

als Siliziumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure vorhanden ist, frei zu werden.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure wurde in einem mit Glasstopfen zu verschliessenden Kolben mit einem neutralen Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat im Überschusse versetzt und eine Jodkaliumlösung enthaltende Kugelhöhre angeschlossen. Die Flüssigkeit wurde hierauf zum Kochen erhitzt, abgekühlt und zusammen mit dem Inhalt der Kugelhöhre mit Thiosulfat titriert. Nach den von Hileman mitgetheilten Resultaten ergaben sich in allen Fällen niedrigere Zahlen als bei der alkalimetrischen Methode, so dass die jodometrische Methode nur in besonderen Fällen einige Vorteile bieten wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Über eine charakteristische Reaktion des Glyoxalsäureäthylesters und über die Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester und seine Derivate berichten L. J. Simon und G. Chavanne¹⁾.

Der Glyoxalsäureäthylester liefert mit wässrigem Ammoniak einen weissen Niederschlag, der, langsam in der Kälte, schneller in der Hitze, durch gelb, orangerot etc. in blauschwarz übergeht, während die ammoniakalische Flüssigkeit gleichzeitig eine tief rote Färbung annimmt. Bei Gegenwart nur geringer Mengen des Glyoxalsäureesters bleibt die Flüssigkeit klar, es tritt aber die Färbung auf, eine Reaktion, welche sehr empfindlich und noch bei Spuren des Esters wahrnehmbar ist. Statt Ammoniak kann man auch Ammoniumcarbonat oder das schwefelsaure oder salzsaure Salz verwenden; in den beiden letzteren Fällen ist jedoch noch ein Alkali hinzuzufügen. Auch durch Methylamin lässt sich das Ammoniak ersetzen, nicht aber durch primäre aromatische Amine, wie Anilin, Paratoluidin oder Naphthylamin.

Die stark gefärbte Lösung, welche mit 1 oder 2 cc des Äthers und 200 cc ammoniakhaltigem Wasser erhalten wird, färbt Baumwolle und Leinen direkt violettblau; die Ausfärbungen sind zwar waschecht, nicht aber lichtecht.

¹⁾ Comptes rendus **142**, 930.

Die Färbung wird hervorgerufen durch einen schwarzen Körper von ziemlich mattem Aussehen, welcher sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung bildet: $2(\text{COH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5) + 3\text{NH}_3 = 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$.

Er ist vermutlich ein Ammoniumsalz, unlöslich in Alkohol, wenig löslich in heissem Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird die Verbindung durch Erdalkalisalze und Silbernitrat gefällt. Ammoniak, Ätzalkalien und Alkalikarbonate lösen ihn ebenfalls auf mit tief violetter bis schwarzer Farbe.

Die mittels Kaliumkarbonats erhaltene Lösung entfärbt sich allmählich, beim Erwärmen etwas schneller, unter Abspaltung des gesamten Stickstoffs.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen fällt der Körper aus, löst sich aber in konzentrierten Mineralsäuren, aus welchen Lösungen er wieder durch Zusatz von Wasser, wenigstens teilweise, ausgeschieden wird.

Die übrigen Ester der Glyoxalsäure, sowie die Ester der Oxalsäure und Glykolsäure geben diese Farbenreaktion nicht, sie scheint demnach dem Glyoxalsäureäthylester eigentümlich zu sein und kann daher zum Nachweis dieses Esters dienen.

Durch diese Reaktion liess sich bereits feststellen, dass die verdünnten wässrigen Lösungen des Glyoxalsäureäthyläthers in der Hitze beständig sind, und dass dieser Ester nicht durch direkte Hydrierung des Oxalsäureäthyläthers bei Gegenwart von reduziertem Nickel nach der Methode von Sabatier und Sendereus darstellbar ist.

Auch die nächsten Derivate des Glyoxalsäureäthyläthers geben diese Reaktion nicht; alkoholische Kalilauge verseift den Ester in der Kälte und liefert das in Alkohol unlösliche glyoxalsäure Kalium, welches mit Ammoniak keine Farbenreaktion gibt. Auch durch Erhitzen des Salzes mit Jodalkylen wird der Ester nicht erhalten, wohl aber durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Suspension des Salzes, was sich aus dem Auftreten der Farbenreaktion mit Ammoniak ergibt.

Eine der Glyoxalsäurereaktion ähnliche Farbenreaktion ist die Murexidreaktion, und die Verfasser glauben, dass die chromophore Ketonimidgruppe in beiden Fällen die gleiche ist, und dass dem mit dem Glyoxalsäureäthylester erhaltenen Körper vielleicht die Konstitution zukommt:

