

stimmen, da die entstehenden Amidverbindungen zu leicht oxydiert werden.

**Das Verfahren von Ronchèse<sup>1)</sup> zur Bestimmung von Ammoniak und seine Übertragung auf die Bestimmung des Gesamtsäuregehalts organischer Ammoniumsalze und ammoniakalischer Lösungen** bespricht John M. Wilkie<sup>2)</sup>.

Die erwähnte Methode ist nur anwendbar, wenn ein Indikator zur Verfügung steht, der eine genaue Neutralisierung der Salzlösungen gestattet. Da aber Methylorange, der für diesen Zweck gebräuchliche Indikator, für schwache anorganische und für organische Säuren nicht brauchbar ist, so ist das Verfahren auf eine kleine Anzahl Salze (Sulfate, Nitrate, Chloride etc.) beschränkt. Es lässt sich jedoch auch auf organische Säuren ausdehnen, wenn man auf folgende Weise arbeitet:

10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung —  $\frac{1}{10}$  molekular bei Sulfaten,  $\frac{1}{5}$  molekular bei den andern Salzen — werden mit Säure oder Lauge gegen das von Rupp und Loose eingeführte Methylrot<sup>3)</sup> neutralisiert; man fügt 20 *ccm* 10-prozentige, neutrale Formaldehydlösung hinzu und titriert die frei gewordene Säure mit  $\frac{3}{20}$ -Normal-Baryumhydroxydlösung bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator. Der Endpunkt ist sehr scharf, und die Gegenwart von Methylrot beeinträchtigt den Umschlag mit Phenolphthalein nicht im geringsten.

Auf diese Weise wurden die Ammoniumsalze der Salizylsäure, Benzoessäure, Schwefelsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Valeriansäure untersucht und in allen Fällen brauchbare Resultate erhalten.

Hexamethylenetetramin, das Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Ammoniak, ist sehr beständig; es ist eine einsäurige Base, welche durch direkte Titration mit Normalsäure bei Gegenwart von Methylorange bestimmt werden kann. Man löst in überschüssiger Säure auf und titriert den Überschuss an letzterer mit Normallauge zurück.

Ebenso lässt es sich nach der Methode von Ronchèse bestimmen nach dem Aufschluss nach Kjeldahl mit konzentrierter Schwefelsäure. Ist nach zwei- bis dreistündigem Kochen die Flüssigkeit klar geworden, so verdünnt man mit Wasser, macht nach Hinzufügen von Methylrot mit kohlensäurefreier Lauge annähernd neutral, kühlt ab und neutralisiert

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift **47**, 634.

<sup>2)</sup> Journal of the Soc. of Chem. Ind. **29**, 6.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift **48**, 572.

nunmehr genau mit  $\frac{3}{20}$ -Normal-Barytlauge. Die neutrale Lösung versetzt man mit Formaldehyd und einigen Tropfen Phenolphthalein und titriert die frei gewordene Säure auf gewöhnliche Weise. Das Endprodukt hierbei ist natürlich wiederum Hexamethylentetramin.

Bennet<sup>1)</sup> hat die Methode von Ronchèse auf die Kjeldahlbestimmung übertragen. Die Anwendung von Phenolphthalein bei der ersten Neutralisation, sowie die Neutralisation des Formaldehyds durch Baryumkarbonat, ist jedoch zu verwerfen, und ebenso ist nur karbonatfreie, kaustische Soda zu verwenden.

**Über Salizylsäuremethylester, die Trennung der Salizylsäure vom Methylester und über die Verseifung des Esters** veröffentlicht H. D. Gibbs<sup>2)</sup> eine Studie.

Salizylsäure findet sich sehr häufig neben ihrem Methylester entweder als ursprüngliche Verunreinigung oder infolge Spaltung des Esters. Die Verseifung vollzieht sich mit Alkalien sehr rasch, mit Säuren langsamer, und selbst mit destilliertem Wasser tritt eine messbare Spaltung ein, wobei die Temperatur eine wichtige Rolle spielt.

Die freie Salizylsäure lässt sich direkt mit Kongorot oder Erythrosin als Indikator titrieren. Man schüttelt den Ester in einer Stöpselflasche mit der gleichen Menge destilliertem, neutralem Wasser und fügt  $\frac{1}{50}$ -Normalalkali oder besser eingestellte Natriumbikarbonatlösung hinzu, bis die den Endpunkt anzeigende Färbung beim Schütteln bestehen bleibt.

Die Trennung und Bestimmung der Salizylsäure und ihres Methylesters kann auf folgende Weise ausgeführt werden:

Die zu untersuchende Substanz wird mit einer annähernd normalen Lösung von Natriumbikarbonat, welches frei von Soda sein muss, gegen Kongorot stark alkalisch gemacht, so dass sich alle Salizylsäure neben kleinen Mengen des Esters in Lösung befindet. Man extrahiert die Lösung zur Entfernung des Esters mindestens dreimal mit kleinen Mengen Chloroform, säuert die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, extrahiert und bestimmt nunmehr die Salizylsäure auf übliche Weise.

Den durch Chloroform ausgezogenen Ester verseift man durch  $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit überschüssiger starker Alkalilauge am Rück-

1) Siehe das Referat, Seite 716 und 723.

2) The Philippine Journal of Science III, 101.