

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 $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = 0.8697 \text{ g} + 0.0444 \text{ g} = 0.9123 \text{ g}$. Es bleibt also nur ein Fehlbetrag von 0.0082 g oder 0.9%.

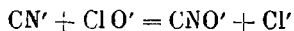
Dieses recht befriedigende Analysenergebnis wurde nicht nur dadurch erreicht, daß die Analyse schneller vorgenommen wurde, sondern auch dadurch, daß, wie die vorstehenden Zahlen zeigen, für einen größeren Ammoniak-Überschuß im Chloramin gesorgt war, um dessen Beständigkeit zu sichern.

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: $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{CNCl} + \text{KOH}$, 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 Wärmetönung 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.