

204. Über die elektrolytische Reduktion von Cyanamid

von G. Trümpler und R. Schmid.

(4. VIII. 57.)

Unter den Stoffen, die polarographische Stufen geben, fehlt das Cyanamid, obschon seine elektrolytische Reduzierbarkeit feststeht, wie bereits weit zurückliegende Veröffentlichungen zeigen.

Als erster hat *Kameyama*¹⁾ über Reduktionsversuche mit positivem Ergebnis (Bildung von Ammoniak und Methylamin an Hg-, Pb-, Cd-Elektroden) berichtet. (Nähere Angaben waren uns nicht zugänglich.)

Ausführlichere Angaben über die Reduktion des Cyanamids an katalytisch wirksamen Elektroden (Cu und Ni), wobei im wesentlichen nur die Formiat-Stufe erreicht wurde, machte der eine von uns²⁾ auf Grund von Arbeiten aus diesem Laboratorium, wobei zum ersten Male auch über die katalytische Reduktion mit molekularem Wasserstoff berichtet wurde.

Diese Nachweise der elektrolytischen Reduktion des Cyanamids sowie die Arbeiten über die elektrolytische Reduktion der Nitrile³⁾ hätten erwarten lassen, dass eine polarographische Stufe an der tropfenden Hg-Kathode beobachtbar würde. Immerhin war es fraglich, ob der Reduktionsvorgang an Hg dazu nicht zu träge ist. In Diplomarbeiten⁴⁾ aus diesem Laboratorium, sowie in der Dissertation des einen von uns (*Schmid*⁵⁾) konnte eine deutliche polarographische Stufe nicht nachgewiesen werden, weder im sauren noch im alkalischen oder neutralen Gebiet.

Damit war zwar die Frage der Reduzierbarkeit des Cyanamids an der Hg-Kathode (von *Kameyama*¹⁾ bejaht) noch nicht im negativen Sinne entschieden, jedoch eine bedeutende Trägheit der Reduktion festgestellt.

Das ganze Problem der elektrolytischen Reduktion des Cyanamids in wässriger Lösung wurde daher in Untersuchungen, die den Gegenstand der bereits erwähnten Dissertation bilden⁵⁾, erneut der Bearbeitung unterzogen. Die Versuche erstreckten sich im wesentlichen auf das spezifische Verhalten der Hg-, Cu- und Ni-Kathode, auf den Einfluss des pH und der Stromdichte und auf die Lage des Kathodenpotentials.

¹⁾ *N. Kameyama*, J. Faculty Eng. Tokyo Univ. **13**, 271 (1924).

²⁾ *G. Trümpler*, Chem. Zbl. **1928**, I, 2454 (Schweiz. Pat. 119222 (1927)).

³⁾ *Fr. Fichter*, Organ. Elektrochemie, S. 265.

⁴⁾ *H. Christen, R. Zürcher*, Diplomarbeiten ETH. Zürich, 1950.

⁵⁾ *R. Schmid*, Diss. ETH. Zürich, 1953.

Experimenteller Teil.

1. Reduktion an der Hg-Kathode. Die negativen Ergebnisse der polarographischen Versuche an der Hg-Kathode wurden bereits erwähnt. Für unsere weiteren Untersuchungen wurde eine Versuchszelle (Fig. 1) entwickelt, welche gestattete, die wesentlichen Merkmale des Reduktionsverlaufs festzuhalten. Die Hg-Elektrode befindet sich auf dem Boden der Zelle, während der als Rührer ausgebildete Anodenraum mit der Pt-Anode durch eine Glasfritte vom Kathodenraum getrennt ist. Die Zelle enthält Zuführungen für den Strom, für die Zugabe von Säure zur Korrektur des pH, die Sonde für die genaue Messung des Elektrolytniveaus (für die exakte H_2 -Messung erforderlich), sowie die Entnahmehörde für das Gas und für die zu analysierenden Elektrolytproben.

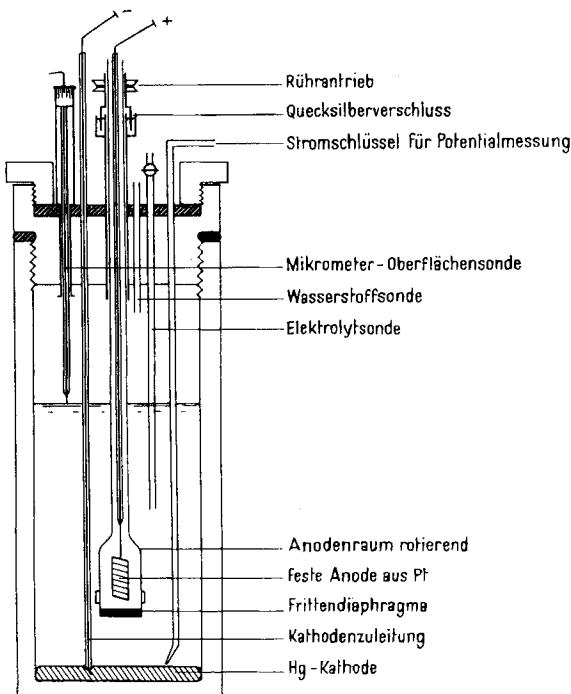


Fig. 1.

Ausserdem ist das als Rührer ausgebildete Anodengefäß eingebaut. Eine für die pH-Bestimmung eingebaute Glaselektrode sowie das Thermometer sind in der Zeichnung weggelassen. Die Zelle ist in Kunstharz (Araldit) ausgeführt. Sie ist gasdicht, so dass aus der Wasserstoff-Strombilanz auf die totale Reduktionsausbeute geschlossen werden kann. Als Elektrolyte dienen für die mittleren und höheren pH-Werte Pufferlösungen. Für länger dauernde Elektrolysen ist deren Pufferkapazität aber ungenügend, so dass in bestimmten Zeitabständen eine pH-Korrektur durch Säurezugabe erfolgen muss. Die Elektrolysen werden mit konstanter Stromstärke durchgeführt und das Kathodenpotential gegen die Normalkalomelelektrode (NKE) gemessen. Das verwendete Cyanamid wurde als sehr reines Produkt in Anlehnung an *Audrieth*⁶⁾ hergestellt. Schwefel konnte darin nicht festgestellt werden. In Blindversuchen wurden jeweils die Cyanamidverluste durch Dimerisierung und Harnstoffbildung unter Versuchsbedingungen festgestellt. Die Daten einiger Versuche sind in Tab. 1 aufgeführt.

⁶⁾ *L. F. Audrieth*, Inorganic Synthesis Vol. III, 39 (1950).

Gemessen wurden im allgemeinen bei den aufgeführten Versuchen: Strom, Zeit, Strommenge mit Coulometer, Kathodenpotential, H_2 -Entwicklung, pH und Cyanamidkonzentration.

Tabelle 1.

Reduktionsversuche bei 10° , Rührung 618 T/Min., Elektrolytvolumen 150 cm³, Kathodenfläche 17,3 cm², bzw. 19,8 cm² in Kolonne mit pH 9.

pH	1	4	4	4	9
Stromdichte (mA/cm ²)	11,6	5,1	8,6	11,6	10
Kath.-Potential gegen NKE (Volt) . .	— 1,76	— 1,69	— 1,78	— 1,92	— 2,0
Cyanamid-Anfangskonz. (mg/cm ³) . .	11,3	4,28	9,62	10,28	4,88
Reduktionsstrom % (aus H_2 -Strommengebilanz)	3,0				9,0
Strommengen (Cb)	13200	284	4218	5080	2140

Anmerkung: Die Temperatur wird niedrig gehalten, um möglichst kleine Cyanamidverluste durch Dimerisierung und Harnstoffbildung zu erreichen.

Die durch Cyanamid-Analyse, unter Berücksichtigung der an Blindproben festgestellten Cyanamidverluste, ermittelten Reduktionsumsätze liegen in allen Fällen innerhalb der Gesamtfehlergrenze von wenigen %.

Die für die Versuche bei pH = 1 und 9 aus der H_2 -Strombilanz ermittelte Reduktionsausbeute liegt bei 3, bzw. 9% unter Berücksichtigung des Blindwertes der H_2 -Verluste (— 0,44%).

Die Versuche zeigen somit, dass die Reduktion an Hg sehr träge verläuft und dass eine polarographische Stufe nicht zu erwarten ist.

Die von Kameyama erwähnten charakteristischen Reduktionsprodukte Ammoniak und Methylamin konnten nur qualitativ am Geruch der alkalisierter Lösung beobachtet werden. Möglicherweise ist auch der von uns gefundene Reduktionseffekt nicht ganz dem Cyanamid, sondern teilweise dem Dicyandiamid zuzuschreiben, das nach Sugino⁷ kathodisch an Hg reduziert wird und dabei Methylamin neben Guanidin liefert. Dicyandiamid bildet sich aber in Cyanamidlösungen immer trotz Tiefhalten der Temperatur. Besonders bei hohem pH ist dessen Bildung begünstigt mit dem Maximum bei pH 9,5⁸).

2. Reduktion an der Cu-Elektrode. Für diese Versuche wie auch für die folgenden mit Ni-Kathode wurde die Zelle nach Fig. 2 verwendet. Sie ist in Glas ausgeführt und lässt sich gasdicht zusammenbauen, so dass die Gesamtreduktion wieder aus Wasserstoffmessung und Strommengenmessung (Coulometer) bestimmt werden kann.

a) Polierte Cu-Kathode. Anode wie in der Zelle nach Fig. 1, jedoch nicht rotierend. Elektrolyt: wässrige Elektrolytlösung mit Pufferwirkung, mit variiertem Cyanamid-Anfangsgehalt. Kathodenfläche: 9,5 cm².

Tabelle 2.

Temperatur: 11° , Rührung: 608 T/Min., Elektrolytvolumen: 150 cm³.

pH	6,5	6,5	6,5
Stromdichte (mA/cm ²)	7,9	15,8	31,6
Kath.-Potential (NKE Volt)	— 1,38	— 1,48	— 1,53
Cyanamid-Anfangskonz. (mg/cm ³) . .	9,32	10,20	10,60
H_2 -Entwicklung in % des Gesamtstromes	86,2	88,0	89,5
Reduktion %	13,8	12,0	10,5

⁷) K. Sugino, J. chem. Soc. Japan **60**, 111 (1939).

⁸) G. H. Buchanan & G. Barsky, J. Amer. chem. Soc. **52**, 195 (1930).

Bei dem gewählten pH liegt die Reduktion am polierten Cu durchschnittlich etwas über 10% bei annähernd gleichen Cyanamidgehalten: sie sinkt mit steigender Stromdichte. Das Kathodenpotential liegt merklich positiver als an der Hg-Elektrode.

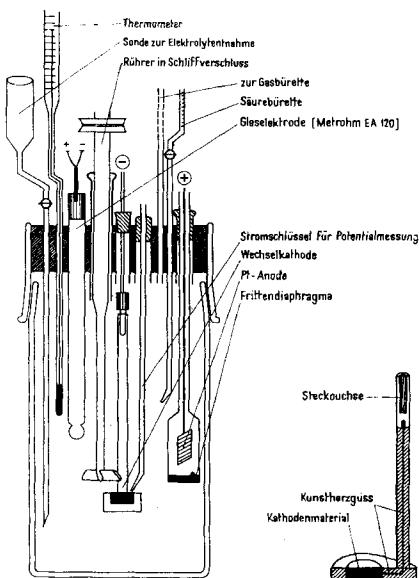


Fig. 2.

Einige Resultate der Reduktionsversuche an der

b) Cu-Kathode mit schwammförmigem Cu-Überzug werden in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Temperatur: 11°, Rührung: 608 T/Min., Elektrolytvolumen: 150 cm³,
Kathodenfläche: 4,9 cm², Elektrolyt: Phosphatpuffer alkaliert.

pH	8	8	8
Stromdichte (mA/cm ²)	51	51	51
Kath.-Potential (NKE, Volt)	– 1,64	– 1,66	– 1,55 bis – 1,60
Cyanamid-Anfangskonz. (mg/cm ³) . . .	13,3	12,9	7,9
H ₂ -Entwicklung in % des Gesamtstromes	81,0	79,5	75,8
Reduktion %	19	20,5	24,2

Die Reduktion an der Schwammkupferkathode ist in den Versuchen der Tab. 3 sehr ausgeprägt. Sie hält sich trotz der hohen Stromdichte auf der Höhe von 20%, ist also etwa doppelt so hoch wie an der polierten Cu-Elektrode, trotz höherer Stromdichte.

3. Reduktion an der Ni-Elektrode. Die Reduktion des Cyanamids wurde nur an der Schwammnickelelektrode untersucht. Die Erzeugung des schwammförmigen Ni-Überzuges erfolgte elektrolytisch aus einer 10-proz. ammoniakalischen Nickelsulfatlösung bei der hohen Stromdichte von 400 mA/cm², bei Zimmertemperatur, in Anlehnung an eine von *Pomilio*⁹⁾ gegebene Vorschrift.

⁹⁾ *U. Pomilio*, Z. f. Elektrochem. 21, 444 (1915).

Für die Reduktionsversuche wurde die Zelle nach Fig. 2 verwendet. Es wurde in erster Linie der pH-Einfluss auf die Höhe der Reduktion untersucht, im übrigen aber ähnliche Verhältnisse gewählt wie bei den Versuchen mit der Cu-Elektrode.

In Voruntersuchungen zeigte sich, dass die Reduktion zwar mit relativ hoher Ausbeute einsetzt — bis gegen 30% —, jedoch oft schon im Verlauf von 10 Min. auf ungefähr die Hälfte absinkt.

Dieses Abklingen deutet auf Vergiftung und damit zugleich auf die ausgeprägte Katalysatorfunktion der Ni-Schwammelektrode bei der Reduktion des Cyanamids.

Die Abhängigkeit vom pH geht aus Tab. 4 hervor.

Tabelle 4.

Temperatur $10^0 \pm 1^0$, Rührung: 625 T/Min., Elektrolytvolumen: 150 cm³, Stromdichte: 40,8 mA/cm².

pH	2	3	4	5	6	7	8
Cyanamid-Anfangskonz. (mg/cm ³)	7,45	7,24	7,44	7,26	7,61	7,07	7,44
Potential (NKE, Volt)	-1,05	-1,07	-1,19	-1,27	-1,32	-1,45	-1,47
Reduktionsstrom in % des Gesamtstromes (= Reduktion %)	14	20,5	18,5	16,5	14,5	12,5	11,5

Diese Angaben über das Ausmass der Reduktion entsprechen einem mittleren Aktivitätsgrad der Kathode, d. h. dem Elektrolyseabschnitt nach dem Abklingen der Anfangsaktivität.

Es besteht eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit der Reduktion mit einem Maximum bei etwa **pH = 3**.

Fig. 3 veranschaulicht den wichtigen pH-Einfluss durch drei Kurven, von denen 1 der Anfangswirksamkeit, 2 der mittleren Aktivität und 3 dem Endzustand ungefähr stationärer Vergiftung entspricht. Das Reduktionsmaximum aller drei Aktivitätsgebiete liegt in einem engen Gebiet um pH = 3. Diese Lage ist für die Deutung des Vorganges an der Ni-Elektrode von Bedeutung.

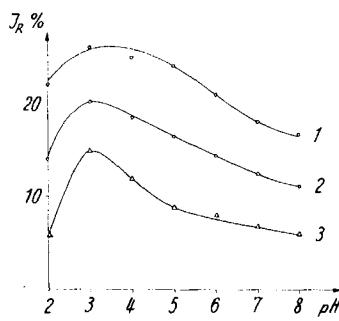


Fig. 3.

Über den Aktivitätsabfall, welchen die Ni-Kathode bei diesen Versuchen aufwies, wurden Erhebungen angestellt, die zeigten, dass er eintrat, wenn die Elektrode mit dem cyanamidhaltigen Elektrolyten in Berührung war, unabhängig von der Elektrolyse.

Berührung mit dem cyanamidfreien Elektrolyten ergab keinen Aktivitätsabfall. Das Cyanamid selbst oder, was wahrscheinlicher ist, eine spurenweise dieses begleitende Verunreinigung ist für die „Vergiftung“ des Ni-Schwammeüberzuges verantwortlich.

Durch wiederholtes Formieren (= frisch Schwammigvernicken) kann die Elektrode auf ihrer Anfangswirksamkeit gehalten werden.

Die in Tab. 4 aufgeführten Potentialwerte entsprechen verhältnismässig tiefliegenden Überspannungen der H₂-Entwicklung an der Ni-Schwammelektrode. Ihr pH-Gang entspricht in grossen Zügen der Theorie.

Die Wirkung des Cyanamids auf die Aktivität der Ni-Elektrode äussert sich in einer Vergrösserung der H_2 -Überspannung, d. h. an Stelle der im allgemeinen von einem Depolarisator bewirkten Positivierung des Reduktionspotentials der Kathode wird hier durch den Vergiftungseffekt eine Negativierung sichtbar (Fig. 4).

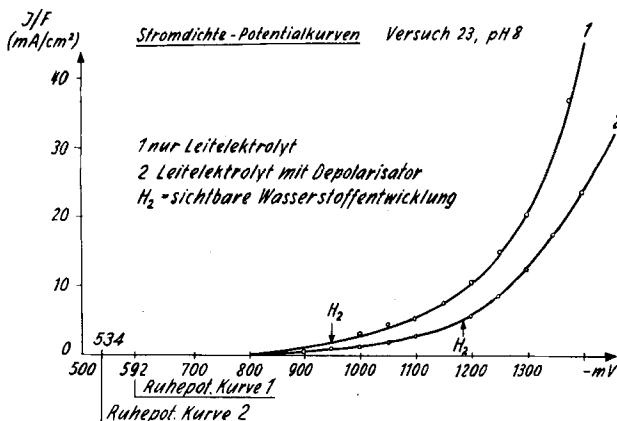


Fig. 4.

Analyse der an Schwammnickelkathoden elektrolysierten Lösungen. Als wesentliches Ergebnis der Bestimmungen des Rest-Cyanamids, des Harnstoffs und des Dicyandiamids wurde gefunden, dass die analytisch das direkte Reaktionsprodukt vertretende Ameisensäure folgenden %-Zahlen des reduzierten Cyanamids entspricht für 4 repräsentative Versuche (Tab. 5).

Tabelle 5.

pH	3	4	5	6,7
Reduz. Cyanamid (mg/cm³)	0,47	0,52	0,28	0,42
% des reduz. Cyanamids, als Ameisensäure bestimmbar	98	98	93	97,6

In Anbetracht der sehr kleinen Umsätze an Cyanamid — meist weniger als 10% der Ausgangsmenge —, auf die man sich versuchstechnisch beschränken musste, darf aus obigen Zahlen auf praktisch ausschliessliche Reduktion auf die Formiatstufe geschlossen werden, — eine Bestätigung der älteren Feststellungen des einen von uns²).

Besprechung.

Die Reduktion des Cyanamids an der Hg-Kathode ist in saurer Lösung so gering, d. h. sie liegt an der Fehlergrenze der vorliegenden Messungen, dass kaum von einer reduzierenden Wirkung der Hg-Kathode gesprochen werden kann. In alkalischer Lösung scheint die Reduzierbarkeit höher zu sein, doch ist das Resultat nicht ganz sicher. Jedenfalls ist die reduzierende Wirkung der Hg-Kathode allgemein gering, was dem Fehlen einer polarographischen Stufe entspricht.

Die Hydrierung gelingt dagegen wesentlich leichter mit katalytisch wirksamen H_2 -Überträgermetallen als Kathoden, besonders

an feinverteiltem Nickel. Dementsprechend liegen die Kathodenpotentiale an diesen katalytisch wirkenden Elektroden bis ca. 0,5 V positiver als an Hg-Elektroden bei vergleichbaren Bedingungen.

Wenn die Geschwindigkeit der Reduktion durch die katalytische Kathode bedeutend gesteigert erscheint, führt die Reduktion doch nur zur Formiatstufe, d.h. es werden nur 2 H⁺ unter Reduktion und Anlagerung zur ersten Hydrierstufe Formamidin aufgenommen. (Analytisch fassbar sind nur die Hydrolysenprodukte, d.h. schliesslich die Ameisensäure.) Die katalytische Natur dieser Reduktion, die zu einer partiellen Hydrierung der Dreifachbindung der CN-Gruppe führt, äussert sich auch in der leichten Vergiftung der Kathode im Falle des Ni, während beim weniger aktiven Cu kein entsprechender Effekt beobachtet wurde. Man könnte allerdings den in Tab. 3 sichtbar werdenden Hemmungseffekt der höheren Cyanamidkonzentration als analogen Effekt an der Cu-Elektrode deuten. Die elektrolytische Reduktion verschiedener aliphatischer und aromatischer Nitrile¹⁰⁾ hat in saurer Lösung an Pb-Elektroden zu den Aminen geführt. Pb ist als Kathode vom gleichen Typus wie Hg: hohe Überspannung, geringe katalytische Wirkung.

Der Reduktionsvorgang verläuft also in den beiden Fällen ganz verschieden: während beim Cyanamid nur an katalytisch wirkenden Elektroden Reduktion eintritt, die aber die erste Stufe – Formamidin – nicht zu überschreiten vermag, geht im Falle der Nitrile an Überspannungskathoden die Hydrierung von der ersten Stufe, dem Aldim, sofort weiter bis zur Endstufe, dem Amin.

Die Weiterführung unserer Studien über die elektrolytische Reduktion des Cyanamids an katalytisch wirkenden Kathoden, aber auch über die Hydrierung mit molekularem H₂ und Katalysatoren hat zu weiteren Ergebnissen geführt (sehr hohe Reduktionsausbeuten¹¹⁾), über die demnächst hier berichtet werden wird. Dabei wird auch auf die oben offen gelassenen theoretischen Fragen eingetreten werden.

Zusammenfassung.

1. Cyanamid zeigt keine polarographische Stufe an der Hg-Tropfelektrode, denn:
 2. der Reduktionsumsatz an der Hg-Kathode liegt im sauren bis mässig alkalischen Gebiet, ausgedrückt durch die Stromausbeute = Reduktionsstrom, nur im Bereich einiger Prozente.
 3. An poliertem Cu übersteigt der Reduktionsstrom 10 %, und an mit schwammförmigem Cu bedeckter Kathode erreicht er 20 %.
 4. An der mit feinverteiltem Nickel bedeckten Ni-Kathode (Schwammnickel) erreicht der Reduktionsumsatz 30 %, wird aber

¹⁰⁾ F. B. Ahrens, Z. Elektrochem. 3, 99 (1896); K. Ogura, Uem. Coll. Sci. Kyoto Univ. (A) 12, 339 ff. (1929).

¹¹⁾ Diss. H. Klauser, ETH. Zürich, 1956.

durch Vergiftungswirkung der Cyanamidlösung selbst im Laufe der Elektrolyse erheblich vermindert.

5. An der katalytisch wirksamen Kathode wird Cyanamid zur Hauptsache nur bis zur Formiatstufe reduziert, d. h. die Molekel nimmt nur 2 H-Atome auf.

6. Der Reduktionsumsatz an der Nickelschwammelektrode hat bei pH = 3 ein Maximum.

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

205. Zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens aufgedampfter Silberschichten

von G. Trümpler und H. E. Hintermann.

(4. VIII. 57.)

Einleitung.

Die Potentialentwicklung an fein verteilem Metall, wie es z. B. bei der elektrolytischen Abscheidung bei hohen Stromdichten aus verdünnten Lösungen anfällt, ist schon mehrfach untersucht worden, so auch in diesem Laboratorium¹⁾²⁾. Solche Metallpulver zeigen im Sinne von *Fricke*³⁾ und *Hüttig*⁴⁾ einen gegenüber dem Normalzustand erhöhten Gehalt an freier Energie infolge geringer Primärteilchengrösse oder Fehlbauerscheinungen in der Gitterstruktur. Dies drückt sich in einer Negativierung des Ruhepotentials aus, wie das von *Hüttig & Herrmann*⁵⁾, *Ibl*¹⁾ u. a. an elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer gezeigt werden konnte. Die beobachtete Negativierung betrug in beiden Fällen zwischen 10 und 25 mV. Etwas geringere Werte erhielten *Bennett & Brown*⁶⁾ an auf einer schnell rotierenden Kathode abgeschiedenem Kupfer. Zwischen einem gewöhnlichen und einem durch Zug gedehnten Kupferdraht beobachteten *Gautam & Jha*⁷⁾ eine

¹⁾ Vgl. z. B. *N. Ibl*, Diss. ETH. Zürich, 1951, S. 54-60.

²⁾ *N. Ibl & G. Trümpler*, *Helv.* **33**, 180, 1370 (1950); **34**, 45, 363 (1951); **35**, 251, 2023 (1953); *N. Ibl*, *Helv.* **37**, 137, 1149 (1954).

³⁾ *R. Fricke*, Struktur und Verteilungsart realer Festkörper und Katalysatoren sowie deren Untersuchungsmethoden, in *Handbuch der Katalyse (Schwab)*, Bd. IV (1943), S. 1-150.

⁴⁾ *G. F. Hüttig*, Zwischenzustände bei Reaktionen im festen Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse, in *Handbuch der Katalyse (Schwab)*, Bd. VI (1943), S. 318-577.

⁵⁾ *G. F. Hüttig & E. Herrmann*, *Z. anorg. Chem.* **247**, 235 (1941).

⁶⁾ *C. W. Bennett & C. O. Brown*, *Trans. Electrochem. Soc.* **23**, 383 (1913).

⁷⁾ *L. R. Gautam & J. B. Jha*, *Proc. Indian Acad. Sci.* **18A**, 350 (1943); *Chem. Abstr.* **38**, 54598 (1944).