamid mit molekularem Wasserstoff wird also sowohl bei der Verwendung von RANEY-Ni wie auch von elektrolytisch abgeschiedenem Ni-Pulver als Katalysator das Cyanamid quantitativ zum Formamidin reduziert.

<sup>9)</sup> V. P. CHALYI, Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. **17**, 195 (1953); Chem. Abstr. **47**, 11047b (1953).

<sup>10)</sup> B. V. DROZDOV, Zhur. Priklad. Khim. **28**, 45 (1955); Chem. Abstr. **49**, 9406e (1955).

Tabelle 2. Katalytische Hydrierung von Cyanamid mit elektrolytisch abgeschiedenem Ni-Pulver

Pufferlösung: 50 ml			Cyanamid			Katalysator			
(0,2-m. an $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,1-m. an $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )			1. Amp.: 374 mg = 8,90 mMol 2. Amp.: 190 mg = 4,52 mMol			6,35 g Ni-Pulver			
Hydrierung									
Zeit 21. 7. 1955	Wasserstoff		Temp. °C	Bemerkungen	Zeit	Wasserstoff		Temp. °C	Bemerkungen
	Vorrat ml	Diff. ml				Vorrat ml	Diff. ml		
0625	504	8	20,0	p = 723,5 (k)	1231	265	26	21,0	+ 190 mg Cyanamid
40	496	2	20,5		46	239	29		
55	494	3			1301	210	12		
0710	491	1			16	198	7		
25	490	1			31	191	5	21,5	
40	489	2			46	186	5		
55	487	0			1401	181	4		
0810	487	0			16	177	3		
0825	487	0	20,5		31	174	3		
0830	487		21,0	+ 374 mg Cyanamid	46	171	3		
45	457	30							
0900	434	23			1501	168	2		
15	409	25			16	166	3		
30	385	24			31	163	4		
45	360	25			1601	159	3		
1000	332	28			31	156	2		
15	307	25			1701	154	2	21,5	p = 723,0 Torr
30	280	27			1731	152	2		
45	273	7			22. 7. 55				
1100	272	1			0700	136	16	21,0	p = 724,0 Torr
15	271	1							
30	269	2							
45	267	2							
1200	266	1							
15	265	1							
1230	265	0	21,0	p = 724,0 Torr					
Wasserdampfdestillation									
Destillationsdauer			Destillat, ml			Titriert mit 1,0-n. NaOH			
0730–0930			570			10,10 ml			
0930–1130			610			1,55 ml			
1130–1330			600			0,55 ml			
1330–1530			600			0,35 ml			
						<u>12,55 ml</u>			
<i>Berechnung:</i>									
			Eingewogene Menge Cyanamid . . . . .			13,42 mMol			
			Aufgenommene Menge Wasserstoff . . . . .			12,85 mMol			
			Titrierte Menge Ameisensäure . . . . .			12,55 mMol			
<i>Ausbeute</i> (bezogen auf das eingewogene Cyanamid):									
			Wasserstoff-Aufnahme . . . . .			95,8%			
			Ameisensäure-Destillation . . . . .			93,5%			

2. *Die elektrolytische Reduktion von Cyanamid.* Die Reduktion wird an einer Kathode vorgenommen, die mit leicht anhaftendem Ni-Pulver gleicher Art, wie für die katalytischen Versuche verwendet, bedeckt ist. Die Herstellung geschieht wie Seite 408 für das Pulver beschrieben, jedoch wird die Kathode (vernickeltes Kupferdrahtnetz) nach der Ni-Abscheidung nicht abgespült, sondern nur abtropfen gelassen.

Im Mittel beträgt die Pulverauflage 40–50 mg.

Die Elektrolysezelle (Fig. 2) aus Pyrexglas, ein Zylinder von 60 mm  $\varnothing$  und 100 mm Höhe mit aufgeschmolzenem Kühlmantel (b), nimmt die horizontale Kathode (l) (55 mm  $\varnothing$ ; 19 cm<sup>2</sup>) sowie das Anodengefäß (d) auf. Dieses, ans unteren Ende mit einer Kutisin-Membran (h) als Diaphragma abgeschlossen, steht von der Kathode 1 cm ab. Diese ist im Abstand vom 1 cm über dem Boden der Zelle angeordnet. Im Zwischenraum liegt der Rührkörper (k) eines Magnetrührers. Das Anodenrohr (d) (35 mm lichte Weite) enthält die Graphit-Anode (i), bestehend aus einem Bündel von Graphitstäben, die durch elektrisches Ausglühen auf hohe Reinheit gebracht wurden. Die Gummipatte (c), mit der die Zelle gedeckt ist, besitzt Durchführungen für das Anodengefäß (d), die kathodische Stromzuführung (e), das Thermometer (f) und die Microbürette (g), letztere bestimmt für die Zugabe von Phosphorsäure (pH-Korrektur). Seitlich an der Zelle angelegte Glasrohre (a) nehmen die Agarsonde (m) für die Messung des Kathodenpotentials und die Glaselektrode (n) für die pH-Bestimmung auf.

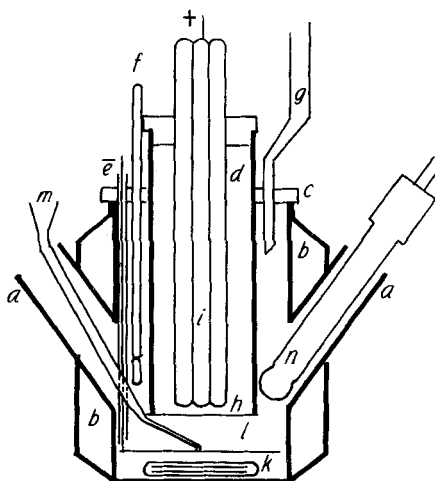


Fig. 2. Vertikaler Schnitt durch die Elektrolysezelle

Die unten beschriebenen Versuche wurden bei den konstanten Stromstärken 250 mA, 500 mA und 1000 mA vorgenommen, wobei die Strommengen als Produkte von Stromstärke und Zeitdauer der Elektrolyse und ausserdem zur Kontrolle mit einem Silbercoulometer bestimmt wurden.

Die scheinbaren Stromdichten betragen 13,2; 26,3; 52,6 mA/cm<sup>2</sup>.

Als Elektrolyt diente folgende Pufferlösung vom pH = 6,4: 27,2 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,2 Mol) und 17,8 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,1 Mol) (analyserrein) zu 1000 ml in Wasser gelöst.

Die Kontrolle der Konstanz des pH erfolgt mit Glaselektrode und Kompensator, jedoch muss für eine zuverlässige Messung der Elektrolysestrom kurzzeitig unterbrochen werden. Die durch die Elektrolyse bedingte Verschiebung des pH nach höheren Werten wird durch regelmässige Zugabe kleiner Mengen von konzentrierter Phosphorsäure derart kompensiert, dass der pH-Wert während der Elektrolyse zwischen 6,0 und 6,5 gehalten wird.

Temperatur und Rührung werden konstant gehalten, erstere relativ niedrig wegen der Empfindlichkeit des Cyanamids. Die Rührintensität muss mässig bleiben, wegen der Gefahr der Ablösung des Ni-Pulvers von der Kathode.

Für den Abschluss des Versuchs wird der Elektrolyt mit 3 g Natriumhydroxyd versetzt und über Nacht stehengelassen, um die Umwandlung des primären Elektrolyseproduktes, des Formamidins, in Formamid möglichst zu vervollständigen. Nach Zugabe von 30 ml konzentrierter Phosphorsäure wird die Ameisensäure durch Wasserdampfdestillation abgetrieben und durch Titration bestimmt.

Tab. 3 zeigt den Verlauf eines typischen Versuches.

Tabelle 3. *Elektrolytische Reduktion von Cyanamid an Ni-Pulver in Phosphatpufferlösung pH 6,0–6,5; 100 ml*

Elektrolyse					
Zeit	Strom mA	Temp. °C	Katholyt pH	Kath. Pot. mV	Bemerkungen
1526		13,0	6,42	– 155	Ruhepotential
28			6,02	– 160	12 Tropfen Phosphorsäurezugabe
1529	500	13,0			Vorelektrolyse
1534	500			– 695	Pot. der belasteten Kathode
35		13,0	6,17	– 150	
					<i>1566 mg = 37,29 mMol</i>
47			6,18	– 150	Cyanamid zugegeben
1548	500	13,0			Elektrolyse
53	500			– 805	3 Tpf. Phosphorsäure zugegeben
58	500			– 810	3 Tpf. „ „
1603	500			– 810	3 Tpf. „ „
08	500			– 815	3 Tpf. „ „
13	500	13,5		– 810	3 Tpf. „ „
18	500			– 805	3 Tpf. „ „
23	500			– 805	3 Tpf. „ „
28	500			– 800	3 Tpf. „ „
33	500			– 800	3 Tpf. „ „
38	500			– 805	3 Tpf. „ „
43	500			– 795	3 Tpf. „ „
1648	500	13,5			
49			6,30	– 180	Ruhepot. d. unbelast. Kathode
Strombilanz					
Elektrolysedauer . . . . .				60 min	
Elektrolysestrom . . . . .				500 mA	<i>1800 Cb = 18,7 mF</i>
Wasserdampfdestillation					
Destillationsdauer		Destillat, ml		Titriert mit 1,0-n. NaOH	
1250–1450		620		5,65 ml	
1450–1655		640		1,15 ml	
1655–1845		580		0,25 ml	
				<u>7,05 ml</u>	
Stromausbeute:					
Theoretische Menge Ameisensäure . . . . .				9,35 mMol	
Titrierte Menge Ameisensäure . . . . .				7,05 mMol	<i>Stromausbeute 75,4%</i>

Die Stromausbeute des vorliegenden Versuches ist mit 74,5% ganz wesentlich höher als in früheren Versuchen dieses Laboratoriums (SCHMID<sup>1)</sup>), doch zeigt die unten folgende Tab. 4 je nach Versuchsbedingungen noch bessere Ausbeuten.

Das Potential (auf nH-El. umgerechnet) der mit dem Elektrolysestrom von 500 mA belasteten Kathode beträgt ohne Cyanamid rund  $-700$  mV, mit Cyanamid ca.  $-805$  mV, während es bei einem pH 6,2 theoretisch  $-360$  mV sein sollte.

Die Abweichung ist gegeben durch eine Konzentrationspolarisation infolge Anstieg des pH unmittelbar an der Kathode, der sich durch das Rühren nicht völlig unterdrücken lässt. Bedeutender ist jedoch zweifellos eine Überspannung für die Wasserstoff-Entwicklung. Das Potential wird durch Zugabe von Cyanamid bei der gleichen Stromstärke um etwa 100 mV negativer. Da aber die Wasserstoff-Entwicklung infolge der Reduktion erheblich sinkt, erscheint die Überspannung bedeutend erhöht. Offenbar werden durch die Adsorption des Cyanamides aktive Stellen der Kathodenoberfläche für die Wasserstoff-Entwicklung blockiert.

Die Resultate einer grösseren Versuchsreihe sind (in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Durchführung) in Tab. 4 dargestellt.

Tabelle 4. *Elektrolytische Reduktion von Cyanamid an Ni-Pulver unter variierten Bedingungen*

Cyanamid mMol	Elektrolyse		Strommenge		Ameisensäure mMol	Stromaus- beute in %
	mA	min	Cb	mF		
4,98	500	75	2250	23,3	4,20	36,1
9,07	500	100	3000	31,1	7,30	45,9
9,45	500	120	3600	37,3	7,30	39,1
24,14	500	180	5400	56,0	17,95	64,1
9,86	500	70	2100	21,8	7,75	71,1
13,69	500	120	3600	37,3	10,95	58,7
14,24	500	120	3600	37,3	11,90	63,8
20,81	500	141	4230	43,8	15,45	70,6
14,79	500	90	2700	28,0	10,55	75,4
14,29	1000	60	3600	37,3	10,15	54,4
35,95	500	240	7200	74,6	24,75	66,4
37,19	500	180	5400	56,0	18,05	64,5
30,14	500	120	3600	37,3	13,15	70,5
37,29	500	60	1800	18,7	7,05	75,4
29,45	250	120	1800	18,7	8,05	86,1
31,08	1000	120	7200	74,6	18,95	50,8
28,86	500	120	3600	37,3	13,30	71,3
28,07	500	180	5400	56,0	20,05	71,6
27,52	500	240	7200	74,6	23,40	62,5
19,64	500	60	1800	18,7	7,00	74,9
29,17	250	120	1800	18,7	8,45	90,4
30,38	1000	120	7200	74,6	19,40	52,0
29,52	500	30	900	9,3	4,10	88,2
19,60	500	30	900	9,3	4,05	87,1
15,45	500	30	900	9,3	4,00	86,0
10,64	500	30	900	9,3	3,85	82,8

Temperatur und Rührung konstant (wie in Versuch von Tab. 3), Phosphat-Puffer pH 6,0 bis 6,5, 100 ml.

Aus diesen Versuchen, die in ihrer Anlage dem Versuch von Tab. 3 entsprechen, werden die Abhängigkeiten der Stromausbeute der Reduktion von Stromstärke (Stromdichte), Elektrolyse-dauer und Cyanamid-Anfangskonzentration entnommen und in den Fig. 3 und 4 und in Tab. 5 dargestellt.

Die Fig. 4 gibt nur eine ungefähre Orientierung, da zwar die in ihr aufgenommenen Versuche gleiche Stromstärke, jedoch ziemlich stark streuende Anfangskonzentrationen und eben solche mittlere Konzentrationen aufweisen. Trotzdem kann der Kurve entnommen werden, dass im allgemeinen die kurzen Elektrolysezeiten grössere Stromausbeute ergeben als die langen.

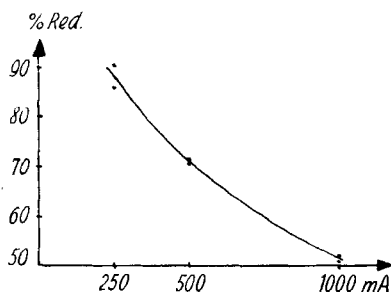


Fig. 3

Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromstärke (Stromdichte) bei gleicher Elektrolysedauer (120 min) und annähernd gleicher Anfangskonzentration des Cyanamids (29–31 mMol/100 ml) und mittleren Konzentrationen von 21–25 mMol/100 ml (mittl. Konz. = Mittel aus Anfangs- und Endkonz.). Der Abfall der Stromausbeute mit steigender Stromdichte ist ausgeprägt

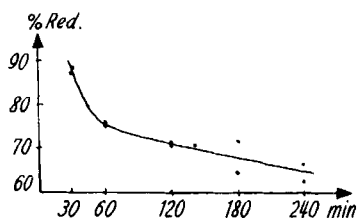


Fig. 4

Abhängigkeit der Stromausbeute von der Elektrolysedauer  
Elektrolysestrom: 500 mA (Stromdichte = 26,3 mA/cm<sup>2</sup>).  
Cyanamid-Konzentration: 0,20–0,37 molar

Tab. 5 zeigt für konstanten Strom von 500 mA und die Elektrolysezeiten 30 und 120 Min. den Einfluss der Variation der Cyanamidkonzentration. Für die kurze Elektrolysezeit ergibt eine Variation der Anfangskonzentration im Verhältnis 1:3 einen relativ geringen Zuwachs der Ausbeute: sie steigt von 83% auf 88%.

Tabelle 5. Abhängigkeit der Stromausbeute von der Cyanamid-Konzentration  
Konstanten: Stromdichte; Elektrolysedauer (Temperatur, Rührung, pH)

Cyanamid mMol	Elektrolyse		Strommenge		Ameisensäure mMol	Stromaus- beute in %
	mA	min	Cb	mF		
9,45	500	120	3600	37,3	7,30	39,1
13,69	500	120	3600	37,3	10,95	58,7
14,24	500	120	3600	37,3	11,90	63,8
30,14	500	120	3600	37,3	13,15	70,5
28,86	500	120	3600	37,3	13,30	71,3
29,52	500	30	900	9,3	4,10	88,2
19,60	500	30	900	9,3	4,05	87,1
15,45	500	30	900	9,3	4,00	86,0
10,64	500	30	900	9,3	3,85	82,8



Für die längere Versuchsdauer von 120 Min. finden wir bei einer Erhöhung der Cyanamidkonzentration auf das Dreifache eine Steigerung der Ausbeute von 39% auf 71%.

Der Unterschied hängt natürlich damit zusammen, dass bei gleichem Strom die Cyanamidkonzentration im Laufe der Versuche bei den langzeitigen Elektrolysen stärker abfällt als bei den kurzzeitigen.

*RANEY-Ni als Katalysator bei der elektrolytischen Reduktion.* Zur Vervollständigung des Vergleichs der rein katalytischen und der elektrolytischen Hydrierung des Cyanamids an katalytisch wirksamen Kathoden wurde noch eine Versuchsreihe (s. Tab. 6) durchgeführt, bei welcher unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie bei den früheren Versuchen eine blanke massive Ni-Kathode (Durchmesser 55 mm) allein und kombiniert mit im Elektrolyten aufgeschlämmtem RANEY-Ni auf Hydrierleistung geprüft wurde.

Tabelle 6. *Elektrolytische Reduktion von Cyanamid an blanker Nickel-Kathode und mit RANEY-Nickel-Aufschwemmung*

Cyanamid mMol	Elektrolyse		Strommenge		Ameisensäure mMol	Stromaus- beute in %
	mA	min	Cb	mF		
22,02	500	120	3600	37,3	1,10	5,9
19,69	500	130	3900	40,4	18,20	90,1
17,67	500	120	3600	37,3	15,95	85,5
17,62	500	120	3600	37,3	15,40	82,6
19,69	500	120	3600	37,3	17,75	95,2

Der Versuch (1) mit der blanken Ni-Kathode ergibt zwar eine Reduktion, aber nur mit der Ausbeute von 5,9%.

Bei den nächsten drei Versuchen wurde jeweils 600 bis 800 mg, beim letzten Versuch rund 2,2 g RANEY-Ni zugesetzt. Es wurde die gleiche Kathode verwendet, die vor jedem Versuch durch sorgfältiges Abbürsten und Abspülen mit dest. Wasser möglichst vollständig vom Katalysator des vorangehenden Versuchs befreit wurde. Das RANEY-Ni stand während des Stromdurchgangs nur zum kleinen Teil in direktem Kontakt mit der stromführenden Unterlage. Rührung und Wasserstoff-Entwicklung bewirkten, dass die Hauptmenge des Katalysators in der Lösung suspendiert war. Es dürfte sich bei diesen Versuchen hauptsächlich um eine katalytische Hydrierung mit RANEY-Ni handeln, bei der der Wasserstoff zwar durch die Elektrolyse freigesetzt wurde, dann aber als molekularer Wasserstoff vom in der Lösung suspendierten Katalysator auf das Cyanamid übertragen wurde.

Die Steigerung der Hydrierausbeute der Ni-Kathode durch das zugesetzte RANEY-Ni ist sehr gross, und die Ausbeute ist etwa gleich derjenigen, welche RANEY-Katalyt beim Schütteln mit Wasserstoff gibt.

Trotz dem schnellen Verlauf der Hydrierung macht diese aber auch hier Halt nach der Aufnahme 1 Mol Wasserstoff pro Mol Cyanamid, d. h. auf der Stufe des Formamidins.

### Besprechung

Die Reduktion des Cyanamids stellt einen Fall von besonderem Interesse dar. Im allgemeinen wird eine Substanz, wenn sie katalytisch mit molekularem Wasserstoff in wässriger Lösung reduziert werden kann, auch an Elektroden hoher Überspannung, z. B. Quecksilber, reduziert werden können, wenn auch oft mit abweichendem Verlauf, wie z. B. Nitrobenzol, das an katalytisch stark wirksamen Kathodenmaterialien (Pt, Ni), aber auch an Elektroden hoher Überspannung, wie Hg-Pb-Elektroden, leicht reduziert wird.

Die leichte katalytische Reduzierbarkeit des Cyanamids an aktivem Ni mit Wasserstoff von Atmosphärendruck (die kat. Reduktion gelingt auch bei noch tieferen Drucken) in neutraler wässriger Lösung und seine nur geringfügige Reduktion an einer Quecksilberelektrode lassen erkennen, dass an letzterer Elektrode eine hohe Energie-

schwelle überwunden werden muss, was nur wenigen Molekeln pro Zeiteinheit gelingt. Nach dem Ergebnis der katalytischen Versuche müsste bei reversiblen Verlauf einer Elektrodenreaktion: Cyanamid +  $H_2$  ( $P = 1$  Atm.) die Reduktion bereits bei einem Potential von  $-0,4$  Volt (nH-El.) und neutraler Lösung eintreten (wir mussten an der katalytisch wirkenden Ni-Schwamm-Elektrode  $-0,8$  Volt aufwenden).

Da mit aktivem Nickel nur die Formiatstufe (Formamidin) erreicht wird, muss für die weitere Reduktion offenbar eine neue Energiestufe überschritten werden, die nun thermodynamisch bedingt ist und die nicht mehr durch Katalyse unterschritten werden kann, d. h. die weitere Reduktion etwa zu Methylamin verlangt höhere Potentiale, als sie an aktivem Nickel realisiert werden können, bzw. bei der direkten katalytischen Hydrierung höhere Wasserstoffdrucke.

Die Frage, die sich für die in der vorliegenden Arbeit behandelte primäre Reduktionsstufe stellt, gilt der Natur der Energiebarriere, die für die Hemmung der Reduktion an der Quecksilberelektrode und ähnlichen Elektroden mit höherer Überspannung, aber geringer katalytischer Wirkung, verantwortlich ist.

Cyanamid hat ein hohes Dipolmoment. Die Molekel wird sich daher im elektrischen Felde der Kathode orientiert einstellen, vermutlich die  $NH_2$ -Gruppe unmittelbar dem negativen Pol, also z. B. der Hg-Fläche zugekehrt. Der reduktive Angriff der CN-Gruppe wird dadurch erschwert. Durch Störung der feldbedingten Orientierung sollte eine Temperatursteigerung die Reaktion erleichtern, was zu prüfen sein wird.

Im Falle der Katalyse bildet die adsorbierte Cyanamidmolekel mit Katalysatoratomen einen aktiven Komplex, in den der Wasserstoff ohne wesentliche Hindernisse eintreten und so die CN-Gruppe erreichen kann.

Eine Hemmung anderer Art könnte evtl. auch mitwirken: bei einer Reihe von Verbindungen, die die CO-Gruppe enthalten, erscheint deren elektrolytische Reduktion (z. B. an Pb oder Hg) erschwert, wenn eine  $NH_2$ -Gruppe benachbart ist. Möglicherweise wirkt im Cyanamid die  $NH_2$ -Gruppe erschwerend für die Reduktion der CN-Gruppe. Gedacht wird dabei an elektronische Einflüsse und nicht an direkte sterische Hemmung. Bei der Katalyse kann sich bei der Ausbildung des aktiven Komplexes eine andere Konstellation ergeben, die den Zutritt des Wasserstoffs zur CN-Gruppe erleichtert.

#### *Zusammenfassung*

1. Cyanamid wird katalytisch an RANEY-Ni sowie an elektrolytisch hergestelltem feinem Ni-Pulver mit molekularem Wasserstoff von Atmosphärendruck in nahezu neutraler Phosphatpufferlösung bei Zimmertemperatur mit guter Ausbeute zum Formamidin (bestimmt als Ameisensäure) reduziert.

2. Cyanamid wird elektrolytisch an einer elektrolytisch formierten Ni-Schwamm-Kathode in nahezu neutraler Phosphatpufferlösung ( $pH = 6,0$  bis  $6,5$ ) bei Temperaturen um  $13^\circ$  mit im allgemeinen guten, jedoch mit den Versuchsbedingungen variierenden, unter bestimmten Umständen 80 bis 90% betragenden Stromausbeuten zum Formamidin reduziert.

3. Weder bei der katalytischen Reduktion nach 1) noch bei der elektrolytischen Reduktion nach 2) wird eine Überschreitung der Formiatstufe (Formamidin) beobachtet.

Laboratorium für physikalische Chemie und  
Elektrochemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich