

0.1806 g Sbst.: 0.5173 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.2170 g Sbst.: 6.2 ccm N (14°, 771 mm).
 C₂₈H₁₅O₄N. Ber. C 78.31, H 3.52, N 3.26.
 Gef. » 78.15, » 3.70, » 3.45.

Aus der gelbroten Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz die unveränderte Verbindung wiedergewonnen. Gibt mit alkohol. Natronlauge eine rotviolette Lösung. Ist mit Hydrosulfit verküpfbar.

195. W. Marckwald und M. Wille: Über das Monochloramin, NH₂Cl.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1923.)

Daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkalk eine Substanz von stechendem Geruch auftritt, haben zuerst Lunge und Schoch¹⁾ beobachtet. Cross und Bevan²⁾ zeigten, daß sich dieser Stoff aus der durch Vereinigung äquivalenter Mengen von Chlorkalk und Ammoniak in wässriger Lösung gebildeten Lauge durch ein Luftstrom austreiben läßt. Sie hielten ihn für Ammoniumhypochlorit. Armstrong³⁾ sprach aber die Vermutung aus, daß es sich um Chloramin, NH₂Cl, handle.

Eingehender ist die Reaktion zwischen Ammoniak und Hypochloriten von Raschig⁴⁾ untersucht worden, als er das Chloramin als Zwischenprodukt für seine elegante Synthese des Hydrazins benutzte. Er zeigte vor allem, daß die bekannte Anilin-Reaktion der Hypochlorite verschwindet, wenn man zu der Salzlösung auf 1 Mol. Hypochlorit genau 1 Mol. Ammoniak hinzufügt. Gleichzeitig verschwindet auch der Geruch nach Ammoniak, an dessen Stelle der viel stechendere Geruch des Chloramins auftritt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung Na Cl O + NH₃ = NH₂ Cl + Na OH.

Wenn man die Lösung, der Raschig, um einen etwaigen Überschuß an Ammoniak zurückzuhalten, etwas Zinkchlorid hinzufügte, im Vakuum bei etwa 40° destillierte, so ging mit den ersten Anteilen des Destillates das Chloramin über. Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen erhielt Raschig ein Destillat, auf dem ölige, schwach gelblich gefärbte Tröpfchen schwammen, die er für Chloramin ansah, die indessen, wie sich aus dem Nachstehenden ergeben wird, nichts anderes waren, als der bekannte Chlorstickstoff. Im übrigen hat Raschig nur das Verhalten der aus Javellescher Lauge und Ammoniak entstehenden, Chloramin enthaltenden Lösung gegen einige Reagenzien beschrieben. Er gibt auch an, daß er durch analytische Untersuchungen das Vorliegen von Chloramin in den von ihm erhaltenen Lösungen bestätigt habe, ohne indessen hierüber Näheres mitzuteilen.

Wir stellten uns die Aufgabe, das Chloramin zu isolieren. Zu dem Zwecke galt es zunächst, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen eine konzentriertere Lösung der Verbindung zu erhalten ist. Wenn man stärkere Lösungen von Javellescher Lauge und Ammoniak vermischt, so tritt beträchtliche Erwärmung ein, und Ströme von Stickstoff entweichen. Um Nebenreaktionen möglichst hintanzuhalten, durfte man in der Konzentration nicht erheblich über Normallösungen hinausgehen und

¹⁾ B. 20, 1474 [1887]. ²⁾ P. Ch. S. 1890, 22. ³⁾ ebenda, 24.

⁴⁾ Z. Ang. 19, 1748 und 2083 [1906], 20, 2068 [1907]; B. 40, 4586 [1907]; Ch. Z. 31, 926 [1907].

mußte für gute Kühlung sorgen. Folgende Bedingungen lieferten ein recht befriedigendes Ergebnis: Zu 250 ccm einer durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in 2-n. Natronlauge bereiteten Lauge wurden kleine Eisstückchen und mit einem Male 250 ccm n-Ammoniak-Lösung hinzugegeben. Die Stickstoff-Entwicklung ist sehr gering. Die Lösung wird nun in einen Fraktionierkolben gebracht und bei 30—40° unter Vorlegung eines mit Eis gekühlten Schlangenkühlers im Vakuum der Wasserstrahlpumpe 50—60 ccm Flüssigkeit abdestilliert.

Die im Destillat befindliche Menge Chloramin ließ sich jodometrisch leicht ermitteln, da sich das Chloramin mit angesäuerter Jodkalium-Lösung nach der Gleichung: $\text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{HJ} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{J}_2$ glatt umsetzt. So wurde festgestellt, daß das Destillat 10—12% Chloramin enthielt, d. h. rund 40% der theoretischen Menge. Da man sich durch vorgelegte Jodkalium-Lösung überzeugen konnte, daß kein Chloramin un kondensiert entwich, wohl aber bei der Destillation reichlich Stickstoff entwickelt wurde, so ist das Defizit auf Zersetzung des Chloramins bei der Destillation zurückzuführen.

Die so erhaltene Lösung beginnt, auch bei 0°, bald Stickstoff zu entwickeln. Gleichzeitig scheidet sich Chlorstickstoff in gelben Öl tropfchen ab. Die Neigung des Chloramins, in Chlorstickstoff überzugehen, bestätigt die kürzlich von Stock⁵⁾ aufgestellte Regel, daß von den Chlor-Substitutionsprodukten der Wasserstoff-Verbindungen die völlig substituierte Verbindung die beständigste ist. Der Geruch des Chloramins steht etwa in der Mitte zwischen dem des Ammoniaks und des Chlorstickstoffs. Eingeatmet erzeugt es Müdigkeit und lang anhaltenden Kopfschmerz. Die Lösung reagiert neutral. Auf Zusatz von Silber-Ionen bleibt sie anfangs fast klar, scheidet aber schon in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen oder Ansäuern Chlorsilber aus. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid oder Benzolsulfochlorid bilden sie nicht, wie man erwarten könnte, die bekannten Chloramide. Auf Zusatz von Hypochlorit scheidet sich sofort Chlorstickstoff ab.

Die analytische Untersuchung hatte das Ziel, zu erweisen, daß in der gelösten Substanz auf 1 At. Stickstoff 1 At. Chlor enthalten ist. Zu dem Zwecke wurde sie auf das 100-fache verdünnt und in der so erhaltenen Lösung das Chlor sowohl gravimetrisch wie jodometrisch bestimmt. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte zeigt, daß alles Chlor durch Jodometrie gefunden wird. 50 ccm verbrauchten nach Zusatz von angesäuerter Jodkalium-Lösung 30.20 ccm $n/10$ -Thiosulfat-Lösung, entsprechend 0.0335 g Cl. 50 ccm gaben auf Zusatz von Schwefeldioxyd, Salpetersäure und Silbernitrat 0.2103 g Ag Cl, entsprechend 0.0320 g Cl. Zur Bestimmung des Stickstoffs wurden 50 ccm mit Schwefeldioxyd versetzt, um nach der Gleichung $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)\text{HSO}_4 + \text{HCl}$ das Chloramin zu Ammoniak zu reduzieren, und das gebildete Ammoniak in bekannter Weise mit NaOH abdestilliert und maßanalytisch bestimmt. Es wurden 14.80 ccm $n/10$ -Schwefelsäure neutralisiert, während sich theoretisch die Hälfte der verbrauchten ccm Thiosulfat-Lösung, also 15.10 ccm berechnet.

Die Zersetzungskinetik der Chloramin-Lösung nimmt beim Aufbewahren sehr schnell zu, offenbar, weil sie durch die bei der Zersetzung auftretende Salzsäure katalytisch beschleunigt wird. Die Zersetzung vollzieht sich nämlich in mehreren Phasen. Zunächst zerfällt das Amin nach der Gleichung: $3\text{NH}_2\text{Cl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl} + \text{N}_2$. Die gebildete Salzsäure wirkt auf das Amin nach der Gleichung: $\text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cl}_2$, ein und das so entstehende Chlor reagiert mit noch vorhandenem Chloramin nach der

⁵⁾ B. 53, 837 [1920].

Gleichung: $\text{NH}_2\text{Cl} + 2 \text{Cl}_2 = \text{NCl}_3 + 2 \text{HCl}$. Die erste dieser Reaktionen vollzieht sich in neutraler Lösung sehr langsam, aber um so schneller, je stärker sauer die Lösung wird. In der Tat kann man die Chloramin-Lösung recht haltbar machen, wenn man ihr nur Spuren von Ammoniak zusetzt.

Je 100 ccm einer Chloramin-Lösung wurden die eine mit 5 ccm $n/10$ -Ammoniak-Lösung, die andere mit 5 ccm Wasser versetzt und im Thermostaten bei 25° stehen gelassen. Im Anfang verbrauchten beide Lösungen auf 10 ccm 22.4 ccm $n/10$ -Thiosulfat. Die erste von beiden verbrauchte nach 1 Stde. 22.0 ccm, nach 2 Stdn. 20.0 ccm, nach 3 Stdn. 18.5 ccm, die zweite hingegen nach 1 Stde. 17.5 ccm, nach 2 Stdn. 11.0 ccm, nach 3 Stdn. 5.2 ccm Thiosulfat auf je 10 ccm Lösung.

Versuche, der wäßrigen Chloramin-Lösung das Amin durch Ausschütteln mit anderen Lösungsmitteln zu entziehen, hatten nur geringen Erfolg. Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nahmen nur sehr wenig auf. Dagegen ist die Löslichkeit des Chloramins in Äther immerhin fast ebenso groß wie in Wasser. Das Verteilungsverhältnis des Chloramins zwischen Wasser und Äther wurde auf die Weise ermittelt, daß verd. wäßrige Lösungen mit Äther geschüttelt und der Gehalt an Chloramin in beiden Lösungsmitteln nach Trennung der Schichten iodometrisch bestimmt wurde. Das Ergebnis einer kleinen Versuchsreihe ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der unter a die Anzahl der von je 10 ccm der wäßrigen, unter b die Anzahl der von je 10 ccm der ätherischen Lösung verbrauchten ccm $n/10$ -Thiosulfat, in der dritten Kolumne das Verhältnis b:a aufgeführt ist.

Nr.	a	b	b:a	Nr.	a	b	b:a
1	18.22	17.70	0.9715	3	30.50	29.68	0.9731
2	23.60	22.80	0.9661	4	50.56	47.00	0.9117

Nur frisch bereitete Chloramin-Lösungen geben dieses Verteilungsverhältnis exakt. In älteren Lösungen steigt der Verbrauch an Thiosulfat in dem ätherischen Teil gegenüber dem wäßrigen mehr und mehr an, weil sich in ihnen Chlorstickstoff gebildet hat, der fast quantitativ in den Äther übergeht.

Nach Raschig soll die Zersetzung des Chloramins in alkalischer Lösung glatt nach der Gleichung $3 \text{NH}_2\text{Cl} + 3 \text{KOH} = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3 \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ erfolgen, und zwar um so glatter, je stärker alkalisch die Lösung ist. Analytische Daten werden nicht angeführt. Wir fanden diese Angabe insfern nicht bestätigt, als beim Vermischen gleicher Volumina einer etwa $n/10$ -Chloramin-Lösung und einer 4-n-Kalilauge zwar alsbald eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung einsetzte, aber nachdem die Reaktion durch Erwärmen zu Ende geführt war, enthielt die Lösung nicht alles vorher im Chloramin enthaltene Chlor als Cl' , sondern teilweise als ClO_3' , wie durch Titration mit Silbernitrat-Lösung nach bekannten Methoden festgestellt werden konnte. Es hatte also ein Teil des Chloramins — und zwar unter den von uns gewählten Bedingungen etwa 12.5% — im Sinne der Gleichung $3 \text{NH}_2\text{Cl} + 3 \text{KOH} = 3 \text{NH}_3 + 2 \text{KCl} + \text{KClO}_3$ reagiert. Dagegen wurde gerade bei Anwendung sehr verd. Alkalis alles Chlor aus dem Chloramin in Form von Cl' abgeschieden. Allerdings verläuft die Reaktion beim Vermischen gleicher Volumina von $n/10$ -Chloramin-Lösung und $n/4$ -Kalilauge in der Kälte so langsam, daß man erst nach längerem Stehen die Bildung von Gasbläschen bemerkte, die auch nach 48-stündigem Stehen noch nicht beendet ist. Wenn man dann aber die Lösung erwärmt und das hiernach gebildete Cl' mit Silberlösung titrimetrisch bestimmt, so findet man, daß die Reaktion glatt im Sinne der Raschigschen Gleichung verlaufen ist.

Um durch exaktere Messungen die Frage prüfen zu können, ob die Zersetzung des Chloramins in wäßriger Lösung glatt im Sinne der Gleichung $3\text{NH}_2\text{Cl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl} + \text{N}_2$ verläuft, wofern man nur dafür sorgt, daß die dabei gebildeten freien Wasserstoff-Ionen alsbald weggefangen werden, sollte die Zersetzung des Chloramins bei Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte studiert werden. Dazu bedurfte man aber eines Katalysators, da die Zersetzung sonst tagelang gedauert hätte. Als solcher erwies sich Platinmohr als sehr geeignet. Bringt man nämlich Platinmohr in eine Chloramin-Lösung, so findet alsbald stürmische Gasentwicklung statt. Der Versuch wurde nun, wie folgt, ausgeführt.

Eine ungefähr 0.5-proz. wäßrige Chloramin-Lösung, die, um sie haltbar zu machen, mit ein wenig Ammoniak versetzt war, wurde zunächst jodometrisch bestimmt. 25 ccm der Lösung verbrauchten $58.0 \text{ ccm } \frac{n}{10}$ -Thiosulfat-Lösung, enthielten also 0.1493 g Chloramin oder 0.0406 g Stickstoff.

25 ccm dieser Chloramin-Lösung wurden in ein Kölbchen gebracht, mit 1 g Natriumacetat versetzt und das Gefäß mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung wurde ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr geführt, das im wagerechten Teil eine kugelförmige Erweiterung hatte, die das Platinmohr enthielt. Diese Röhre wurde mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat verbunden. Durch die andere Bohrung des Gummi stopfens führte ein Rohr, das mit dem Azotometer in Verbindung stand. Nachdem die Luft aus dem Apparat mit Kohlendioxyd verdrängt war, wurde das Platinmohr durch Schieffalten des Kolbens in diesen aus der Glaskugel durch die Röhre eingeschüttet. Die Gasentwicklung in der Lösung setzt sofort ein und wird nach 1 Stde. durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Nachdem der entstandene Stickstoff durch den Kohlendioxyd-Strom vollständig in das Azotometer übergeführt war, wurde dieses abgelesen. Es wurden bei 19° und 758 mm Druck 23.41 ccm Stickstoff gefunden. Diese wiegen 0.0273 g Stickstoff. Theoretisch hätte $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffs, also $\frac{2}{3} \cdot 0.0406 = 0.0271$ g Stickstoff gebildet werden müssen.

Endlich wurden 50 ccm der Chloramin-Lösung in einem Becherglas mit 1 g Natriumacetat und etwas Platinmohr versetzt und nach Beendigung der stürmischen Stickstoff-Entwicklung bis zum Sieden erhitzt. Aus der Lösung wurde das Ammoniak nach Zusatz von Alkali in vorgelegte 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure destilliert und diese zurücktitriert. Daraus ergab sich, daß das übergegangene Ammoniak 21.99 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure neutralisiert hatten. Das entspricht 0.0308 g Stickstoff, die in Form von Ammoniak übrig geblieben waren. 50 ccm der Chloramin-Lösung enthielten aber 0.0812 g in Form von Chloramin gebundenen Stickstoff. Davon sollten nach der Reaktionsgleichung $\frac{1}{3}$ oder 0.0271 g in Ammoniak übergeführt sein. Der Überschuß von 0.00037 g Stickstoff ist auf den der Chloramin-Lösung absichtlich zugesetzten Ammoniak-Gehalt zurückzuführen, der also etwa 1.5% von Chloramin-Gehalt betrug.

Die Beobachtung, daß ein geringer Ammoniak-Gehalt der Chloramin-Lösung genügt, um diese auch in größeren Konzentrationen erheblich haltbarer zu machen, war für die Lösung der Aufgabe, das Chloramin in wasserfreier Form zu gewinnen, von größter Bedeutung. Raschig hatte, wie oben erwähnt, bei der Destillation der wäßrigen Chloramin-Lösung dieser, um etwaiges Ammoniak zurückzuhalten, Zinkchlorid hinzugefügt. Gerade auf diese an sich richtige Überlegung ist es zurückzuführen, daß er statt einer hochkonzentrierten Chloramin-Lösung nur deren Zersetzungsprodukte erhielt. Wenn man dafür sorgt, daß bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Hypochlorit das erstere stets in einem, wenn auch noch so geringfügigen, Überschuß vorhanden ist, so gelingt nach dem oben geschilderten Verfahren die Herstellung einer 10—12-proz. Chloramin-Lösung in guter Ausbeute ohne Schwierigkeit. Aus dieser Lösung durch wieder-

holte fraktionierte Destillation im Vakuum eine höher konzentrierte Chloramin-Lösung zu gewinnen, gelang nicht, weil stets, wohl infolge der Bildung von Chlorstickstoff, heftige Explosionen erfolgten. Es mußte daher versucht werden, dem aus der ursprünglichen Salzlauge entweichenden Dampf, der aus einer Mischung von etwa 1 Tl. Chloramin und 9 Tln. Wasser besteht, das Wasser durch Trockenmittel zu entziehen.

Der erste Versuch wurde mit Calciumchlorid angestellt. Er hatte ein überraschendes Ergebnis. Die Versuchsanordnung war folgende: Das Ammoniak-Hypochlorit-Gemisch wurde in einen Fraktionierkolben gebracht, an den sich ein mit porösen Calciumchlorid beschickter Trockenturm anschloß, durch den die beim Evakuieren entwickelten Dämpfe hindurchstreichen mußten. An diesen schloß sich als Kondensationsgefäß ein U-Rohr, das in flüssige Luft tauchte. Dieses war mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Als die Flüssigkeit im Kolben gelinde erwärmt wurde, kondensierte sich im U-Rohr bald eine krystallinische, braungelbe Masse. Beim Herausnehmen aus dem Kältebad schmolz sie zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die sich bei Zimmertemperatur in ein gelbbraunes Gas verwandelt. Dieses wurde als Chlormonoxid erkannt. Ein Versuch, ob etwa aus der verwandten Javelleschen Lauge unter den angewandten Bedingungen auch ohne Zusatz von Ammoniak Chlormonoxid erhalten wurde, fiel negativ aus. Diese Verbindung mußte also aus dem Chloramin entstanden sein. Ihre Bildung erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daß Chloramin und Wasser ein Gleichgewicht im Sinne der Gleichung $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}$ bilden, das allerdings ganz nach links verschoben ist. Bei der Einwirkung von Calciumchlorid, das bekanntlich nicht nur Wasser, sondern auch Ammoniak begierig absorbiert, wird das Gleichgewicht durch Wegfangen des Ammoniaks gestört, und so schließlich das ganze Gemisch von Wasser- und Chloramin-Dampf bis auf unterchlorige Säure beseitigt. Da diese aber bekanntlich sehr geneigt ist in Wasser und Chlormonoxid zu zerfallen, so bleibt schließlich nur letzteres übrig.

Aus ähnlichen Gründen scheiterte der Versuch, in der obigen Apparatur das Calciumchlorid durch Natronkalk als wasserentziehendes Mittel zu ersetzen. In diesem Falle fand sich in der Vorlage nur Ammoniak vor. Es wurde nun nämlich anstatt des Ammoniaks die unterchlorige Säure aus dem Gleichgewicht weggefangen, so daß das Ammoniak übrig blieb.

Dagegen führte die Anwendung von wasserfreier Pottasche als Trockenmittel zum gewünschten Ziele. Wurde der chloramin-haltige Wasserdampf über Pottasche geleitet, so kondensierte sich in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage oberhalb des Kältebades eine farblose, ölige Flüssigkeit, die im Kältebade bisweilen zu einem Glase, meist zu weißen Krystallen erstarrte. Die Krystalle schmolzen gegen -70° . Gegen -50° verwandelte sich die Schmelze plötzlich unter stürmischer Entwicklung von Stickstoff und Chlor in eine voluminöse, weiße, von kleinen gelben Ölropfchen durchsetzte Krystallmasse, die aus Salmiak mit anhaftendem Chlorstickstoff bestand. Bisweilen erfolgte statt dieser Umwandlung eine heftige Explosion. Unter diesen Umständen mußte auf eine eingehendere Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Chloramins verzichtet werden.

Immerhin gelang es, den Schmelzpunkt zu bestimmen. Da bei der Darstellung des wasserfreien Chloramins dafür gesorgt werden mußte, daß dieses einen geringen Ammoniak-Gehalt hatte, so galt es diesen zu

entfernen, um den Schmelzpunkt der reinen Substanz bestimmen zu können. Zu dem Zweck wurde bei einem Versuche, nachdem der Schmelzpunkt des Rohproduktes mit einem Pentan-Thermonometer zu -70° bis -69° ermittelt worden war, das die Schmelze enthaltende Gefäß bei etwa -60° mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Dabei destilliert das Ammoniak ab, während der Dampfdruck des Chloramins bei dieser Temperatur noch so gering ist, daß er am Quecksilberbarometer nicht gemessen werden konnte. Nachdem das Chloramin so von Ammoniak befreit war, wurde es von neuem in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Krystalle lag sehr scharf bei -66° .

Es galt nun noch, das wasserfreie Chloramin zu analysieren, da ja die Annahme der Formel NH_2Cl bisher völlig hypothetisch war. Auch die oben angeführten, mit der wäßrigen Lösung erhaltenen Analysenresultate wären, ja beispielsweise mit der Formel des Ammoniumhypochlorits durchaus vereinbar gewesen. Die Zersetzung des wasserfreien Chloramins, die es nicht gestattete, es auf Zimmertemperatur zu bringen, machte die Anwendung eines besonderen Analysenverfahrens notwendig, das zwar nicht die Erzielung höchster Genauigkeit gestattete, aber immerhin ausreichte, um die Zusammensetzung der Verbindung sicherzustellen. Zu dem Zwecke wurde das Chloramin, wie oben beschrieben, in ein mit 25 ccm Äthylalkohol beschicktes und dann gewogenes, entenförmiges Gefäß im Vakuum eindestilliert. Die Tension des Alkohols bei der Temperatur der flüssigen Luft ist so gering, daß eine Gewichtsabnahme auch bei stundenlangem Evakuieren nicht zu bemerken ist. Da der Alkohol bei der Temperatur der flüssigen Luft glasartig erstarrt, so sammelt sich das feste Chloramin darüber an. Nachdem etwa 1 g von diesem überdestilliert war, wurde die Destillation unterbrochen und die Vorlage in einem Kältebade aus Kohlendioxyd und Äther angewärmt. Sobald der Alkohol sich verflüssigte, löste sich das krystallisierte Chloramin beim Umschwenken des Alkohols auf. Man erhielt so eine genügend verd. Lösung, um sie bei Zimmertemperatur ohne merkliche Zersetzung zur Wägung bringen zu können. Die Gewichtszunahme des Gefäßes ergab die Menge des im Alkohol aufgelösten Chloramins. Die Lösung wurde nun quantitativ mit Wasser in ein 200-ccm-Kölbchen gespült, zur Marke aufgefüllt und von dieser Lösung geeignete Mengen teils zur jodometrischen, teils zur gravimetrischen Chlor-Bestimmung, teils zur titrimetrischen Ammoniak-Bestimmung nach den oben bereits besprochenen Methoden verwendet.

0.8277 g NH_2Cl , gelöst in 200 ccm. 25 ccm verbrauchten $n/10$ -Thiosulfat, entsprechend 64.46% Cl. 50 ccm lieferten 0.5413 g Ag Cl, entsprechend 64.72% Cl. 25 ccm lieferten soviel Ammoniak, daß 19.51 ccm $n/10$ -Schwefelsäure neutralisiert wurden. Diese entsprechen 0.2658 g NH_3 , umgerechnet auf die Gesamtmenge.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß 0.8277 g Chloramin 0.5356 g Chlor enthielten. Dieses würde 0.7777 g Chloramin entsprechen. Diese Menge würde 0.2572 g Ammoniak liefern. Es wurden 0.2658 g gefunden. Der Überschuß von 0.0086 g stellt das dem Chloramin beigemischte Ammoniak dar. Addiert man diese Menge zum Gewicht des aus dem Chlor-Gehalt berechneten Chloramins, so erhält man 0.7863 g. Es bleibt also noch ein Manko von 0.0114 g.

Der Fehlbetrag von 5% machte dieses Analysenresultat unbefriedigend. Er war wohl im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß bis zur Ausführung der analytischen Operationen zu viel Zeit verstrichen war, während

deren sich ein erheblicher Teil des Chloramins zersetzt hatte. Die Analyse wurde daher mit einer neuen Portion in der Weise wiederholt, daß die alkoholische Lösung gleich nach der Wägung in wäßrige Schwefligsäure-Lösung gegossen und aus der so erhaltenen Lösung die Chlor-Ionen nach Zusatz von Salpetersäure gefällt wurden. Das gefällte Chlorsilber wurde gravimetrisch bestimmt. Aus dem Filtrat wurde nach Ausfällen der überschüssigen Silber-Ionen durch Salzsäure das Ammoniak mit Alkali ausgetrieben, in *n*-Schwefelsäure aufgefangen und durch deren Rücktitration bestimmt.

Gewicht des NH_2Cl : 0.9205 g. Gefunden: AgCl 2.4186 g. NH_3 0.3312 g. Dem gefundenen AgCl entsprechen 0.8697 g NH_2Cl oder 0.2868 g NH_3 . Der Ammoniak-Überschuß betrug also 0.0444 g. Das gefundene Gesamtgewicht ergibt sich aus dem gefundenen $\text{NH}_3\text{Cl} + \text{NH}_3 = 0.8697 \text{ g} + 0.0444 \text{ g} = 0.9123 \text{ g}$. Es bleibt also nur ein Fehlbetrag von 0.0082 g oder 0.9%.

Dieses recht befriedigende Analysenergebnis wurde nicht nur dadurch erreicht, daß die Analyse schneller vorgenommen wurde, sondern auch dadurch, daß, wie die vorstehenden Zahlen zeigen, für einen größeren Ammoniak-Überschuß im Chloramin gesorgt war, um dessen Beständigkeit zu sichern.

196. W. Marckwald und M. Wille: Über eine neue Bildungsweise von Cyanaten.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1923.)

Die Einwirkung von Cyankalium auf Chloramin soll sich nach Raschig im Sinne der Gleichung: $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{CN}' + \text{KOH}$, also unter Bildung von Chlorcyan vollziehen. Als wir diese Angabe nachprüften, konnten wir das Auftreten von Chlorcyan nicht nachweisen, wohl aber die Bildung nicht unerheblicher Mengen von Kaliumcyanat. Diese Beobachtung legte es nahe, die Einwirkung von Hypochloriten auf Cyanide zu prüfen. Dabei zeigte sich, daß sich beim Vermischen äquivalenter Mengen von Javellescher Lauge und Cyankalium-Lösung unter starker Wärmelöhnung recht glatt eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:



vollzieht. Schon nach kurzem Stehen der Lösung ist fast alles Hypochlorit verschwunden, und die Lösung entwickelt beim Ansäuern Ströme von Kohlendioxyd und Cyansäure.

Diese Beobachtung läßt sich verwerten, um die historisch so wichtige Harnstoff-Synthese im Rahmen einer Vorlesung vom Kaliumcyanid aus durchzuführen. 100 ccm einer aus 2*n* Kalilauge durch Einleiten der berechneten Menge Chlor bereitete Javelleschen Lauge werden ohne zu kühlen mit 50 ccm 2-*n* Cyankalium-Lösung versetzt. Die Lösung entfärbt sich augenblicklich. Sie wird zum Sieden erhitzt, in eine Abdampfschale gegossen, 50 ccm 2-*n* Ammoniumchlorid-Lösung zugefügt und auf etwa das halbe Volumen eingedampft. Die Lösung wird in ein Kölbchen gegossen, abgekühlt und mit viel konz. Salpetersäure versetzt. Es findet spontan oder sicher beim Anregen reichliche Krystallisation von Harnstoff-Nitrat statt.