

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse

Von

Dr. Hermann Staudinger

o. ö. Professor der Chemie, Direktor des Chemischen
Universitätslaboratoriums Freiburg i. Br.

Zweite, neubearbeitete Auflage

unter Mitarbeit von

Dr. Walter Frost

Unterrichtsassistent am Chemischen
Universitätslaboratorium Freiburg i. Br.



Springer

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse

Von

Dr. Hermann Staudinger

o. ö. Professor der Chemie, Direktor des Chemischen
Universitätslaboratoriums Freiburg i. Br.

Zweite, neubearbeitete Auflage

unter Mitarbeit von

Dr. Walter Frost

Unterrichtsassistent am Chemischen
Universitätslaboratorium Freiburg i. Br.



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg GmbH 1929

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

**Copyright 1929 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1929
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer, Berlin 1929**

**ISBN 978-3-662-27875-8 ISBN 978-3-662-29377-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-29377-5**

HERRN GEHEIMEN RAT
PROFESSOR DR. KARL ENGLER
IN DANKBARER VEREHRUNG
ZUGEEIGNET

Vorwort zur ersten Auflage.

Der praktische Unterricht in der organischen Chemie erstreckt sich in den meisten Laboratorien wesentlich auf synthetische Arbeiten; es werden nach bekannten Vorschriften Präparate dargestellt, die dann auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Analytische Arbeiten beschränken sich wesentlich auf die Elementaranalyse. Dagegen wurde eine organische qualitative Analyse, welche die Trennung eines Gemisches von bekannten organischen Stoffen und die Identifizierung der einzelnen Bestandteile zum Ziel hat, im Unterricht nicht ausgeführt; und doch ist diese Aufgabe ebenso wichtig wie die der Synthese. In der Praxis mögen sogar solche Fragen häufiger an den Chemiker herantreten als Probleme rein synthetischer Natur. Für die Untersuchung technisch wichtiger Produkte und deren Prüfung auf Reinheit existieren eine große Reihe von Vorschriften und Lehrbüchern, und in technischen Laboratorien werden solche Aufgaben vielfach gestellt. Aber gerade für den allgemeinen Unterricht fehlt eine Anleitung zur Untersuchung einfacher organischer Verbindungen, d. h. zur Erledigung ähnlicher Aufgaben, wie sie auf anorganischem Gebiet als qualitative Analyse in jedem Laboratorium durchgeführt werden.

Der Grund für das Fehlen eines solchen Analysenganges ist in den besondern Schwierigkeiten zu suchen, die sich seiner Ausarbeitung entgegenstellen; Schwierigkeiten, die, wie im ersten Teil der nachstehenden Schrift gezeigt werden soll, durch das Wesen der organischen Chemie bedingt sind. So kann es nur als ein erster Versuch betrachtet werden, wenn die Erfahrungen, die auf diesem Gebiet in den letzten 7 Jahren an der hiesigen Hochschule gesammelt wurden, hiermit veröffentlicht werden: es wurde dabei eine hektographierte Zusammenstellung benutzt, die auf Grund von Vorlesungen vor 2 Jahren von dem „Chemiker-Verein“ der hiesigen Hochschule ausgeführt wurde.

Die Anleitung soll die Möglichkeit geben, die Trennungsmethoden eines einfachen Gemisches bekannter organischer Verbindungen kennenzulernen und die getrennten einzelnen Bestandteile zu identifizieren und zu charakterisieren, ohne daß in der Regel die

Durchführung einer Elementaranalyse nötig ist. Als Übungsbeispiele werden dabei häufig Gemische gegeben werden müssen, die für die Technik und für die Untersuchung der Naturprodukte kein Interesse bieten, ähnlich wie es ja auch bei den anorganischen Analysen oft der Fall sein mag. Wenn der Studierende, ohne von technischen Nebenzwecken abgelenkt zu werden, an solchen Beispielen die allgemeinen Arbeitsmethoden kennenlernt, so wird er gerade dadurch besser fähig werden, neue Fälle selbständig zu bearbeiten, als wenn er nur ausgearbeitete, speziell technisch wichtige Aufgaben behandelt, oder solche, die speziell bei der Untersuchung von Naturprodukten Bedeutung haben.

Ein wesentlicher Vorteil bei der Durchführung derartiger Analysen liegt weiter darin, daß der Studierende zur Lösung einer solchen Aufgabe einen Überblick über die wichtigsten Reaktionen der organischen Chemie besitzen muß, während er sich bei synthetischen Arbeiten mit relativ wenig Reaktionen zu beschäftigen braucht; so bedeutet die organisch-qualitative Analyse eine Erweiterung des Unterrichts. Sie kann außerdem noch wertvoll sein, weil sie mit relativ geringen Mitteln durchzuführen ist; hauptsächlich dann, wenn technische Produkte oder Präparate von synthetischen Arbeiten des Laboratoriums zur Verfügung stehen, die zum Zusammenstellen solcher Analysen benutzt werden.

Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in der organischen Chemie, bringt es mit sich, daß die Aufgabe, einen solchen Leitfaden für den Unterricht zu schaffen, zunächst nur lückenhaft gelöst werden kann. Ich wäre deshalb den Fachgenossen, die auf Grund dieser Anregung derartige Arbeiten ausführen lassen, sehr dankbar, wenn sie mich auf Mängel aufmerksam machen und zu weiterer Ergänzung beitragen wollten.

Schließlich habe ich noch den Assistenten herzlich zu danken, welche die Übungen an der hiesigen Hochschule geleitet haben und mich bei der Einführung und dem Ausbau dieses Unterrichts unterstützten; den Herren Dr. W. SCHILT, Dr. FRITZ MÜLLER, Dr. PAUL MEYER, Dr. F. HAUSER, Dr. PAUL GRAF, Dipl.-Ing.-Chem. HANS ISLER und GUILLAUME LARDY, letzterem, wie auch Herrn Dr. ALFRED RHEINER danke ich weiter für die Mithilfe bei der Durchsicht der Korrekturen und für die Ausführung einer Reihe von Untersuchungen.

Zürich, März 1923.

H. STAUDINGER.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die organische qualitative Analyse sollte im Unterricht gerade so berücksichtigt werden, wie die anorganische Analyse, da sich der Studierende bei den analytischen Arbeiten weit mehr mit den Eigenschaften der Stoffe vertraut macht, wie bei rein synthetischen Arbeiten. Diese Notwendigkeit ist auch in zahlreichen Besprechungen der ersten Auflage des Buches anerkannt worden und zeigt sich auch darin, daß eine englische und japanische Übersetzung des Buches erschienen ist, eine französische sich in Vorbereitung befindet.

In der vorliegenden zweiten Auflage wurde der allgemeine Teil weitgehend umgearbeitet und die theoretischen Grundlagen der organischen Analyse eingehender als früher behandelt. Bei dieser Umarbeitung, vor allem auch der des speziellen Teiles, hatte ich mich der Mitarbeit von Herrn Dr. WALTER FROST zu erfreuen, der als Unterrichtsassistent am hiesigen Laboratorium Gelegenheit hatte, die organische Analyse weiter auszugestalten. Auf Grund dieser Erfahrungen wurden von ihm die Tabellen entworfen, die einen übersichtlichen Leitfaden bei der Ausführung der Analysen abgeben sollen, wenn sie auch nicht die Bedeutung von analogen Tabellen der anorganischen Analyse haben. Weiter hat Herr Dr. W. FROST auch die mühsamen Korrekturen durchgeführt und das Sachregister angefertigt. Dafür möchte ich ihm auch an dieser Stelle herzlich danken.

An die Fachgenossen, die die organische Analyse in ihrem Laboratorium eingeführt haben, richte ich die Bitte, mich auf Mängel des Buches aufmerksam machen zu wollen, und möchte zum Schluß die Hoffnung aussprechen, daß, nachdem heute die äußeren Schwierigkeiten, die beim Erscheinen des Buches seiner Einführung im Unterricht hinderlich waren, geringer geworden sind, dieser Unterrichtsgang weitere Freunde erwerben möge.

Freiburg i. Br., 22. März 1929.

H. STAUDINGER.

Inhaltsverzeichnis¹.

Allgemeiner Teil.

	Seite
Der Unterschied zwischen anorganischer und organischer Analyse . . .	1
Charakteristicum der anorganischen Analyse	1
Charakteristicum der organischen Analyse	2
Unterschiede im Bau der organischen und anorganischen Verbindungen	5
Physikalische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe	8
1. Flüchtigkeit	8
2. Schmelzpunkt	10
3. Löslichkeit	10
Ableitung der organischen Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen	11
Physikalische Eigenschaften von organischen Verbindungen mit anorganischen Substituenten	13
I. Organische Verbindungen mit typisch organischem Charakter . .	13
II. Verbindungen mit gemischt anorganischem und organischem Verhalten	14
1. Flüchtigkeit und Löslichkeit von hydroxylhaltigen Verbindungen	15
2. Vergleich von sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen	19
3. Einfluß der Amidogruppe auf die Flüchtigkeit und Löslichkeit	20
III. Organische Verbindungen mit anorganischem Verhalten	21
IVa. Höhermolekulare Verbindungen	23
IVb. Makromolekulare Verbindungen	25
Einteilung der organischen Verbindungen nach Löslichkeit und Flüchtigkeit	26
Trennungsgang für ein Gemisch organischer Verbindungen	27
Schwierigkeiten bei der organischen Analyse	31
Identifizierung organischer Verbindungen	32

Spezieller Teil.

Einleitung	37
1. Zusammenstellung der Analysen	37
2. Reagentien	39
3. Arbeitsmethoden	39
a) Prüfung auf Löslichkeit	39
b) Reinigung fester Stoffe durch Umkrystallisieren	40
c) Filtrieren	40
d) Fraktionierte Destillation	41
e) Ausschütteln	42
f) Quantitative Trennung	42

¹ Das Inhaltsverzeichnis ist neben den Tabellen am Schluß des Buches als Richtlinie des Analysengangs zu benutzen.

	Seite
4. Prüfung der Einzelbestandteile auf Einheitlichkeit und Identifizierung derselben	43
a) Feste Stoffe	43
b) Flüssige Substanzen	45
5. Analysengang	47
Vorprüfung.	
I. Beschreibung der physikalischen Eigenschaften	49
II. Prüfung auf Bestandteile: Stickstoff, Schwefel, Halogen, Metalle	49
III. Prüfung auf Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit	50
IV. Prüfung auf Löslichkeit	51
Hauptprüfung.	
L. F. = Leichtflüchtige Verbindungen	52
Trennung der leichtflüchtigen von den schwerflüchtigen Verbindungen	53
Trennung der leichtflüchtigen Verbindungen in die Hauptgruppen	
L. F. I und L. F. II	54
Trennungen der Gruppe L. F. V von Verbindungen der Gruppe L. F. I	54
L. F. I. In Äther lösliche, in Wasser schwerlösliche Verbindungen	55
A. Säuren: S-haltig: Mercaptane	55
B. Phenole } sind hier nicht vorhanden.	
C. Basen }	
D. Neutralstoffe	55
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff, evtl. Sauerstoff	55
1. Aliphatische Ester	55
2. Aliphatische Acetate und Paraldehyd, höhermolekulare Ketone (von C ₄ —C ₆)	56
3. Aliphatische Äther	56
4. Höhermolekulare aliphatische Alkohole	56
5. Kohlenwasserstoffe	57
α) Ungesättigte aliphatische bzw. hydroaromatische Kohlenwasserstoffe	57
β) Gesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe	57
γ) Paraffinkohlenwasserstoffe und Cycloparaffine	57
b) Enthält weiter Stickstoff	58
Ester der salpetrigen Säure und der Salpetersäure. Aliphatische Nitroverbindungen	58
c) Enthält weiter Halogen	58
1. Jodhaltig: Aliphatische Jodalkylderivate	58
2. Chlor- und bromhaltig	58
α) Kein Halogen nachweisbar: Chlorbenzol	59
β) Halogen nachweisbar: aliphatische Halogenverbindungen	59
d) Enthält weiter Chlor und Stickstoff: Chlorpikrin	59
e) Enthält weiter Schwefel: Schwefelkohlenstoff, Thiophen	59
f) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff: Senföle	60
Trennung in Wasser schwerlöslicher Verbindungen L. F. I	60
L. F. II. In Äther und Wasser leichtlösliche Verbindungen	62
A. Säuren	62
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Niedere Fettsäuren	62
b) Enthält weiter Schwefel: Thiosäuren	63
B. Phenole kommen hier nicht vor.	

	Seite
C. Basen: Enthält Stickstoff	63
1. Die wässrige Lösung reagiert neutral: Pyridin und Homologe	63
2. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch: Aliphatische Amine, Piperidin	63
D. Neutralstoffe	64
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	64
1. Niedere aliphatische Aldehyde und Ketone	64
2. Niedere aliphatische Alkohole	64
b) Enthält weiter Stickstoff: Niedere aliphatische Nitrile	65
Trennung verschiedener wasserlöslicher Verbindungen L. F. II	65
L. F. III. In Äther unlösliche, in Wasser lösliche Verbindungen und	
L. F. IV. In Äther und Wasser unlösliche Verbindungen kommen praktisch nicht vor.	
L. F. V. Durch Wasser zersetzliche Verbindungen	67
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Essigsäureanhydrid	67
b) Enthält weiter Halogen: Aliphatische Säurehaloide	67
c) Enthält weiter Stickstoff: Isocyanate	67
Trennungen in der Gruppe L. F. V	67
S. F. = Schwerflüchtige Verbindungen	67
1. Es liegen nur jeweils Substanzen einer Hauptgruppe vor	68
S. F. I. Die Substanz ist in Äther leicht, in Wasser nicht oder schwer löslich	68
S. F. II. Die Substanz ist in Äther und Wasser leicht löslich	68
S. F. III. Die Substanz ist in Wasser leicht, in Äther schwer oder nicht löslich.	68
S. F. IV. Die Substanz ist in Äther und Wasser schwer oder nicht löslich	68
S. F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen	69
2. Es liegen Substanzen aus verschiedenen Hauptgruppen vor	69
Trennungen in der Gruppe S. F. = Schwerflüchtige Verbindungen	69
A. Trennung von Gemischen der Gruppe I, III und IV	69
B. Trennung von Gemischen der Gruppe I und II	69
C. Trennung von Gemischen der Gruppe I, II, III und IV	70
D. Trennung der Gruppe V von anderen Gruppen	70
S. F. I. In Äther leicht, in Wasser schwer- oder nichtlösliche Substanzen	71
A. Säuren und Phenole mit stark saurem Charakter	71
1. Die Säure ist flüssig oder tiefschmelzend (unter 100°)	73
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	73
α) Gesättigte Säuren: Höhere Fettsäuren und aliphatisch-aromatische Säuren	73
β) Ungesättigte Säuren	74
b) Enthält weiter Halogen: Halogensubstituierte höhere Fettsäuren und Halogenphenole	74
c) Enthält weiter Schwefel: Thiophenol	74
2. Feste höher (über 100°) schmelzende Säuren	74
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	74
α) Zeigt keine Eisenchloridreaktion	74
Gesättigte und ungesättigte aromatische Säuren	74

	Seite
β) Die Säure gibt Eisenchloridreaktion	75
Phenolcarbonsäuren und sauer reagierende Phenole . .	75
b) Enthält weiter Stickstoff	76
Aromatische Amidocarbonsäuren; Nitrocarbonsäuren der aromatischen Reihe, ferner schwachbasische Amidocarbonsäuren. Nitrophenole und Nitronaphthole. Amid- und Anilinderivate von Di-, evtl. Polycarbonsäuren	76
c) Enthält weiter Halogen	76
Halogensubstituierte Phenole und halogensubstituierte Säuren	76
d) Enthält weiter Schwefel: Thiosalicylsäure, Thionaphthole.	77
3. In Äther sehr leicht, in Wasser leicht lösliche Säuren resp. Phenole (s. Gruppe S. F. II S. 106, 107)	77
Trennungen in der Gruppe A	77
B. Phenole, Naphthole und Enolverbindungen, endlich Säureimide mit saurem Charakter	78
1. Beim Ansäuern tritt eine Ausscheidung ein	79
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff . .	79
α) Reagiert mit Phenylhydrazin: Phenolaldehyde und Enolverbindungen	79
β) Reagiert nicht mit Phenylhydrazin	80
Phenole, Naphthole, Phenolcarbonsäureester	80
b) Enthält weiter Stickstoff	80
α) Nitrophenole	80
β) Einfache Oxyazoverbindungen	80
γ) Säureanilinderivate	81
c) Enthält weiter Halogen: Halogenphenole	81
d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff: Sulfamide	81
2. Beim Ansäuern erfolgt keine Ausscheidung: Aminophenole .	81
Trennungen in der Gruppe B	82
C. Basen	82
1. Starkbasische Amine, in Wasser schwer löslich	84
2. Schwachbasische Amine, in Wasser schwer löslich	84
a) Primäre aromatische Amine	85
α) Enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, evtl. Sauerstoff: Anilin und Homologe, Nitroaniline usw.	85
β) Enthält weiter Halogen: Halogenaniline	86
b) Sekundäre aromatische Amine	86
c) Tertiäre aromatische Amine und cyclische Basen	86
d) Phenylhydrazin und Substitutionsprodukte mit freier NH ₂ -Gruppe	87
3. Amine, die in Wasser und in Äther leicht löslich sind (s. Gruppe S. F. II S. 107)	87
Trennungen in der Gruppe C	87
D. Neutrale organische Substanzen und sehr schwache Basen	90
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff, evtl. Sauerstoff . .	90
1. Reagiert sofort mit Phenylhydrazin: Aldehyde, Chinone .	90
2. Reagiert nicht oder nur langsam mit Phenylhydrazin . .	91
α) Ketone: Aromatische Ketone. Aliphatisch-aromatische Ketone. Cyclische Ketone. α-Diketone, γ-Diketone. Ungesättigte Ketone, spez. α, β-ungesättigte Ketone	91
β) Ester oder Lactone usw.: Ester von in Wasser schwer löslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Ester von in	

	Seite
Wasser und in Äther leichtlöslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Ester von in Wasser leicht, in Äther schwerlöslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Ester von schwerflüchtigen, in Wasser nichtlöslichen, in Äther löslichen Alkoholen mit anderen Säuren. Ester von Alkoholen, die in Wasser leicht-, in Äther schwerlöslich sind mit Säuren. Ester von Phenolen mit Säuren. Lactone. Säureanhydride	92
γ) Alkohole: aliphatisch-aromatische Alkohole, Terpenalkohole	95
δ) Äther: Phenoläther	95
ε) Kohlenwasserstoffe: Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Polyphenyläthylenderivate. Flüssige und feste aromatische Kohlenwasserstoffe. Feste und flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe ohne aromatischen Charakter	96
b) Enthält noch Stickstoff	97
1. Schwachbasische Verbindungen, die aber mit 2n-Salzsäure keine Salze bilden	97
2. Nitroverbindungen	97
3. Nitrile	98
4. Azoverbindungen	98
5. Säureamide, Säureanilide und Derivate	98
6. Säurehydrazide (Phenylhydrazide usw.)	99
7. Cyclische Verbindungen. Indolderivate	99
c) Enthält weiter Halogen	99
1. Halogen im aromatischen Kern substituiert	99
α) Halogen- und Polyhalogensubstitutionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe	99
β) Halogensubstituierte, aromatische Aldehyde, Säureester, Alkohole und Phenoläther	100
2. Halogen in der Seitenkette aromatischer Verbindungen substituiert	100
3. Rein aliphatische Halogenverbindungen	100
d) Enthält weiter Halogen und Stickstoff	100
1. Halogennitroverbindungen	100
2. Halogensubstituierte aromatische Amine mit schwachbasischem Charakter	101
3. Säureanilinderivate von halogensubstituierten Aminen	101
4. Amid- bzw. Anilinderivate aliphatisch-halogensubstituierter Säuren	101
e) Enthält weiter Schwefel	101
1. Thioäther, Thioester	101
2. Ester der Schwefelsäure	101
3. Ester von aliphatischen und aromatischen Sulfosäuren	101
f) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel	101
1. Senföle	101
2. Sulfosäureamidderivate von sekundären Basen	101
Trennungen in Gruppe D	102
S. F. II. In Wasser und in Äther leichtlösliche Substanzen.	105
A. Säuren	106
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	106

	Seite
I. Die wässrige Lösung zeigt keine Eisenchloridreaktion	106
1. Aromatische Oxysäuren: Mandelsäure	106
2. Aliphatische Säuren: Ketoncarbonsäuren, ungesättigte Säuren, Fettsäuren, Dicarbonsäuren, Oxysäuren	106
II. Die wässrige Lösung zeigt Eisenchloridreaktion	107
b) Enthält weiter Stickstoff: Aromatische Aminosäuren	107
c) Enthält weiter Halogen: Halogensubstituierte Fettsäuren und Dicarbonsäuren	107
B. Phenole: Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer und zeigt Eisenchloridreaktion	107
1. Mehrwertige Phenole	107
2. Enolverbindungen	107
C. Basen: Enthält Stickstoff	107
Verbindungen mit basischem Charakter:	
a) Aliphatisch-aromatische Amine	107
b) Aromatische Diamine	108
c) Aminophenole	108
D. Neutralstoffe	108
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Hydroxylverbindungen	108
b) Enthält weiter Stickstoff: Säureamide, -anilide, Oxime	108
c) Enthält weiter Halogen: Chloralhydrat	109
Trennungen in der Gruppe S. F. II	109
S. F. III. In Wasser leicht-, in Äther schwer- oder nichtlösliche Substanzen	110
A. Säuren: Die wässrige Lösung reagiert sauer	112
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	112
1. Gesättigte und ungesättigte aliphatische Di- und Polycarbonsäuren, Oxysäuren	112
2. Zeigt Eisenchloridreaktion: Dihydroresorcin	113
b) Enthält weiter Stickstoff	113
Aliphatische Aminosäuren	113
c) Enthält weiter Schwefel	113
Sulfosäuren, speziell aromatische	113
B. Phenole sind hier nicht vorhanden.	
C. Basen: Enthält Stickstoff	114
Die wässrige Lösung reagiert alkalisch: Aliphatische Polyamine, und Aminoalkohole	114
D. Neutralstoffe	114
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	114
1. Polyhydroxylverbindungen: reduzieren FEHLINGSche Lösung nicht	114
2. Zucker: FEHLINGSche Lösung wird reduziert	114
b) Enthält weiter Stickstoff	114
Die wässrige Lösung reagiert neutral oder schwach sauer: Säureamidderivate	114
c) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel: Thioharnstoff	114
E. Salze	115
1. Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen	115
I. Bei Zusatz von Natronlauge scheidet sich die Base aus	115
α) Die Base ist in Äther löslich: Salze aromatischer Basen von Gruppe S. F. I, C (S. 84)	115

	Seite
β) Die Base ist in Äther unlöslich: Salze höhermolekularer Basen von Gruppe S. F. IV, A (S. 125)	115
II. Es tritt keine Ausscheidung ein	115
α) Die Base ist mit Wasserdampf leicht flüchtig: Salze von aliphatischen Aminen	115
β) Die Base ist schwerflüchtig, aber mit Äther extrahierbar: Salze von aromatischen Diaminen	115
γ) Die Base ist in Wasser löslich, aber nicht extrahierbar	115
γ ₁) Salze der Basen S. F. III und Salze quaternärer Ammoniumbasen	115
γ ₂) Salze von Aminosäuren	115
γ ₃) Salze von Aminophenolen	115
γ ₄) Salze von löslichen Farbstoffen	115
2. Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren, evtl. Phenolen	116
a) Enthält neben Metall nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	116
I. Beim Ansäuern fällt die Säure (resp. das Phenol) fest oder flüssig aus	116
α) Die Säure ist in Äther löslich: Salze der Säuren von S. F. I A oder B	116
β) Die Säure ist in Äther nicht löslich: Salze der Säuren von S. F. IV	116
II. Beim Ansäuern tritt keine Ausscheidung ein	116
α) Die Säure ist mit Äther extrahierbar	116
Salze von leichtflüchtigen Fettsäuren (L. F. II A, S. 62)	116
Salze von schwerflüchtigen Säuren der Gruppe S. F. II A (S. 106), evtl. von S. F. III A (S. 112)	116
β) Die Säure ist nicht extrahierbar	116
b) Enthält neben Metall noch Stickstoff	116
I. Beim Ansäuern scheiden sich die Säuren bzw. Phenole aus	116
α) In Äther löslich: Salze der Säuren von S. F. I A	116
β) In Äther unlöslich: Salze der Säuren von S. F. IV A	116
II. Die Säuren resp. Phenole scheiden sich nicht aus	116
α) Salze von aliphatischen Aminosäuren	116
β) Salze von aromatischen Aminosäuren	117
γ) Metallsalze von Aminophenolen	117
δ) Cyanide	117
c) Enthält neben Metall noch Schwefel	117
α) Mercaptanderivate	117
β) Bisulfitderivate von Aldehyden und Ketonen	117
γ) Alkylschwefelsaure Salze	117
δ) Salze von Sulfosäuren	117
d) Enthält neben Metall noch Stickstoff und Schwefel	117
3. Lösliche Salze von organischen Säuren mit organischen Basen, ferner Ammoniaksalze	117
4. Innere Salze: Betaine	118
Trennungen in der Gruppe S. F. III	118
S. F. IV. In Äther und Wasser schwer- oder nichtlösliche Substanzen	122
A. Säuren: In Sodalösung löslich	123
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und evtl. Sauerstoff	123

	Seite
α) Aliphatische und alicyclische Polycarbonsäuren	123
β) Aromatische Säuren	123
b) Enthält weiter Stickstoff	124
α) Höhermolekulare stickstoffhaltige Säuren	124
β) Phenolderivate: Polynitrophenole	124
γ) Säureamid und Säureimide	124
δ) Heterocyclische Verbindungen	124
c) Enthält weiter Halogen	124
Halogensubstitutionsprodukte von Säuren S. F. IV	124
d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff	124
α) Amidobenzol- und Amidonaphtholsulfosäuren	124
β) Saccharin	124
B. Phenole: In Natronlauge löslich	124
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Oxyanthrachinone	125
b) Enthält weiter Stickstoff: Aminophenole	125
C. Basen: Enthält Stickstoff	125
Höhermolekulare Basen	125
D. Neutralstoffe	125
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und evtl. Sauerstoff	125
α) Hochmolekulare und kondensierte Kohlenwasserstoffe	125
β) Hochmolekulare Ketone	125
γ) Anhydride	125
δ) Polymerisationsprodukte von Aldehyden	125
b) Enthält weiter Stickstoff	125
α) Aromatische Nitroverbindungen und Polynitroverbindungen	125
β) Säureamide, Säureanilide und Säurehydrazide	125
γ) Phenylhydrazone, Osazone, Ketazine	126
δ) Cyclische Verbindungen	126
c) Enthält weiter Halogen: Chloranil usw.	126
d) Enthält weiter Schwefel: Sulfone	126
e) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff	126
Sulfamidderivate, Thiosäureamidderivate, Diphenylthioharnstoff	126
E. Salze	126
1. Unlösliche Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen	126
2. Unlösliche Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren	126
3. Unlösliche Salze von organischen Säuren mit organischen Basen	127
Trennungen in der Gruppe S. F. IV	127
S. F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen oder solche, die durch Alkalien und Säuren verändert werden	128
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	128
Ester. Anhydride. Lactone. Chinone	128
b) Enthält weiter Stickstoff	129
Isocyanate. Oxime, Schiffsche Basen	129
c) Enthält weiter Halogen, evtl. Schwefel und Stickstoff	129
Säurehaloide. Triphenylchlormethan. Säureimidchloride. Pikrylchlorid. Sulfosäureester, Dimethylsulfat. Sulfosäurechloride. Senföle	129
Trennungstabellen 1—8	130—139
Sachverzeichnis	140

Allgemeiner Teil.

Der Unterschied zwischen anorganischer und organischer Analyse.

Die analytische Chemie beschäftigt sich damit, Stoffgemische zu zerlegen und die Bestandteile derselben oder einzelne Stoffe, die zur Untersuchung vorliegen, mit bekannten Stoffen zu identifizieren.

Charakteristicum der anorganischen Analyse¹.

Bei der anorganischen Analyse handelt es sich meistens um die Untersuchung von Metallen und ihren Verbindungen, die ionogenen Charakter haben. Diese Verbindungen sind infolge ihres heteropolaren Charakters schwer flüchtig. Ein Teil derselben ist in Wasser löslich, und die unlöslichen, z. B. die Oxyde von Schwermetallen, können durch geeignete Umwandlung, wie durch Behandeln mit Säuren oder durch Aufschließen, in wasserlösliche ionogene Stoffe übergeführt werden. In wässriger Lösung werden dann die Ionenarten identifiziert, wobei man vor allem Fällungsreaktionen benutzt.

Flüssigkeiten gibt es unter den anorganischen Verbindungen relativ wenige. Eine Trennung eines Flüssigkeitsgemisches durch Destillation spielt in der anorganischen Analyse keine große Rolle. Die flüssigen anorganischen Säuren werden in der Regel in wässriger Lösung durch Ionenreaktionen charakterisiert.

Für den Nachweis von Gasen und für die Untersuchung eines Gasgemisches sind besondere Trennungsmethoden notwendig, die bei Gasanalysen behandelt werden.

Die analytische Chemie anorganischer Stoffe beschäftigt sich also größtenteils mit dem Nachweis der verschiedenen Ionenarten.

¹ Vgl. W. OSTWALD: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.

Die Identifizierung der wichtigsten Ionenarten ist nach den bekannten Analysengängen mit Leichtigkeit durchzuführen. Besondere Schwierigkeiten treten selten auf, da die meisten Ionen beträchtliche Unterschiede in ihrem Verhalten zeigen. Nur bei den seltenen Erden und bei einer Reihe anderer nahe verwandter Elemente sind die Ionenreaktionen so ähnlich, daß die sichere Identifizierung eines Stoffes und vor allem die Trennung eines Gemisches erhebliche Schwierigkeiten macht. Gleiches ist bei komplizierten Komplexverbindungen der Fall, wenn es sich darum handelt, nicht nur die Elemente kennenzulernen, sondern auch den Komplex selber zu charakterisieren.

Liegt ein Gemisch von festen anorganischen Verbindungen vor, so können dessen Bestandteile wasserlöslich und wasserunlöslich sein. Man benutzt also Wasser als Trennungsmittel¹. Die wässrige Lösung wird auf Kationen und Anionen geprüft; häufig genügt eine solche Analyse, da man aus den Ionen, die sich in wässriger Lösung befinden, auf die Zusammensetzung des ungelösten Anteils Rückschlüsse ziehen kann. Die Kenntnis der Ionen und damit der Elemente und der Oxydationsstufen, die im Gemisch vorhanden sind, ist meistens zur Beurteilung eines Stoffgemisches ausreichend. Die Frage, welche Salze in dem ursprünglichen Gemisch vorliegen, ist damit nicht beantwortet und ist in den meisten Fällen unwesentlich. Will man aber, wie z. B. beim Untersuchen von Gesteinen und Erzen, feststellen, aus welchen Mineralien sie bestehen, dann müssen die Einzelbestandteile im festen Zustand durch eine kristallographische Untersuchung identifiziert werden, wenn es nicht gelingt, aus dem Gemisch durch Behandeln mit Wasser oder Säuren einzelne Anteile herauszulösen. Die Trennung eines solchen Stoffgemisches durch Anwendung anderer Lösungsmittel als Wasser, z. B. organischer Lösungsmittel, kommt nicht in Betracht, da diese heteropolaren Stoffe sich in organischen Lösungsmitteln größtenteils nicht auflösen.

Charakteristicum der organischen Analyse.

Bei der Untersuchung eines einzelnen Stoffes, wie beim Analysengang eines Stoffgemisches wird in der organischen Analyse ganz anders verfahren, als in der anorganischen.

¹ In Alkohol ist eine Reihe von Salzen löslich. Auf Unterschieden in der Löslichkeit in Alkohol beruht z. B. eine Trennung von Erdalkalisalzen. Manche Salze mit starker Ionendeformation sind in organischen Lösungsmitteln, wie Äther und Chloroform, löslich. Solche sind auch leichter flüchtig als die typisch heteropolaren Salze.

1. Analyse eines einheitlichen Stoffes.

Für die Identifizierung eines einheitlichen organischen Stoffes mit einem schon bekannten sagt die qualitative Untersuchung sehr wenig aus, da die meisten und wichtigsten organischen Verbindungen nur aus den vier Hauptelementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufgebaut sind. Zur Kenntnis eines anorganischen Stoffes reicht dagegen die Kenntnis der Elemente resp. der Ionenarten in der Regel aus.

Solche Ionenreaktionen spielen in der organischen Chemie eine nur untergeordnete Rolle. Allerdings kennen wir auch dort Säuren, Basen und Salze, aber der wesentliche Bestandteil, das organische Anion oder Kation, ist in der Regel kompliziert gebaut, und es existiert eine große Zahl sehr ähnlicher Ionenarten, so daß durch Fällungsreaktionen, wie in der anorganischen Chemie, die Feststellung organischer Ionen kaum möglich ist. Meist aber liegen indifferente Substanzen vor. Bei diesen können wir von den Reaktionen eines bestimmten Körpers nicht ohne weiteres auf die eines ganz ähnlich gebauten schließen. Zum Beispiel verhält sich das Halogenatom ganz verschieden, je nachdem, ob es in Bindung mit einem aliphatischen oder einem aromatischen Rest auftritt; Chlorbenzol zeigt wesentlich andere Reaktionen als Äthylchlorid. Weiter kann sein Verhalten durch Veränderung des aliphatischen und aromatischen Restes modifiziert werden; es sei nur an die größere Reaktionsfähigkeit des Chlors in den Nitrochlorbenzolen und die geringe im Vinylchlorid erinnert. Wir haben also keine einheitlichen Reaktionen, um an Kohlenstoff gebundenes Chlor zu charakterisieren, während das Chlor als Chlorion trotz des verschiedenen Verhaltens der chlorwasserstoffsäuren Salze im festen Zustand durch eine und dieselbe Ionenreaktion nachzuweisen ist.

Natürlich kann nach Zerstörung des organischen Restes z. B. durch Erhitzen mit Alkalimetall oder mit Kalk das Chlor in Chlorionen übergeführt und so in jeder chlorhaltigen organischen Verbindung nachgewiesen werden. Die Identifizierung des organischen Restes ist aber dann nicht mehr möglich, während bei einer anorganischen Verbindung infolge der Unabhängigkeit der Ionenreaktionen voneinander, neben dem Chlorion auch das betreffende Kation nachgewiesen werden kann. Um in einer chlorhaltigen organischen Verbindung auch den organischen Rest, der an Chlor gebunden ist, kennenzulernen, muß das Molekül als Ganzes untersucht werden.

Der wesentliche Unterschied zwischen anorganischer und organischer Analyse besteht also darin, daß jede organische Verbindung durch ihr physikalisches Verhalten und durch chemische Reak-

tionen für sich charakterisiert werden muß, während die anorganischen Verbindungen durch die Ionenreaktionen identifiziert werden können, die unabhängig vom anderen Bestandteil sind.

Beherrscht man in der anorganischen Analyse die Reaktionen von 50 Kationen und 50 Anionen in wässriger Lösung, so kann man 2500 verschiedene Stoffe damit identifizieren. Um die gleiche Zahl von organischen Substanzen identifizieren zu können, müssen wir jede derselben einzeln kennen.

So erscheint die organische qualitative Analyse als eine Aufgabe, die kaum zu bewältigen ist, wenn man bedenkt, daß heute ca. 300000 organische Verbindungen bekannt sind, während von allen anderen 88 Elementen heute bisher nur ca. 35000 Verbindungen hergestellt sind. Trotz der großen Zahl der organischen Verbindungen ist die Identifizierung eines einzelnen einheitlichen Stoffes mit einem bekannten bei einfachen Substanzen ohne besondere Schwierigkeit durchzuführen, worauf in einem späteren Abschnitt eingegangen wird.

2. Analyse eines Stoffgemisches.

Liegt ein Gemisch von organischen Verbindungen vor, so ist es zum Unterschied von einem Gemisch anorganischer Substanzen unbedingt nötig, die Einzelindividuen zu isolieren, denn erst diese können mit bekannten Stoffen identifiziert werden.

In bezug auf Trennungsmethoden zeigen die anorganische und organische Analyse weitgehende Unterschiede. In der anorganischen Analyse trennt man die Bestandteile durch Fällungsreaktionen, also durch Ionenreaktionen, die momentan verlaufen, und die meist eine praktisch vollständige Abscheidung einer bestimmten Ionenart ermöglichen. So können Reaktionen der qualitativen Analyse auch sofort für eine quantitative Analyse nutzbar gemacht werden.

Bei der Trennung eines Gemisches organischer Körper treten Ionenreaktionen mehr zurück. Aber es werden hier viel mannigfaltigere Trennungsreaktionen benutzt, als in der anorganischen Chemie. Während bei der anorganischen Analyse es sich um die Untersuchung fester, hochschmelzender und schwerflüchtiger Stoffe handelt, liegen hier vielfach Flüssigkeiten neben festen Stoffen vor. Man kann solche Gemische durch Destillation und durch Behandeln mit Lösungsmitteln trennen, wobei derer eine viel größere Zahl als in der anorganischen Analyse angewandt wird.

Eine quantitative Trennung mit der Genauigkeit einer anorganischen Analyse ist in den meisten Fällen dabei nicht zu erreichen, weil die Unterschiede der Bestandteile der Mischung in Löslichkeit und Flüchtigkeit häufig nicht genügend groß sind.

Will man endlich in den Fällen, wo eine Trennung auf physikalischem Weg nicht möglich ist, durch chemische Reaktionen das Gemisch der organischen Substanzen zerlegen, sucht man also durch chemische Eingriffe die physikalischen Eigenschaften einzelner Bestandteile so zu verändern, daß nachher eine Trennung durch Destillation oder verschiedene Löslichkeit möglich ist, so handelt es sich meist um langsam verlaufende Reaktionen zwischen Molekülen; diese gehen dazu sehr häufig nicht in einer Richtung vor sich, so daß sie schon deshalb nicht zu einer quantitativen Trennung führen. So muß sich die organische Analyse in vielen Fällen mit ungenaueren Resultaten als die anorganische begnügen. Dazu kommt, daß die getrennten Teile eines Gemisches schwerer zu einer exakten Wägung zu bringen sind, da beim Reinigen und Trocknen infolge der größeren Flüchtigkeit der organischen Verbindungen Verluste eintreten können, die beim Arbeiten mit nicht flüchtigen Salzen leicht vermieden werden.

Ein allgemein gültiger Trennungsgang zur Analyse organischer Verbindungen existiert dabei heute noch nicht, zum Unterschied von der anorganischen Analyse. Im folgenden wird aber gezeigt, daß insbesondere unter Verwendung von Wasser und Äther als Lösungsmittel und weiter durch Destillation ein Gemisch von organischen Substanzen weitgehend getrennt werden kann, wenn sich die physikalischen Eigenschaften der Bestandteile genügend unterscheiden.

Da die organischen Substanzen sehr häufig in ihren physikalischen wie in ihren chemischen Eigenschaften außerordentlich geringe Unterschiede aufweisen, so liegen häufig Mischungen vor, die mit unseren heutigen Mitteln und Kenntnissen nicht oder nur mit den größten Schwierigkeiten zu trennen sind. Es braucht nur z. B. an die höheren Erdöl- und Steinkohlenteerfraktionen erinnert zu werden, um die Grenze der organischen Analyse zu erkennen. Bei der Untersuchung der Naturprodukte werden fortwährend solche Aufgaben gestellt. Die organische Natur ist uns deshalb noch sehr unvollkommen bekannt, während wir von den wesentlichen Bausteinen der uns umgebenden anorganischen Materie Kenntnis besitzen.

Unterschiede im Bau der organischen und anorganischen Verbindungen.

Die verschiedene Art der Analyse organischer und anorganischer Verbindungen beruht auf tiefgreifenden Unterschieden im Bau dieser Verbindungen.

Die meisten anorganischen Stoffe haben salzartigen Charakter. Es sind feste Verbindungen von hohem Schmelzpunkt, die sehr

schwer flüchtig und in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Sie lösen sich z. T. in Wasser. In der wässrigen Lösung sind nicht Moleküle, sondern Ionen vorhanden. Diese Ionen sind auch die Bausteine der Krystalle. Mit der starken elektrischen Ladung der Ionen hängt der hohe Schmelzpunkt und die Schwerflüchtigkeit dieser heteropolaren Verbindungen zusammen.

Die typisch organischen Verbindungen sind dagegen homöopolar. Hier sind die Atome nicht durch Elektrovalenzen, sondern durch normale Kovalenzen gebunden, also durch Valenzkräfte, die denen zu vergleichen sind, die zwei oder mehrere Atome eines Metalloids im Molekül binden. Diese Stoffe haben im Gaszustand, in Lösung und im Krystall Moleküle derselben Größe. Das Molekül besteht hier aus der Summe der Atome, die durch normale Kovalenzen gebunden sind. Das Molekulargewicht läßt sich durch Bestimmung der Dampfdichte oder der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung feststellen, im Gegensatz zu den heteropolaren Stoffen. Bei diesen ist die Molekülgröße nicht direkt zu bestimmen; als Molekulargewicht wird hier die Summe der Gewichte von Kation und Anion bezeichnet, aus denen der ionogene Stoff besteht.

In organischen Verbindungen ist die Bindung der Kohlenstoffatome unter sich, ferner die des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Halogen eine besonders feste. Darauf beruht bekanntlich die Existenzmöglichkeit komplizierter organischer Verbindungen.

Bei den Metalloiden sind Stoffe mit niederem Molekulargewicht gasförmig, z. B. Stickstoff, Chlor, Sauerstoff; mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Flüchtigkeit ab und die Stoffe werden flüssig, z. B. Br_2 , und fest, z. B. P_4 und S_8 . Diese festen Verbindungen sind in organischen Lösungsmitteln löslich. Durch Polymerisation entstehen endlich unlösliche, sehr hochmolekulare Stoffe, deren Molekulargewicht nicht bestimmt werden kann: amorpher Schwefel, amorpher Phosphor; sie sind nicht unzersetzt löslich oder flüchtig.

Die typisch organischen Verbindungen sind ebenfalls flüchtig, wenn die Moleküle klein sind. Mit wachsendem Molekulargewicht werden die Stoffe immer schwerer flüchtig. Bei hochmolekularen Verbindungen liegt der Siedepunkt so hoch, daß schon vor seiner Erreichung die kompliziert gebauten Moleküle zersetzt werden.

Die typisch organischen Verbindungen zeigen andere Löslichkeitsverhältnisse als die anorganischen Salze; sie sind in Wasser unlöslich, lösen sich dagegen wie die genannten Metalloide in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit ab, so daß viele hochmolekulare Stoffe (vgl. Cellulose, Horn) unlöslich sind.

Höhermolekulare organische Substanzen sind vielfach fest und kristallisiert. Die meisten festen organischen Verbindungen haben zum Unterschied von anorganischen Salzen einen relativ tiefen Schmelzpunkt, weil die Molekülgitterkräfte, die die Moleküle im Krystall binden, durch verhältnismäßig geringe Temperaturerhöhung schon aufgehoben werden. Denn die Gitterkräfte, die die Moleküle im Krystall zusammenhalten, sind viel geringer als die Gitterkräfte, die die Ionen im Salzkristall binden. Die kristallisierten organischen Stoffe haben ein Molekülgitter, die anorganischen Salze ein Ionengitter.

Die physikalischen Eigenschaften einer homöopolaren Verbindung sind also ganz andere, als die einer heteropolaren, auch wenn beide gleiche Molekülgröße haben. Äthan mit dem Molekulargewicht 30, Äthylen mit dem Molekulargewicht 28 sind wie der Stickstoff (Molekulargewicht 28) Gase, die sich erst bei sehr tiefen Temperaturen verflüssigen und in Wasser praktisch unlöslich sind. Lithiumfluorid mit dem Molekulargewicht 25 ist dagegen ein Salz, das bei 750° schmilzt, sich sehr schwer verflüchtigt und sich in Wasser löst. Dieses Beispiel zeigt deutlich den Unterschied zwischen homöopolaren und heteropolaren Verbindungen.

Für die Trennung eines Gemisches organischer Verbindungen ist es ganz wesentlich, daß außer typischen organischen Verbindungen, den homöopolaren, auch organische Substanzen mit heteropolarem Charakter existieren; das sind die Salze der organischen Säuren und Basen. Diese Salze haben ganz andere physikalische Eigenschaften als die typisch organischen Verbindungen. Sie sind nicht flüchtig, in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, von wenigen Ausnahmen abgesehen, unlöslich; die Salze lösen sich dagegen vielfach in Wasser. Ein Gemisch von homöopolaren und heteropolaren organischen Verbindungen ist leicht durch Lösungsmittel oder durch Destillation zu trennen. Da es meist leicht gelingt, homöopolare Verbindungen in heteropolare umzuwandeln, und umgekehrt, ergibt sich daraus eine ganze Reihe von Trennungsmethoden. Wichtig ist dabei, daß die freien organischen Säuren und Basen zum Unterschied von den Salzen meist nicht mehr heteropolaren Charakter besitzen, sondern mehr homöopolaren, sie sind also flüchtig und in organischen Lösungsmitteln löslich. Durch die Salzbildung werden also die physikalischen Eigenschaften der Säuren und Basen völlig verändert, wie es auch bei anorganischen Säuren vielfach der Fall ist; dies wird in der organischen Analyse zur Abtrennung von Säuren und Basen weitgehend benutzt.

Im folgenden werden die homöopolaren Verbindungen als typisch organische Verbindungen bezeichnet, die heteropolaren als

organische Verbindungen mit anorganischem Charakter. Diese beiden Grundtypen sind durch Übergänge verbunden: das sind solche Verbindungen, die in bezug auf Löslichkeit und Flüchtigkeit eine Mittelstellung einnehmen, wie viele Säuren, Basen und Alkohole. Sie werden als Verbindungen mit gemischt anorganisch-organischem Verhalten bezeichnet¹.

Um die Grundlagen beurteilen zu können, auf denen die organische Analyse basiert, muß deshalb geschildert werden, wie die physikalischen Eigenschaften, also wie vor allem die Löslichkeit und Flüchtigkeit der verschiedenen Stoffe, von der Größe und dem Bau der Moleküle abhängen.

Physikalische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe.

1. Flüchtigkeit.

In den verschiedenen homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe nimmt der Siedepunkt mit wachsender Molekülgröße infolge des Anwachsens der zwischenmolekularen Kräfte zu. Sehr hochsiedende

Tabelle I.

	Siedepunkt	Differenz
CH_4	-164°	80°
C_2H_6	- 93°	48°
C_3H_8	- 45°	46°
n-C ₄ H ₁₀	1°	37°
n-C ₅ H ₁₂	38°	33°
n-C ₆ H ₁₄	71°	27°
n-C ₇ H ₁₆	98°	27°
n-C ₈ H ₁₈	125°	24°
n-C ₉ H ₂₀	149°	24°
n-C ₁₀ H ₂₂	173°	
n-C ₁₆ H ₃₄	287°	16°
n-C ₁₇ H ₃₆	303°	14°
n-C ₁₈ H ₃₈	317°	13°
n-C ₁₉ H ₄₀	330°	

Kohlenwasserstoffe sind nicht mehr unzersetzt destillierbar, denn mit zunehmender Molekülgröße werden die Verbindungen immer unbeständiger, und deshalb liegt bei schwerflüchtigen, hochmolekularen Verbindungen der Siedepunkt über dem Zersetzungspunkt. Solche Kohlenwasserstoffe verkraken beim Destillieren.

Der Unterschied zwischen den Siedepunkten zweier benachbarter Glieder einer Reihe ist bei niedermolekularen Verbindungen viel größer als bei höhermolekularen, wie Tabelle I zeigt.

¹ Das „anorganische Verhalten“ bezieht sich dabei natürlich nur auf die Löslichkeit und Flüchtigkeit.

Also ein Gemisch niedermolekularer Verbindungen ist viel leichter zu trennen als ein Gemisch höhermolekularer, und dies gilt auch für alle Derivate der Kohlenwasserstoffe. Dazu kommt noch, daß bei höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zahlreiche Isomere möglich sind, die annähernd den gleichen Siedepunkt haben, so daß die Trennung eines solchen Gemisches durch Destillation ausgeschlossen ist. In solchen Gemischen, wie z. B. in den höheren Fraktionen des Erdöls oder des Steinkohlenteers, liegen zahlreiche durch Destillation nicht trennbare Kohlenwasserstoffe ähnlichen Baues und ähnlicher Molekülgröße vor.

Kohlenwasserstoffe von niederem und mittlerem Molekulargewicht mit annähernd gleicher Molekülgröße, die ganz verschiedenen Reihen angehören, besitzen ungefähr den gleichen Siedepunkt, trotz ihres sehr verschiedenen chemischen Verhaltens, wie Tabelle II zeigt. Je komplizierter die Kohlenwasserstoffe sind, desto mehr kann der Siedepunkt jedoch auch vom Bau des Moleküls abhängig sein, jedoch nicht in so hohem Maße wie der Schmelzpunkt (vgl. nächsten Abschnitt). Man vergleiche in Tabelle III (S. 10) Naphthalin und seine Hydrierungsprodukte mit den übrigen Kohlenwasserstoffen (vgl. ferner Tabelle IV, S. 11).

Tabelle II.

		Molekulargewicht	Siedepunkt
Äthan	C_2H_6	30	— 93°
Äthylen	C_2H_4	28	— 103°
Acetylen	C_2H_2	26	— 82°
Hexan	C_6H_{14}	86	71°
Hexen-(1)	C_6H_{12}	84	67°
Hexin-(1)	C_6H_{10}	82	70°
Cyclohexan	C_6H_{12}	84	81°
Cyclohexen	C_6H_{10}	82	83°
Cyclohexadien	C_6H_8	80	82°
Benzol (Cyclohexatrien)	C_6H_6	78	80°

Bei diesen niederen und mittleren Kohlenwasserstoffen wird also die Flüchtigkeit wesentlich durch die Molekülgröße und weniger durch den Bau bedingt. Gemische derselben mit gleichem Molekulargewicht lassen sich daher durch Destillation nicht trennen, auch wenn sie verschiedenen Reihen angehören. Dagegen können durch chemische Umwandlungen die Kohlenwasserstoffe mit reaktionsfähigen Gruppen in Stoffe übergeführt werden, die ganz andere Eigenschaften zeigen, wodurch dann eine Trennung ermöglicht wird (z. B. Trennung von Benzol und Cyclohexan durch Sulfurierung des ersteren).

2. Schmelzpunkt.

Der Schmelzpunkt von Kohlenwasserstoffen steigt in der Regel innerhalb der homologen Reihen mit dem Molekulargewicht, doch hängt er wesentlich von der Gestalt der Moleküle und ihrer Anordnung im Krystall ab, weiter von der Auswirkung der Gitterkräfte zwischen den einzelnen Molekülen. Deshalb kann der Schmelzpunkt von Verbindungen mit gleichem oder annähernd gleichem Molekulargewicht sehr verschieden sein, wie Tabellen III und IV zeigen.

Tabelle III.

	Formel	Molekulargewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt
n-Decan	$C_{10}H_{22}$	142	-32°	173°
p-Menthan	$C_{10}H_{20}$	140	flüssig	160°
p-Menthen	$C_{10}H_{18}$	138	flüssig	170°
Camphan	$C_{10}H_{18}$	138	+153°	160°
Limonen	$C_{10}H_{16}$	136	flüssig	176°
Pinen	$C_{10}H_{16}$	136	-55°	156°
Camphen	$C_{10}H_{16}$	136	+45°	156°
Tetralin	$C_{10}H_{12}$	132	flüssig	207°
1-Dihydronaphthalin . .	$C_{10}H_{10}$	130	-8°	207°
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128	+81°	217°

Höherkondensierte Benzolderivate, wie Anthracen, haben einen hohen Schmelzpunkt, da die blättchenförmigen Moleküle im Krystall sehr dicht gelagert sind¹.

Aus der Höhe des Siedepunktes kann man also bei Kohlenwasserstoffen Rückschlüsse auf das ungefähre Molekulargewicht ziehen, nicht aber aus der Höhe des Schmelzpunktes; denn auch flüssige oder tiefschmelzende Verbindungen können bei asymmetrischem Bau des Moleküls ein hohes Molekulargewicht haben, während relativ niedermolekulare Verbindungen gut krystallisiert sein können.

Diese Unterschiede in den Schmelzpunkten bei Stoffen von annähernd gleichem Molekulargewicht werden zur Trennung hochschmelzender, gut krystallisierter Kohlenwasserstoffe von schlecht krystallisierenden Anteilen angewandt, z. B. zur Abtrennung des Naphthalins aus dem Mittelöl und des Anthracens aus dem Anthracenöl.

3. Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe sind als typisch organische Verbindungen nur in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich.

¹ Die Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringsystemen haben auch ein höheres spezifisches Gewicht als diejenigen gleicher Molekülgröße mit offenen Ketten oder einfachen Ringen.

Alkohol nimmt eine Mittelstellung ein: höhermolekulare Kohlenwasserstoffe sind in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich. Die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe nimmt in homologen Reihen mit steigendem Molekulargewicht ab.

Kohlenwasserstoffe von gleichem Molekulargewicht, aber verschiedenem Bau können ganz verschiedene Löslichkeit haben, und zwar ist meistens die höherschmelzende Verbindung die schwerer lösliche: in der höherschmelzenden Verbindung sind die Molekül-gitterkräfte größer als in der tieferschmelzenden: die Moleküle sind dichter gepackt und können infolgedessen durch das Lösungsmittel schwerer voneinander getrennt werden.

Gemische von Kohlenwasserstoffen von annähernd gleichem Molekulargewicht lassen sich häufig durch Lösungsmittel trennen, während eine Trennung durch fraktionierte Destillation nicht oder nur schwer durchzuführen ist (vgl. die Trennung von Anthracen und Phenanthren, Tabelle IV).

Tabelle IV.

Stoff	Formel	Löslichkeit	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	mischbar	5,5°	252°
n-Octylbenzol	$C_{14}H_{22}$	löslich	-7°	263°
α β -Diphenyläthan	$C_{14}H_{14}$	löslich	52°	270°
Stilben	$C_{14}H_{12}$	löslich	124°	306°
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	löslich	100°	340°
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	schwer lösl.	216°	351°

Ableitung der organischen Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen.

Die organischen Verbindungen lassen sich von den Kohlenwasserstoffen dadurch ableiten, daß Wasserstoffatome derselben durch anorganische Atome oder anorganische Reste ersetzt werden. So erhält man die homologen Reihen, z. B. der Alkohole, Aldehyde, Säuren, Amine¹. Durch diese Einführung eines anorganischen Restes werden die chemischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe wesentlich verändert. Der anorganische Rest stellt in der Regel die reaktionsfähige Gruppe des Moleküls dar. Wie bekannt,

¹ Auch die heterocyclischen Verbindungen lassen sich in ähnlicher Weise von den Kohlenwasserstoffen ableiten.

Tabelle V.

	Typisch organische Verbindungen (homöopolar)	Organische Verbindungen mit organischem und anorganischem Verhalten (mit koordinativen Kovalenzen)	Organische Verbindungen mit anorganischem Charakter (mit Elektronvalenzen)
Molekulargewicht	C_5H_{12}	$C_2H_5C(=O)OH$	CH_3NH_3Cl
Siedepunkt	72 38°	74 140°	87 225—230° (bei 15 mm) 226°
Schmelzpunkt	—131°	—24°	nicht unzersetzt flüchtig +322°
Löslichkeit: in Äther und Benzol	mischbar unlös.	mischbar mischbar	unlöslich leicht löslich
in Wasser	mischbar wenig lösl.	mischbar löslich	unlöslich leicht löslich

zeigen die Glieder ein und derselben homologen Reihe ähnliche Reaktionen, die sich von denen der Vertreter anderer homologer Reihen weitgehend unterscheiden.

Auch die physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe können durch anorganische Substituenten wesentlich beeinflusst werden, so daß Siedepunkt, Löslichkeit und Schmelzpunkt weitgehend verändert werden. Dabei lassen sich drei Arten von Substituenten unterscheiden:

1. Substituenten, die den homöopolaren Charakter nicht verändern, wodurch das typisch organische Verhalten, Ätherlöslichkeit, Wasserunlöslichkeit erhalten bleibt, wie z. B. durch Einführung von Halogen oder ätherartig gebundenem Sauerstoff.

2. Substituenten, die die homöopolare Verbindung in eine heteropolare verwandeln, wodurch sie wie die anorganischen Salze nicht flüchtig, in Äther unlöslich, in Wasser dagegen in der Regel löslich werden. Dies ist z. B. bei Einführung der SO_3H -Gruppe oder der $COOMe$ -Gruppe der Fall.

3. Substituenten, die zwar den homöopolaren Charakter nicht in ausgesprochen heteropolaren umwandeln, die aber in bezug auf das physikalische Verhalten eine Mittelstellung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen verursachen, wie die OH -Gruppe, die $COOH$ -Gruppe und die NH_2 -Gruppe. Diese Substituenten bewirken Wasserlöslichkeit und eine unverhältnismäßig große Erhöhung

des Siedepunkts, wobei die Löslichkeit in Äther aber erhalten bleiben kann.

Organische Verbindungen von annähernd gleichem Molekulargewicht zeigen, je nach dem Substituenten, ganz verschiedene Flüchtigkeit und Löslichkeit, wie Tabelle V zeigt.

Dieser starke Einfluß anorganischer Substituenten macht sich bei kleinen Molekülen viel stärker bemerkbar, als bei Molekülen mit größeren organischen Resten.

Im folgenden soll der Einfluß der verschiedenen anorganischen Substituenten auf den Charakter eines Kohlenwasserstoffes kurz geschildert werden, und zwar bei den relativ niedermolekularen Verbindungen, bei denen dieser Einfluß besonders charakteristisch ist.

Physikalische Eigenschaften von organischen Verbindungen mit anorganischen Substituenten.

I. Organische Verbindungen mit typisch organischem Charakter.

Bei einer großen Reihe von organischen Verbindungen ist trotz Einführung eines anorganischen Substituenten oder eines anorganischen Restes der homöopolare Charakter der Kohlenwasserstoffe nicht wesentlich verändert. In solchen Verbindungen sind die anorganischen Substituenten durch normale Kovalenzen gebunden, also durch Valenzkräfte gleicher Art, wie sie eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung bewirken. Diese Stoffe besitzen Moleküle, die im Gaszustand und in Lösung, wie im Krystall die gleiche Größe haben. Außer den Kohlenwasserstoffen sind es die Halogenderivate. Das Halogen ist also hier nicht ionogen, wie in anorganischen Salzen, sondern homöopolar gebunden. Weiter gehören hierher die Äther, die Ester, die Aldehyde und die Ketone¹, die freien Thioalkohole und Thioäther.

Für alle diese Verbindungen gilt in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften das gleiche, was bei den Kohlenwasserstoffen gesagt ist. Die Flüchtigkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Liegen also schwerflüchtige, typisch organische Verbindungen vor, so kann es sich nur um Verbindungen mit hohem Molekulargewicht handeln.

Alle diese Stoffe sind wie die Kohlenwasserstoffe in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, in organischen Lösungsmitteln, wie

¹ Vgl. S. 16.

Äther, Benzol, Chloroform löslich oder mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt dabei die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ab. Alkohol nimmt auch hier eine Mittelstellung zwischen Wasser und Äther ein; doch sind sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Äther und Ester, in Alkohol leichter löslich als Kohlenwasserstoffe.

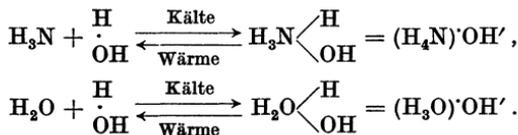
II. Verbindungen mit gemischt anorganischem und organischem Verhalten.

So werden Verbindungen bezeichnet, die sich nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in Wasser lösen. Hierher gehören hydroxylhaltige organische Verbindungen und organische Derivate des Ammoniaks. Diese Gruppen haben starke Nebervalenzen, „koordinative Kovalenzen“¹, so daß sie Doppelmoleküle im gelösten und im flüssigen Zustand bilden, die auch in Krystallen zu beobachten sind. Deshalb zeigen diese Verbindungen einen höheren Siedepunkt wie homöopolare Verbindungen von gleichem Molekulargewicht, gerade so, wie Wasser und Ammoniak nach folgender Tabelle einen abnormen Siedepunkt haben.

Tabelle VI.

4. Gruppe		5. Gruppe		6. Gruppe		7. Gruppe	
CH ₄	-161,4°	(NH ₃) _z	-33,4°	(H ₂ O) _z	+100°	(HF) _z	+19,5°
SiH ₄	-112°	PH ₃	-87,4°	H ₂ S	-60,2°	HCl	-85°
GeH ₄	-88°	AsH ₃	-54,8°	H ₂ Se	-12°	HBr	-68,7°
SnH ₄	-52°	SbH ₃	-17°	H ₂ Te	0°	HJ	-35,7°

Man kann annehmen, daß in flüssigem Wasser sich zwei Moleküle zu einem unbeständigen Oxoniumhydroxyd zusammenlagern, das dem Ammoniumhydroxyd in der Zusammensetzung entspricht:



Im Dampfzustand sind dagegen Wasser, Alkohole und die Säuren², Ammoniak und die Amine monomolekular. Diese Stoffe haben also im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand nicht dieselbe Molekülgröße, wie es bei den homöopolaren Stoffen der Fall ist.

¹ Vgl. SIDGWICK: Z. Elektrochem. 34, 445 (1928).

² Niedere Säuren wie die Essigsäure sind dicht oberhalb ihres Siedepunktes noch dimolekular.

Bei den Stoffen, die Doppelmoleküle bilden, lassen sich zwei Arten von Molekülen unterscheiden: das normale Molekül, bei dem die Atome durch normale Kovalenzen gebunden sind, und das koordinative Molekül, das alle Atome umfaßt, sowohl die durch normale, als auch die durch koordinative Kovalenzen gebundenen. Das normale Molekulargewicht der Essigsäure $C_2H_4O_2$ ist danach 60, das koordinative Molekulargewicht $(C_2H_4O_2)_2$ 120.

1. Flüchtigkeit und Löslichkeit von hydroxyhaltigen Verbindungen.

Die koordinativen Kovalenzen der Alkohole sind schwächer als die des Wassers¹. Methyl- und Äthylalkohol haben nämlich trotz des höheren Molekulargewichtes einen tieferen Siedepunkt als Wasser. Erst der Propylalkohol, der die dreifache Molekülgröße des Wassers hat, zeigt dieselbe Flüchtigkeit wie dieses.

Tabelle VII.

	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CH ₃ OCH ₃	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅
Molgew. . .	18	32	46	60	46	102
Siedep. . .	100°	66°	78°	97°	-24°	91°

Bei organischen Verbindungen vom Molekulargewicht 50–100 steigt bei Eintritt einer Hydroxylgruppe der Siedepunkt um ca. 100°.

Tabelle VIII. Vergleich der Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen und Hydroxylverbindungen.

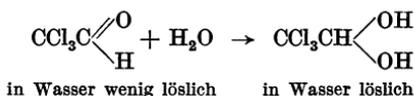
Stoff	Formel	Siede- punkt	Stoff	Formel	Siede- punkt
Wasserstoff . .	H ₂	-253°	Wasser . . .	HOH	+100°
Methan	CH ₄	-164°	Methylalkohol	CH ₃ OH	+ 66°
Äthan	C ₂ H ₆	- 93°	Äthylalkohol .	C ₂ H ₅ OH	+ 78°
Propan	C ₃ H ₈	- 44,5°	Propylalkohol	C ₃ H ₇ OH	+ 97°
Hexan	C ₆ H ₁₄	+ 69°	Hexylalkohol	C ₆ H ₁₃ OH	+157°
Cyclohexan . .	C ₆ H ₁₂	+ 79°	Cyclohexanol .	C ₆ H ₁₁ OH	+160°
Benzol	C ₆ H ₆	+ 80°	Phenol . . .	C ₆ H ₅ OH	+183°
Decan	C ₁₀ H ₂₂	+173°	Decylalkohol .	C ₁₀ H ₂₁ OH	+231°
Naphthalin . .	C ₁₀ H ₈	+218°	Naphthol . .	C ₁₀ H ₇ OH ^α / _β	+230° +286°
Acetaldehyd .	CH ₃ C $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$	+ 21°	Essigsäure . .	CH ₃ C $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$	+118°
Benzaldehyd .	C ₆ H ₅ C $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$	+179°	Benzoesäure .	C ₆ H ₅ C $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$	+249°

¹ Krystallalkohol ist weniger fest gebunden als Krystallwasser; dies hängt mit den schwächeren Kovalenzen des Alkohols zusammen.

Bei höhermolekularen Stoffen ist der Einfluß geringer, während er bei den Anfangsgliedern noch weit größer ist. Es zeigt sich dies nicht nur bei einem Vergleich der Alkohole und Phenole mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, sondern auch bei einem Vergleich von Säuren mit den entsprechenden Aldehyden.

Die hydroxylhaltigen Verbindungen sind in Wasser leichter löslich als die hydroxylfreien. Die niedermolekularen lösen sich in Wasser und Äther; mit steigendem Molekulargewicht sinkt infolge des größeren organischen Restes die Löslichkeit in Wasser sehr stark, während die in organischen Lösungsmitteln nur wenig verändert wird.

Eine Ausnahme bilden scheinbar die niedermolekularen Aldehyde und Ketone, da sie sich trotz des Fehlens der Hydroxylgruppe in Wasser lösen. In der wässrigen Lösung liegen aber wahrscheinlich nicht die Carboxylverbindungen, sondern deren Hydrate vor. Chloral ist in Wasser unlöslich. Erst nachdem sich unter Umsetzung mit Wasser Chloralhydrat gebildet hat, tritt Lösung ein. Carbonylverbindungen, die nicht in Hydrate übergehen, wie z. B. die Ester, sind in Wasser wenig löslich.



Der Einfluß der Hydroxylgruppe auf die Flüchtigkeit der Alkohole zeigt sich weiter bei einem Vergleich des Siedepunktes dieser Stoffe mit dem der Äther. Diese siedend trotz des höheren Molekulargewichtes viel tiefer als Wasser und die entsprechenden Alkohole. Erst der Dipropyläther, der ein fünffach so großes Molekül als Wasser hat, siedet ungefähr bei der gleichen Temperatur wie Wasser. Die Methyläther sind in allen Fällen flüchtiger als die entsprechenden Hydroxylverbindungen.

Tabelle IX. Siedepunkte der Äther.

CH_3OH	+ 66°	CH_3OCH_3	- 24°
		$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	+ 11°
		$n\text{-CH}_3\text{OC}_3\text{H}_7$	+ 39°
		$n\text{-CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$	+ 70°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+ 78°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	+ 11°
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	+ 34,5°
		$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7$	+ 64°
		$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$	+ 91,4°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	+ 183°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	+ 154°
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	+ 286°	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}_3$	+ 242°

Ebenso siedend die Ester tiefer als die Säuren, und dies gilt nicht nur für die Ester der organischen Säuren, sondern auch für die der anorganischen Sauerstoffsäuren.

Tabelle X. Siedepunkte der Ester.

$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+101°	$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	+ 32°
		$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 54°
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+119°	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	+ 57°
		$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 77°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+249°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	+199°
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+213°
$\text{SO}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+338°	$\text{SO}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	+188°
$\text{O}=\text{N}-\text{OH}$	+(20°) ¹	$\text{O}=\text{N}-\text{OCH}_3$	- 12°
$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	+ 86°	$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	+ 66°

Die Äther und Ester sind infolge des Fehlens der Hydroxylgruppe typisch organische Verbindungen; sie sind in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser dagegen schwer löslich².

Die Einführung mehrerer Hydroxylgruppen vermehrt das anorganische Verhalten auf Kosten des organischen; die Verbindungen werden also in Wasser leichter löslich, die Löslichkeit in Äther nimmt dagegen ab. Beispiele bietet der Vergleich von ein- mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. vom Propylalkohol, Propylenglykol mit Glycerin (vgl. Tabelle XI), von Hexylalkohol mit Hexit (vgl. Tabelle XII), von Mono- und Dicarbonsäuren³ einerseits mit Tri-

¹ Man kann so den Siedepunkt von Säuren, die im freien Zustand nicht bekannt sind, abschätzen. So müßte Kohlensäure, wenn sie existenzfähig wäre, bei etwa 200° sieden, da ihr Siedepunkt etwa 100° höher als der der Ameisensäure (Sdp. 101°) und höher als der des Esters (Sdp. 91°) liegen sollte.

² Die Löslichkeit des Methyläthers in Wasser beruht auf Bildung einer Oxoniumverbindung. Diese ist bei den Äthern mit höherem Molekulargewicht unbeständig.

³ Bei Eintritt einer zweiten Carboxylgruppe wird häufig die Löslichkeit gegenüber der Monocarbonsäure herabgedrückt. So ist z. B. Buttersäure mit Wasser mischbar, Bernsteinsäure wenig löslich. Insbesondere bei den Dicarbonsäuren ist die noch wenig erforschte Feinstruktur für die Löslichkeit maßgebend.

carbonsäuren andererseits, von Propionsäure mit Milchsäure, von den ein- mit mehrwertigen Phenolen¹ usw.

Hierher gehören ferner die Mono- und Disaccharide; sie besitzen, was ihre Löslichkeit anbelangt, infolge ihrer zahlreichen Hydroxylgruppen typisch anorganisches Verhalten. Die Vermehrung des anorganischen Verhaltens kommt weiter in einer beträchtlichen Erhöhung des Siedepunktes zum Ausdruck.

Tabelle XI.

CH_3	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
$\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\dot{\text{C}}\text{HOH}$
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$
Sdp. -45°	$+97^\circ$	$+216^\circ$	$+290^\circ$
unlös. in Wasser, lös. in Äther	lös. in Wasser, lös. in Äther	lös. in Wasser, unlös. in Äther	leicht lös. in Wasser, unlös. in Äther
$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
$\dot{\text{C}}\text{HOH}$	$\dot{\text{C}}\text{HOH}$	$\dot{\text{C}}\text{HOC}_2\text{H}_5$	$\dot{\text{C}}\text{HOC}_2\text{H}_5$
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
Sdp. $+230^\circ$	$+191^\circ$	$+185^\circ$	
lös. in Wasser, lös. in Äther	lös. in Wasser, lös. in Äther	unlös. in Wasser, lös. in Äther	

Höherwertige Alkohole, wie die Hexite und Zucker, sind nicht mehr unzersetzt destillierbar, weil ihr Siedepunkt weit über dem Zersetzungspunkt liegt. Nach Tabelle XII müßte ein Hexit bei ca. $420-450^\circ$ sieden.

Tabelle XII.

	C_6H_{14}	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{OH})_3$	$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{OH})_4$	$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{OH})_5$	$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{OH})_6$
Siedep.	69°	158°	250°	280°	$(350^\circ?)$	ev. 390° ²	ev. $420-450^\circ$ ²
Schmelzp.	-94	flüssig	$+42$		45°	121°	166°
Löslich in					(Rhamnit)		(Mannit)
Wasser	unlös.	schwerl.	löslich	löslich	l.löslich	l.löslich	l.löslich
Äther	mischbar	mischbar	löslich	schwerl.	fast unl.	unlös.	unlös.

Das anorganische Verhalten der Polyhydroxylverbindungen verschwindet wieder, wenn die Hydroxylgruppen veräthert oder verestert werden. Die so erhaltenen Derivate sind in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich und viel leichter flüchtig als die Polyhydroxylverbindungen.

¹ Die mehrwertigen Phenole sind zum Unterschied von den mehrwertigen Alkoholen auch in Äther löslich.

² Diese beiden Stoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt flüchtig; die Siedepunkte sind daher geschätzt. Mannit siedet unter 1 mm Druck bei $276-280^\circ$.

2. Vergleich von sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen.

Der Einfluß der Hydroxylgruppe auf die physikalischen Eigenschaften zeigt sich bei einem Vergleich der sauerstoffhaltigen Verbindungen mit den entsprechend gebauten schwefelhaltigen. Die Mercaptane sind trotz ihres schwach sauren Charakters typisch organische Verbindungen in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften, zum Unterschied von den Alkoholen. Die Thioalkohole haben also den gleichen Siedepunkt wie strukturisomere Thioäther, während bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen der Siedepunkt stark differiert:

Tabelle XIII.

Formel	Molekulargewicht	Siedepunkt	Formel	Molekulargewicht	Siedepunkt
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. . .	46	78°	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	117°
CH_3OCH_3 . . .		-24°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. . .		35°
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$. . .	62	37°	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	90	98°
CH_3SCH_3 . . .		37°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$. . .		93°

Die Thioalkohole sind in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln löslich; sie sieden tiefer wie die entsprechenden Alkohole, gerade so wie Schwefelwasserstoff leichter flüchtig ist als Wasser. Die Thioäther sieden dagegen höher als die Äther; hier treten die normalen Regelmäßigkeiten zutage, nach denen der Siedepunkt einer organischen Verbindung steigt, wenn ein Element durch ein anderes derselben Gruppe des periodischen Systems mit höherem Atomgewicht substituiert wird¹.

Tabelle XIV.

	Mol.-Gew.	Siedepunkt		Mol.-Gew.	Siedepunkt
HOH	18	+100°	HSH	34	- 60,2°
CH_3OH . . .	32	+ 66°	CH_3SH . . .	48	+ 6°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. . .	46	+ 78°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. . .	62	+ 37°
$(\text{CH}_3\text{CO})\text{OH}$.	60	+118°	$(\text{CH}_3\text{CO})\text{SH}$.	76	+ 93°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. . .	94	+183°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$. . .	110	+169°
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$. . .	46	- 24°	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$. . .	62	+ 38°
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. .	74	+35,4°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. . .	90	+ 92°
$(\text{CH}_3\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$	88	+ 77°	$(\text{CH}_3\text{CO})\text{SC}_2\text{H}_5$	104	+116°

Die Salze der Mercaptane sind als heteropolare Verbindungen nicht flüchtig; ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, in Äther unlöslich, so daß die Mercaptane durch Überführung in Salze leicht von typisch organischen Verbindungen abzutrennen sind.

¹ Vgl. VERNON: Chem. News 64, 54 (1891).

3. Einfluß der Aminogruppe auf die Flüchtigkeit und Löslichkeit.

Die Substitution einer Aminogruppe in einer organischen Verbindung wirkt nicht mit derselben Regelmäßigkeit auf den Siedepunkt derselben ein wie die der Hydroxylgruppe. Die aliphatischen primären Amine sieden viel tiefer als die Alkohole, während die aromatischen ungefähr den gleichen Siedepunkt wie die Phenole besitzen; die Säureamide sind dagegen viel weniger flüchtig als die Säuren.

Tabelle XV.

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt	Hydroxylverbindung	Siedepunkt	Aminverbindung	Siedepunkt
HH	-253°	HOH	+100°	HNH ₃	- 33°
CH ₃ H	-164°	CH ₃ OH	+ 66°	CH ₃ NH ₂	- 6°
C ₂ H ₅ H	- 84°	C ₂ H ₅ OH	+ 78°	C ₂ H ₅ NH ₂	+ 11°
C ₆ H ₅ H	+ 80°	C ₆ H ₅ OH	+183°	C ₆ H ₅ NH ₂	+184°
			o 245°	o 252°	
		C ₆ H ₄ (OH) ₂	m 277°	C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂	m 282°
			p 285°	p 267°	
C ₁₀ H ₇ H	+218°	α C ₁₀ H ₇ OH	+280°	α C ₁₀ H ₇ NH ₂	+300°
(HCO)H	- 21°	(HCO)OH	+101°	(HCO)NH ₂	+ ca. 212°
(CH ₃ CO)H	+ 21°	(CH ₃ CO)OH	+118°	(CH ₃ CO)NH ₂	+222°

Auf die Löslichkeit der organischen Verbindungen hat die Amidogruppe einen noch größeren Einfluß wie die Hydroxylgruppe. Die einfachen Monamine sind in Wasser und Äther leicht löslich, haben also ein gemischt anorganisch-organisches Verhalten. Aber auch die höheren Glieder lösen sich noch leicht in Wasser. So ist Amylamin zum Unterschied von Amylalkohol mit Wasser noch mischbar. Anilin ist dagegen wie Phenol in Wasser nur schwer löslich; dies hängt mit der geringen Basizität der Ammoniumbase zusammen.

Aliphatische Polyamine sind in Wasser leicht löslich, in Äther unlöslich wie Polyhydroxylverbindungen. Aromatische Polyamine lösen sich wie die mehrwertigen Phenole in Wasser und Äther auf.

Auffallend ist die Löslichkeit der niederen Säureamide, die sich nur in Wasser, aber kaum in Äther lösen: das anorganische Verhalten, das sich auch in der Schwerflüchtigkeit dieser Verbindungen zeigt, überwiegt hier¹.

Das Verhalten der Amine sowohl in bezug auf Flüchtigkeit wie Löslichkeit hängt sehr stark mit der ungesättigten Natur des dreiwertigen Stickstoffes zusammen, also mit der Fähigkeit, organische Ammoniumbasen und Ammoniumsalze zu bilden. Mit Zunahme

¹ Sie haben, wie Wasser, sehr hohe Dielektrizitätskonstanten.

des basischen Charakters wächst die Löslichkeit in Wasser bei den einfachen Aminen. Nur die einfachen Säureamide sind trotz des neutralen Charakters in Wasser löslich (vgl. Tabelle XVI).

III. Organische Verbindungen mit anorganischem Verhalten.

Hierher gehören die Salze von Carbonsäuren, Sulfosäuren, Phenolen und von organischen Basen. In diesen Verbindungen sind neben dem organischen Rest, der die Atome in koordinativer Bindung enthält, noch Atome vorhanden, die durch Elektrovalenzen gebunden sind. Diese Ladungen des organischen Kations und Anions geben den Ausschlag für das physikalische Verhalten des betreffenden Stoffes. Es liegen also feste Stoffe von salzartigem Charakter vor, die einen relativ hohen Schmelzpunkt haben, sehr schwer flüchtig sind und in der Regel nicht ohne Zersetzung destillieren (vgl. Tabelle V).

Die Salze sind in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, unlöslich. In Wasser lösen sich die Alkalisalze der Säuren sowie die meisten essigsäuren und chlorwasserstoffsäuren Salze der Basen auf. Manche Erdalkalisalze von Säuren und Sulfate von Basen sind in Wasser unlöslich.

Alkohol nimmt als Lösungsmittel eine Mittelstellung zwischen Wasser und den organischen Lösungsmitteln ein. Viele organischen Salze lösen sich in Alkohol leicht auf, hauptsächlich höhermolekulare. Dagegen sind Salze von Polycarbonsäuren in Alkohol meistens unlöslich.

Ein gleiches Verhalten wie die Salze organischer Säuren und Basen mit anorganischen Ionen zeigen die Salze, die nur aus organischen Ionen aufgebaut sind, und endlich die inneren Komplexsalze. Hierher gehören vor allem die aliphatischen Aminosäuren, die typisch anorganischen Charakter tragen; sie sind also in Wasser löslich, haben einen hohen Schmelzpunkt und sind schwer flüchtig. Durch Veresterung entstehen daraus flüchtige Verbindungen.

Anorganischen Charakter haben auch die Sulfosäuren, ferner Polycarbonsäuren und Oxypolycarbonsäuren, wenn der organische Rest klein ist. Weinsäure, Citronensäure sind in Wasser löslich, in Äther unlöslich, haben einen hohen Schmelzpunkt und sind nicht unzersetzt destillierbar. Die Ester dieser Verbindungen, wie z. B. die Sulfosäureester, sind wieder in Äther löslich, in Wasser unlöslich und unzersetzt flüchtig.

Diesen Verbindungen schließen sich endlich die Polyoxyverbindungen und die Kohlehydrate an, die das gleiche Verhalten zeigen, wenn sie auch keine ionogenen Gruppen enthalten.

IVa. Höhermolekulare Verbindungen.

Wie gesagt tritt der Einfluß anorganischer Substituenten auf das physikalische Verhalten bei niedermolekularen Verbindungen besonders deutlich hervor, und es konnten hier drei Klassen von Substituenten unterschieden werden. Im folgenden soll geschildert werden, wie sich das Verhalten der Stoffe ändert, wenn der organische Rest im Verhältnis zum anorganischen sehr groß wird.

1. Bei typisch organischen Verbindungen wird durch Vergrößerung des organischen Restes nichts Prinzipielles geändert. Die zwischenmolekularen Kräfte nehmen zu. Dadurch werden die physikalischen Eigenschaften verändert; die Flüchtigkeit und Löslichkeit nehmen ab.

2. Bei Verbindungen mit gemischt organisch-anorganischem Verhalten verschwindet mit steigendem Molekulargewicht der Einfluß der Hydroxyl- resp. der Amidogruppe. Die physikalischen Eigenschaften werden wesentlich durch den organischen Rest bedingt. Mit steigendem Molekulargewicht werden die Differenzen zwischen den Siedepunkten von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Säuren, die bei niederen Gliedern dieser Reihen so charakteristisch sind, immer geringer. Gleiches gilt auch für die Schmelzpunkte. Vgl. Tabelle XVII.

Tabelle XVII.

n	Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2}	$\leftarrow \Delta \rightarrow$	Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$	$\leftarrow \Delta \rightarrow$	Säuren $C_nH_{2n}O_2$
Siedepunkte.					
2	- 93°	171	+ 78°	40	+118°
10	+173°	58	+231°	38	+269°
16 ¹	+157°	32	+189°	26	+215°
Schmelzpunkte.					
2	-172°	60	-112°	129	+17°
10	- 31°	38	+ 7°	24	+31°
20	+ 38°	33	+ 71°	4	+75°
30	+ 66°	22	+ 88°	2	+90°

Die Eigenschaften der hochmolekularen Verbindungen sind wesentlich von der Größe und dem Bau des Kohlenwasserstoffrestes abhängig. So sehen hochmolekulare aliphatische Verbindungen mit verschiedenen Substituenten unter sich ähnlich aus und haben gleiches physikalisches Verhalten, ebenso verschiedene Anthrachinonderivate, vgl. Tabelle XVIII.

¹ Bei 15 mm Druck.

Tabelle XVIII.

Paraffinderivate	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Äther	Anthrachinonderivate	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Äther
$C_{14}H_{30}$	5,5°	löslich	$C_{14}H_8O_2$	285°	fast unlösl.
$C_{14}H_{29}OH$.	38°	„	$\beta(C_{14}H_7O_2)OH$.	302°	„ „
$C_{14}H_{29}NH_2$.	37°	schwerlösl.	$\beta(C_{14}H_7O_2)NH_2$.	302°	„ „
$C_{14}H_{29}COOH$	51°	löslich	$\beta(C_{14}H_7O_2)COOH$	285°	„ „

Die hochmolekularen aliphatischen Verbindungen bauen sich aus Fadenmolekülen auf. Die Gitterkräfte zwischen diesen sind relativ gering im Vergleich zu den Gitterkräften zwischen den blättchenförmigen Molekülen der Anthrachinonderivate, so daß Verbindungen mit gleicher Molekülgröße in beiden Körperklassen große Unterschiede in Schmelzpunkt und Löslichkeit aufweisen.

3. Bei organischen Verbindungen mit typisch anorganischem Charakter, also bei Salzen von Säuren und Basen, hat die Vergrößerung der Kohlenstoffkette einen merkwürdigen Einfluß. Die kohlenstoffreichen organischen Ionen verlieren ihre normale Löslichkeit in Wasser. Es kommt zur Ausbildung von Kolloidteilchen, Micellen, die sich durch Assoziation der hochmolekularen Verbindungen und ihrer Ionen bilden.

Die Alkalisalze der hochmolekularen Fettsäuren, die Seifen¹, die halogenwasserstoffsäuren Salze der hochmolekularen Amine, ferner viele hochmolekulare Sulfosäuren und ihre Salze, z. B. viele Farbstoffe, sind also in Wasser nicht mehr normal, sondern kolloid löslich. Manche dieser Salze können sogar infolge des Überwiegens des organischen Restes wie typisch organische Körper in Äther gelöst werden. In Alkohol, der als Lösungsmittel eine Mittelstellung zwischen Wasser und Äther einnimmt, sind diese Salze normal löslich, denn Alkohol vermag als organisches Lösungsmittel den organischen Rest in Lösung zu halten. Weiter besitzt er auch wie Wasser ein Lösungsvermögen für ionogene Stoffe. Solche hochmolekularen Verbindungen bieten wegen ihrer abnormen Eigenschaften bei der Analyse Schwierigkeiten, z. B. bei der Untersuchung von Naturprodukten.

In den Tabellen XIX und XX sind die Eigenschaften von Äthan- und Triacontanderivaten, die den verschiedenen Gruppen angehören, zusammengestellt. Die Triacontanderivate haben alle gleiches Aussehen infolge der langen Paraffinkette, während die Äthanderivate sich im Aussehen stark unterscheiden. Letztere sind sehr leicht zu

¹ Vgl. KRAFT und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1747 (1894) und folgende Arbeiten. ZSIGMONDY, R.: Kolloidchemie, 5. Aufl., **2**, 166.

trennen auf Grund der großen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, zum Unterschied von den Triacontanderivaten.

Tabelle XIX.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Äther	Löslichkeit in Wasser	Aussehen
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$. . .	-172°	- 93°	löslich	unlöslich	Gas
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. . .	-142°	+ 12°	löslich	unlöslich	Gas
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. . .	-114°	+ 78°	löslich	löslich	Flüssigkeit
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. . .	- 81°	+ 11°	löslich	löslich	Flüssigkeit
CH_3COOH . . .	+ 17°	+118°	löslich	löslich	Flüssigkeit
CH_3COONa . . .	+322°	zersetzt	unlöslich	löslich	Salz

Tabelle XX.

Eigenschaften von Myricylderivaten	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Äther	Löslichkeit in Wasser	Aussehen
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$. . . $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	66°	etw. löslich	unlöslich	} paraffinartig
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$. . . $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	65°	etw. löslich	unlöslich	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$. . . $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	88°	etw. löslich	unlöslich	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$. . . $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	78°	etw. löslich	unlöslich	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$. . . $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	90°	etw. löslich	unlöslich	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$. . . $\text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$?	unlöslich	kolloidlöslich	
Endgruppen bedingen die physikalischen Eigenschaften	Länge der Paraffinkette bedingt die physikalischen Eigenschaften	Endgruppen bedingen die chemischen Eigenschaften		

IVb. Makromolekulare Verbindungen.

Hierher gehören sehr viele Naturprodukte, wie Cellulose, Stärke und Kautschuk, ferner auch synthetische Produkte, so z. B. hochmolekulare unlösliche Polymerisationsprodukte, wie Polyoxymethylen, Polyacrolein, oder kolloidlösliche, wie Polystyrol, Polyvinylacetat, Cumaronharz; endlich hochmolekulare Kondensationsprodukte, wie z. B. die Bakelite.

Durch Untersuchungen von synthetischen Produkten mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften konnte der Bau dieser Verbindungen aufgeklärt werden, mit dem Ergebnis, daß diese Produkte aus sehr großen Molekülen, Makromolekülen, aufgebaut sind. Diese Stoffe werden als makromolekulare Stoffe bezeichnet. Sie sind nicht einheitlich, sondern bestehen aus Gemischen von solchen Molekülen, die ein gleiches Bauprinzip haben, sich aber durch den Polymerisationsgrad unterscheiden: sie stellen ein Gemisch polymerhomologer Verbindungen dar. Aus solch einem Gemisch lassen sich

nicht einheitliche Stoffe herstellen, ebenso wie man ein Gemisch von homologen Verbindungen nicht trennen kann, wenn die Eigenschaften der Komponenten zu ähnlich sind. Man kann lediglich durch Lösungsmittel in Fraktionen von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht zerlegen. Die physikalischen Eigenschaften solcher Fraktionen ändern sich mit dem Durchschnittsmolekulargewicht. Besonders charakteristisch ist die Viscosität dieser Lösungen. Dieselbe wächst bei gleichkonzentrierten Lösungen polymerhomologer Verbindungen mit steigendem Durchschnittsmolekulargewicht, zu dessen Beurteilung Viscositätsuntersuchungen benutzt werden, z. B. bei Cellulosederivaten.

Bei der Schwierigkeit der Analyse werden diese makromolekularen Stoffe im nachstehenden Analysengang nicht berücksichtigt, trotzdem hierzu die wichtigsten Naturstoffe und wichtige synthetische Produkte, z. B. Kunstharze, Bakelite, gehören.

Einteilung der organischen Verbindungen nach Löslichkeit und Flüchtigkeit.

Auf Grund der großen Unterschiede, die die organischen Verbindungen in ihrer Löslichkeit in Wasser und Äther aufweisen, desgleichen in ihrer Flüchtigkeit, lassen sie sich in folgende Gruppen einteilen:

I. In Äther lösliche, in Wasser unlösliche Verbindungen: typisch organische Stoffe.

II. In Äther und Wasser lösliche Verbindungen: Stoffe mit gemischt organisch-anorganischem Verhalten.

III. In Äther unlösliche, in Wasser lösliche Verbindungen: organische Stoffe mit typisch anorganischem Verhalten.

IV. In Äther und Wasser unlösliche Verbindungen. Hierher gehören höhermolekulare typisch organische Stoffe, weiter Stoffe wie Polycarbonsäuren, Säureamidderivate usw. und endlich unlösliche Salze, also organische Stoffe mit typisch anorganischem Charakter.

V. Verbindungen, die beim Behandeln mit Wasser zersetzt werden. Diese haben typisch organischen Charakter, sind also in Äther löslich und gehören streng genommen in die Gruppe I. Beispiele: Säurehaloide, Isocyanate.

Dasselbe Lösungsvermögen wie Äther haben auch eine ganze Reihe anderer organischer Lösungsmittel, die alle dadurch charakteri-

siert sind, daß sie eine kleine Dielektrizitätskonstante besitzen, also Benzol, Toluol, Petroläther und die halogenhaltigen Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, weiter Schwefelkohlenstoff und endlich Essigester und andere Ester. Zur Analyse verwendet man Äther, weil dieser infolge seiner Flüchtigkeit wieder leicht entfernt werden kann.

Eine Mittelstellung zwischen Wasser und Äther nehmen die Alkohole, Methyl- und Äthylalkohol ein. Sie sind Lösungsmittel für typisch organische Substanzen; häufig lösen sich auch Salze darin auf, und endlich besitzen sie ein gutes Lösungsvermögen für hydroxylhaltige Substanzen; wie ihre Dielektrizitätskonstante in der Mitte zwischen Wasser und den typisch organischen Lösungsmitteln liegt, so auch ihr Lösungsvermögen.

Die Trennung eines Gemisches organischer Substanzen mit Äther darf aber nicht vorgenommen werden, bevor die leichtflüchtigen Anteile durch Destillation entfernt sind; denn diese lassen sich vom Äther schwieriger trennen und können so bei der Analyse verlorengehen.

In bezug auf ihre Flüchtigkeit kann man die organischen Substanzen in zwei Gruppen einteilen:

I. Leichtflüchtige (L. F.): niedermolekulare Verbindungen der Gruppen I, II und V.

II. Schwerflüchtige oder nichtflüchtige (S. F.): höhermolekulare Verbindungen der Gruppen I, II und V, ferner die der Gruppen III und IV.

Trennungsgang für ein Gemisch organischer Verbindungen.

Für ein Gemisch fester und flüssiger organischer Verbindungen ergibt sich danach nachstehender Trennungsgang. Gase werden hier nicht behandelt, weil ihre Untersuchung einer besonderen Apparatur bedarf.

Zur Trennung des Gemisches destilliert man also zuerst die leichtflüchtigen Anteile ab. Bei dieser Trennung darf nicht hoch erhitzt werden, da bei höherer Temperatur Umsetzungen zwischen den einzelnen Bestandteilen des Gemisches eintreten können. Deshalb dürfen höhersiedende Anteile nicht sofort durch Destillation getrennt werden, denn z. B. höhersiedende Ester könnten mit primären Basen, die im Gemisch enthalten sind, reagieren.

Es wird angenommen, daß bei den Analysenmischungen, die nach dem nachstehenden Analysengang behandelt werden sollen,

nur solche Substanzen im Gemisch enthalten sind, die beim Erhitzen auf 100° sich nicht miteinander umsetzen. Durch Erhitzen auf 100° können also alle tiefsiedenden Anteile abdestilliert werden. Bei Benutzung des Vakuums der Wasserstrahlpumpe können auch noch solche Substanzen abgetrennt werden, die bei Atmosphärendruck über 100° siedend sind. Es werden so alle Substanzen abgetrennt bis zu einem Siedepunkt von ungefähr 140° . Diese Trennung ist natürlich keine scharfe, da sich ein Gemisch zweier Substanzen, bei denen die eine etwas über 140° , die andere etwas unter dieser Temperatur siedet, durch eine einfache Destillation nicht völlig zerlegen läßt. Weiter kann die Dampftension einer Flüssigkeit stark durch die Gegenwart einer anderen Flüssigkeit beeinflußt werden. Es wird also das Substanzgemisch in zwei große Gruppen getrennt:

L. F., leichtflüchtige Substanzen, Siedepunkt unter 140° ;

S. F., schwer- oder nichtflüchtige Substanzen, Siedepunkt über 140° . Jede Gruppe wird nach ihrer Löslichkeit gegenüber Äther und Wasser getrennt.

Das Gemisch leichtflüchtiger Substanzen wird durch Behandeln mit Wasser in die folgenden Hauptgruppen zerlegt:

L. F. I., in Äther löslich, in Wasser schwer- oder unlöslich; leichtflüchtige, typisch organische Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate, Äther, Ester; aber auch höhere Alkohole und Ketone.

L. F. II., in Äther und Wasser lösliche Substanzen; leichtflüchtige organische Verbindungen mit gemischt organischem und anorganischem Verhalten, wie Alkohole, Säuren, Basen, Aldehyde, Ketone.

(L. F. III.) In Äther unlösliche, in Wasser lösliche Substanzen; leichtflüchtige organische Verbindungen mit typisch anorganischem Verhalten können nicht vorkommen, da, wie eingangs erwähnt, die Verbindungen mit heteropolarem Charakter schwerflüchtig sind.

(L. F. IV.) In Wasser und Äther schwer- oder unlösliche Verbindungen können hier ebenfalls nicht vorliegen, da die schwerlöslichen Verbindungen sämtlich schwerflüchtig sind und über 140° siedend¹.

L. F. V. Durch Wasser zersetzliche Verbindungen, z. B. die Säurehaloide.

S. F., die schwerflüchtigen Verbindungen können nach Abtrennung der leichtflüchtigen durch Behandeln mit Äther und

¹ Es gibt nur wenige Ausnahmen, z. B. der relativ leichtflüchtige Metallaldehyd ist in Äther und Wasser schwerlöslich.

Wasser getrennt werden. Folgende fünf Hauptgruppen können vorliegen:

S. F. I, in Äther lösliche, in Wasser schwer- oder unlösliche Verbindungen. Hier findet sich eine große Zahl der typisch organischen Verbindungen, also höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate, Ester, Nitrokörper, ferner höhermolekulare Säuren, Alkohole, Phenole und Basen. Letztere Verbindungen sind infolge des großen organischen Restes in Äther löslich und in Wasser schwer- oder unlöslich.

S. F. II, in Äther und Wasser lösliche Verbindungen. Hierher gehören die mehrwertigen Phenole, mehrwertigen Amine, eine Reihe Oxysäuren und Dicarbonsäuren, also Verbindungen mit gemischt organischem und anorganischem Verhalten.

S. F. III, in Wasser lösliche, in Äther unlösliche Verbindungen. Hierher gehören vor allem die organischen Verbindungen mit typisch anorganischem Verhalten, also die Salze von organischen Säuren und Basen, und zwar auch die von niedermolekularen Verbindungen, weiter die Sulfosäuren und ihre Salze, und endlich Polyhydroxyverbindungen, die infolge ihrer zahlreichen OH-Gruppen anorganische Löslichkeitseigenschaften haben, wie die Kohlehydrate und die Oxycarbonsäuren, Polycarbonsäuren und Oxypolycarbonsäuren usw.

S. F. IV, in Wasser und Äther schwer- oder unlösliche Verbindungen. Hier können die verschiedenartigsten Verbindungen vorliegen: einmal hochmolekulare, typisch organische Verbindungen, Polycarbonsäuren, weiter unlösliche Salze.

S. F. V, schwerflüchtige, durch Wasser zersetzliche Verbindungen. Diese haben ebenfalls typisch organischen Charakter und gehören, streng genommen, in die Gruppe I.

Die vorstehenden Hauptgruppen werden nun weiter in folgende **Untergruppen** eingeteilt:

A. Säuren. In Sodalösung löslich. Hierher gehören auch die stark sauren Phenole. Säuren können sich nur in der Gruppe L. F. II und in den Gruppen S. F. I, II, III und IV finden.

B. Phenole. Geben mit 2n-Natronlauge Salze, dagegen nicht oder kaum mit 2n-Sodalösung. Phenole finden sich nur unter den schwerflüchtigen Verbindungen, und zwar nur in den Gruppen S. F. I, II und IV. In der Gruppe S. F. III kommen solche nicht vor, da auch die mehrwertigen Phenole in Äther löslich sind.

C. Basen. Geben mit 2n-Salzsäure Salze. Schwache Basen, deren Salze leicht hydrolysieren, werden bei den Neutralstoffen behandelt. Basen können sich in der Gruppe L. F. II und in den Gruppen S. F. I, II, III und IV finden.

D. Neutralstoffe. Diese gehen mit obigen Reagenzien in wässriger Lösung keine Salzbildung ein. Außer Kohlenwasserstoffen gehören dazu die Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Ester, aromatische Nitrokörper, Säureamide, schwach basische Amine, Halogenverbindungen usw. Neutralstoffe können in allen obigen Gruppen vorkommen.

In der Analyse vorhandene Salze (nur in S. F. III und S. F. IV) werden im allgemeinen nicht als solche abgeschieden und identifiziert, sondern in Form von freien Säuren und Basen.

Nachdem also im Analysengang die Substanz in die beiden großen Gruppen Leichtflüchtige und Schwerflüchtige geteilt ist, werden letztere durch Äther und Wasser in die Hauptgruppen geschieden (vgl. Tabelle 1, S. 130). Die weitere Trennung in die Untergruppen wird dann hauptsächlich der Reihe nach mit Hilfe von Sodalösung, Natronlauge und Salzsäure erreicht (vgl. Tabelle 2—8, S. 131—139). Im einfachsten Falle, z. B. in Gruppe S. F. I, vollzieht sich letztere Trennung also so, daß aus der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Sodalösung die Säuren, dann mit Natronlauge die Phenole, schließlich mit Salzsäure die Basen abgetrennt werden, worauf in der ätherischen Lösung die Neutralstoffe zurückbleiben.

Ist ein Gemisch organischer Stoffe nach diesem Trennungsgang zerlegt, so können in jeder Untergruppe sich wieder Gemische vorfinden, und es sind dann weitere Trennungen vorzunehmen. Hier handelt es sich vielfach um ähnliche Stoffe, die auch bei höherer Temperatur nicht miteinander reagieren; deshalb können solche Gemische häufig durch Destillation, evtl. im Vakuum getrennt werden, auch wenn dabei höher (bis 200°) erhitzt werden muß, z. B. bei Gemischen von Kohlenwasserstoffen, Estern und Nitroverbindungen, da hier nicht die Gefahr besteht, daß bei höherer Temperatur Reaktion eintritt.

Also man wird versuchen, auf Grund von Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften eine Trennung zu erreichen, oder man wird einzelne Stoffe durch chemische Reaktionen verändern und sie dadurch in Verbindungen überführen, die einen völlig anderen Charakter haben. So läßt sich z. B. ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Estern, also Substanzen mit typisch organischem Charakter, dadurch zerlegen, daß man die Ester verseift. Dann können die Säuren in Form von Natronsalzen leicht abgetrennt werden. Ein Gemisch von Säuren, das durch Lösungsmittel oder Destillation schlecht zu trennen ist, läßt sich in vielen Fällen nach der Esterifizierung zerlegen; diese Ester lassen sich durch Destillation trennen. Diese Methode wurde früher von E. FISCHER für die Trennung der Aminosäuren, die bei der Eiweißspaltung erhalten wurden, angewandt.

Schwierigkeiten bei der organischen Analyse.

Nach dem vorstehend geschilderten Analysengang lassen sich Gemische von solchen Stoffen trennen, die die für die einzelnen Gruppen charakteristischen Eigenschaften ausgeprägt besitzen. Weiter müssen sich die einzelnen Bestandteile in ihren Eigenschaften stark unterscheiden. Zum Beispiel läßt sich ein Gemisch von Benzol, Essigsäure, Salicylsäure, Naphthalin, Zucker und Anthrachinon sehr leicht in die Bestandteile zerlegen.

Die organische Analyse nach dem beschriebenen Trennungsgang wird dadurch erschwert, daß eine große Zahl der Stoffe sich nicht scharf in die obengenannten Gruppen einordnen läßt. So ist z. B. bei einer Flüssigkeit, die zwischen 130° und 150° destilliert, schwer zu entscheiden, ob sie im leicht- oder im schwerflüchtigen Anteil untersucht werden soll. Häufig wird man sie in beiden Anteilen auffinden, wenn die Trennung durch Destillation keine vollständige war.

Gleiche Schwierigkeiten ergeben sich bei der Trennung mit Lösungsmitteln. Die in Wasser unlöslichen Stoffe und die darin leichtlöslichen Verbindungen sind durch Übergänge kontinuierlich verbunden. Bei den homologen Reihen der Alkohole, Säuren, Amine sind die niederen Glieder mit Wasser mischbar, die hochmolekularen in Wasser praktisch unlöslich. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser kontinuierlich ab, so daß bei mittleren Gliedern, wie z. B. dem Butylalkohol oder der Valeriansäure, es nicht zu entscheiden ist, ob sie im Gang der Analyse als wasserlösliche oder wasserunlösliche Stoffe zu behandeln sind. Meistens werden sie sich in beiden Gruppen, also hier in L. F. I und L. F. II bzw. S. F. I und S. F. II vorfinden. Ebenso läßt sich bei vielen Stoffen nicht entscheiden, ob sie der Gruppe S. F. II oder S. F. III zuzurechnen sind: Niedere Oxyacidsäuren sind hauptsächlich Oxypolycarbonsäuren sind in Äther praktisch unlöslich, gehören also in die Gruppe S. F. III. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit in Äther zu, so daß die Säuren schließlich in der Gruppe S. F. II sich vorfinden.

Hat man endlich die Verbindungen nach Löslichkeit und Flüchtigkeit in einzelne Gruppen geteilt und trennt man z. B. ein Gemisch von schwerflüchtigen, in Äther löslichen Substanzen, also der Gruppe S. F. I, durch Behandeln mit Soda resp. Natronlauge in Säuren und Phenole, so ist auch hier keine scharfe Trennung zu erreichen, weil zwischen den starken Säuren und den schwachsauren

Phenolen Übergänge bestehen. So ist z. B. Pikrinsäure eine ausgesprochene Säure. Von Nitrophenolen hat das Orthoprodukt noch ausgesprochen sauren Charakter, während das Metanitrophenol sich vom Phenol nur wenig in der Säurestärke unterscheidet. Ebenso bestehen Übergänge zwischen den starkbasischen Amininen, also denen, die beständige Komplexsalze bilden, und denen, bei welchen das Stickstoffatom keine Additionsfähigkeit zeigt.

Die Analyse nach dem vorgeschlagenen Trennungsgang wird weiter noch dadurch erschwert, daß sehr viele organische Verbindungen, und zwar gerade die wesentlichsten Naturprodukte, sowie viele technische Verbindungen nicht nur eine reaktionsfähige Gruppe haben, sondern mehrere, so daß diese Verbindungen verschiedenen Gruppen zuerteilt werden können. Es sei hier nur an die Aminosäuren und die Aminophenole — beides Verbindungen mit amphoterem Charakter — erinnert. Allgemein lassen sich Gemische ähnlich gebauter, komplizierter organischer Substanzen nach den heutigen Methoden nicht oder nur schwer zerlegen, z. B. Gemische von höheren Zuckern, von Fettsäuren, Erdölfractionen, Farbstoffen, Terpenen usw.

Gerade bei der Analyse von Naturprodukten oder technischen Materialien handelt es sich in vielen Fällen um solche Trennungen. Für solche Analysen müssen Spezialmethoden in Anwendung kommen. Im allgemeinen Trennungsgang können sie nicht behandelt werden.

Identifizierung organischer Verbindungen.

Ist ein Gemisch organischer Verbindungen zerlegt, so entsteht die weitere Aufgabe, die einzelnen Substanzen auf Reinheit zu prüfen und sie vor allem mit bekannten Substanzen zu identifizieren. Bei festen Substanzen, die ohne Zersetzung schmelzen, ist die Prüfung auf Reinheit einfach, da nur reine Substanzen einen scharfen Schmelzpunkt haben. Bei Flüssigkeiten ist es schwieriger festzustellen, ob die Substanz einheitlich ist, da auch Gemische einen scharfen Siedepunkt zeigen können. Man prüft in diesem Fall die Refraktion der zuerst und zuletzt bei der Destillation übergelassenen Teile, vor allem versucht man die Flüssigkeit quantitativ in feste Derivate überzuführen.

Um eine einheitliche Substanz mit einer bekannten zu identifizieren, geht man in der organischen Analyse ganz anders vor als bei einem anorganischen Salz, das in der Regel durch Fällungsreaktionen identifiziert werden kann.

In den Kempf-Kutterschen Tabellen¹ werden drei Methoden unterschieden:

1. die molekularanalytische,
2. die strukturanalytische,
3. die elementaranalytische.

Die für die Identifizierung organischer Verbindungen charakteristischste Methode ist die molekularanalytische: es werden hier physikalische Eigenschaften bestimmt, die mit Bau und Größe des Moleküls zusammenhängen, vor allem Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Lichtabsorption, optisches Drehvermögen und Krystallform.

Bei festen Stoffen ist die Schmelzpunktsbestimmung die wichtigste Methode, da eine sehr große Zahl von organischen Verbindungen einen für sie charakteristischen, scharfen Schmelzpunkt zeigen². Der Schmelzpunkt der organischen Verbindungen ist leicht zu bestimmen, da er bei den meisten zwischen Zimmertemperatur und 300° liegt. Auch anorganische Salze haben zwar einen charakteristischen Schmelzpunkt, der zur Identifizierung benutzt werden könnte, aber er liegt weit höher, fast immer über 300°, häufig über 1000°, deshalb wird eine Schmelzpunktsbestimmung zur Identifizierung eines anorganischen Salzes sehr selten angewandt, da hierzu nicht die einfachen Thermometer benutzt werden können, zumal zur Charakterisierung eines anorganischen Salzes andere einfache Methoden genügend vorhanden sind.

Nach der Bestimmung des Schmelzpunktes schlägt man in den Kempf-Kutterschen Tabellen nach, welche Verbindung evtl. vorliegen kann. Oft genügen dann wenige strukturanalytische Untersuchungen, um eine definitive Entscheidung unter den wenigen Verbindungen, die in Betracht kommen, treffen zu können.

Die Kempf-Kutterschen Tabellen, die so eine rasche Identifizierung fester Stoffe erleichtern, sind deshalb für die organische Analyse ein unentbehrliches Hilfsmittel.

Die besondere Bedeutung der Schmelzpunktsbestimmung liegt darin, daß eine sichere Identifizierung einer organischen Substanz möglich ist, wenn man weiter einen Mischschmelzpunkt bestimmt. Will man eine Substanz mit einer bekannten identifizieren, so mischt man beide Stoffe zusammen. Ist der Schmelzpunkt der Mischung unverändert, so sind die Stoffe identisch. Beobachtet man einen tieferen unscharfen Schmelzpunkt, so ist dies ein Zeichen dafür, daß der untersuchte Stoff mit einem fremden vermischt

¹ Schmelzpunktstabellen zur organischen Molekularanalyse von R. KEMPF und F. KUTTER. Verlag Vieweg 1928.

² Bei Verbindungen, die sich vor dem Schmelzpunkt zersetzen, ist dagegen der Zersetzungspunkt von der Art des Erhitzens sehr abhängig.

worden ist. Diese „Schmelzpunktsdepression“ beruht darauf, daß in der einen Substanz, die als Lösungsmittel dient, eine andere gelöst wird.

Da diese „Mischproben“ mit wenigen Milligrammen¹ einer Substanz ausgeführt werden können, so wird dadurch die organische Analyse außerordentlich erleichtert. Für die Entwicklung der organischen Chemie hat diese Methode große Bedeutung, da so in der einfachsten Weise Stoffe identifiziert werden können.

Diese Methode läßt sich auch bei Flüssigkeiten durchführen, wenn sie einen nicht zu tiefen Schmelzpunkt haben. Bei Flüssigkeiten, die erst bei sehr tiefen Temperaturen krystallisieren, ist eine Mischprobe nur schwierig durchzuführen. Eine Siedepunktbestimmung gibt nur Anhaltspunkte für das Vorliegen einer bestimmten Substanz, ohne daß die letztere dadurch sicher identifiziert werden kann, da auch ein Gemisch zweier verschiedener Flüssigkeiten vom gleichen Siedepunkt denselben beibehalten kann. In solchen Fällen bestimmt man das spezifische Gewicht und die Refraktion; da diese Daten charakteristisch sind und sehr genau bestimmt werden können, so hat man eine Kontrolle dafür, ob die fragliche Substanz vorliegt. In den meisten Fällen wird man sich bemühen, aus Flüssigkeiten durch einfache Umsetzungen feste Derivate herzustellen, die man dann wieder durch Schmelzpunkt und Mischprobe charakterisieren kann.

Auch die Lichtabsorption kann zur Identifizierung von Substanzen benutzt werden. Farblose Substanzen besitzen im Ultraviolett in der Regel ein charakteristisches Spektrum, das die Feststellung und Prüfung auf Reinheit ermöglicht. Es wird aber dabei eine komplizierte Apparatur benötigt, und darum kann dieses Verfahren für die einfachen Laboratoriumsarbeiten vorläufig nicht berücksichtigt werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß es zur Charakterisierung von Farbstoffen besondere Bedeutung hat².

In manchen Fällen, bei optisch-aktiven Verbindungen, eignet sich endlich die Bestimmung des Drehvermögens von polarisiertem Licht zur Identifizierung einer organischen Substanz und ihrer Prüfung auf Reinheit. Bei Untersuchung von Naturkörpern leistet diese Methode gute Dienste.

Als strukturanalytische Methode der Identifizierung bezeichnen KEMPF-KUTTER die Charakterisierung einer Substanz durch Reaktionen. Ionenreaktionen, die unmeßbar rasch verlaufen, spielen dabei eine geringe Rolle; meist hat man es mit langsamen Um-

¹ Bei vorsichtigem Arbeiten genügen Bruchteile eines Milligramms.

² Vgl. FORMANEK: Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe.

setzungen an Molekülen zu tun, durch die eine Substanz in eine neue charakteristische Verbindung übergeführt wird. So können z. B. Ester durch Verseifen, Aldehyde und Ketone durch Phenylhydrazone, Amine nach der Schotten-Baumannschen Reaktion in Säureamidderivate übergeführt werden. In der Regel handelt es sich hier darum, aus einer Flüssigkeit einen festen Stoff herzustellen, der durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert werden kann.

Farbreaktionen werden vielfach zum Nachweis und zur Identifizierung von organischen Substanzen angewandt und empfohlen. Zu einer Orientierung können solche Beobachtungen nützlich sein; sie sind aber in einer allgemeinen Analyse nur mit Vorsicht anzuwenden, da es sich dabei meist um Vorgänge handelt, die in chemischer Hinsicht sehr wenig genau bestimmt sind; der Einfluß von Verunreinigungen und Beimischungen läßt sich deshalb schwer beurteilen.

Eingehende strukturanalytische Untersuchungen sind hauptsächlich bei neuen unbekanntem Stoffen notwendig, um ihre Konstitution aufzuklären. Hier gibt die „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen“ von H. MEYER¹ einen Leitfaden. Im speziellen Teil dieses Buches werden nur kurze Angaben über die geeignetsten Reaktionen zur Strukturanalyse angeführt. Angaben über den Nachweis nach den molekular- und strukturanalytischen Methoden enthält weiter das Buch von L. ROSENTHALER², „Der Nachweis organischer Verbindungen“³. Für den Nachweis und die Charakterisierung technisch wichtiger Materialien enthält der III. und IV. Band von LUNGE-BERL: „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“⁴ ausführliche Hinweise.

Die elementaranalytische Methode gibt schließlich die einwandfreieste Kontrolle der Identifizierung; sie ist hauptsächlich dann anzuwenden, wenn die molekular- und strukturanalytischen Methoden zu keinem sicheren Ergebnis geführt haben. Auf Grund der Elementaranalyse und einer Molekulargewichtsbestimmung⁵

¹ Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 4. Aufl. Berlin: Julius Springer 1922.

² Vgl. L. ROSENTHALER: Chemische Analyse, 19 u. 20. Stuttgart: Ferd. Enke 1923. In englischer Sprache MULLIKEN: Method for the identification of pure organic compounds. 3 Bde. New York: Wiley & Sons 1904, 1916, 1923.

³ Ferner sei erwähnt: H. C. FULLER: The qualitative analysis of medicinal preparations. 2. Aufl. New York: Wiley & Sons 1920.

⁴ Vgl. LUNGE-BERL. 7. Aufl. Berlin: Julius Springer 1923. In englischer Sprache ALFRED H. ALLEN: An introduction to the practice of commercial organic analysis, Vol. 1. London: Churchill.

⁵ Es sei hier auf die einfache Methode von RAST zur Bestimmung des Molekulargewichts in Campher hingewiesen, die sich vor allem für feste Substanzen eignet.

läßt sich eine Bruttoformel für die Substanz berechnen, vorausgesetzt natürlich, daß eine einheitliche Substanz vorlag, und daß richtig analysiert wurde. Im Richter-Stelznerschen Lexikon¹ ergibt sich dann sofort, welche Verbindungen vorliegen können. Zwar sind vielfach 50 und mehr Strukturisomere bekannt, aber es genügt, in der Regel die Schmelzpunkts- resp. Siedepunktsbestimmung und einige Reaktionen vorzunehmen, um eine Entscheidung treffen zu können.

Bei Analysen in vorliegendem Leitfaden soll die Identifizierung einer Substanz möglichst nach der molekularanalytischen und nach der strukturanalytischen Methode durchgeführt werden.

¹ Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

Spezieller Teil.

Einleitung.

1. Zusammenstellung der Analysen¹.

Zur Untersuchung wird ein Gemisch von festen und flüssigen organischen Stoffen gegeben.

Bei der Zusammenstellung der Analysen ist darauf zu achten, daß in der Kälte, auch bei längerem Stehen keine Umsetzung eintritt, was natürlich bei einer ganzen Reihe von Kombinationen möglich ist. Vor allem ist auch darauf zu sehen, daß nicht Gemische gegeben werden, die beim Erhitzen oder sogar bei längerem Stehen spontan explodieren können, wie es beim Zusammenmischen von Polynitrokörpern mit Aminen z. B. der Fall sein kann.

Endlich muß eine Analyse, die als Laboratoriumsübung ausgegeben wird, in einer angemessenen Zeit ausführbar sein. Es dürfen nicht Mischungen organischer Substanzen hergestellt werden, deren Trennung entweder mit den heutigen Mitteln gar nicht möglich oder nur mit großem Zeit- und Materialaufwand durchführbar ist.

Von den einzelnen Substanzen sollen mindestens ca. 5 g vorliegen, damit eine Identifizierung durch Überführen in Derivate möglich ist. Bei schwer charakterisierbaren Verbindungen sogar 15—20 g; meistens werden 40—100 g der Gesamtmischung von 3—5 Substanzen zu einer Untersuchung ausgegeben. Spuren von Substanzen, Beimengungen, wie sie sich häufig in technischen Chemikalien, die zur Analysenzusammenstellung benutzt werden, vorfinden, brauchen dabei nicht berücksichtigt zu werden, wenn auch in dem einen oder anderen Fall ihr Nachweis gelingen kann. Hauptsächlich ist darauf aufmerksam zu machen, daß färbende Verunreinigungen, die bei vielen organischen Produkten vorkommen, geringe Mengen Harze, nicht in Betracht gezogen werden brauchen.

¹ Diese Bemerkungen gelten für den Assistenten.

Die Zusammenstellung der Analysen wird am Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br. etwa folgendermaßen gehandhabt.

Zur Einführung in den Analysengang werden bei der ersten Analyse 3—5 Substanzen gemischt, derartig, daß von jeder Hauptgruppe (L. F. I, L. F. II, S. F. I usw.) nur ein Vertreter vorhanden ist, also daß die Trennung von ähnlichen organischen Verbindungen vermieden wird. Ist die Trennung der Untergruppen (Säuren, Phenole, Basen usw.) innerhalb einer Hauptgruppe leicht durchführbar (Beispiel 1), so können natürlich auch diese im Analysengemisch vorhanden sein. Eine solche Analyse kann durchschnittlich in 3—6 Tagen erledigt werden, wenn die einzelnen Substanzen durch Herstellen von einigen Derivaten charakterisiert werden.

Als erste Analyse können beispielsweise folgende Substanzgemische gegeben werden:

1. Aceton, Benzoesäure, p-Kresol, Anilin.
2. Ameisensäure, Benzol, Phenol, Naphthalin.
3. Methylalkohol, Toluol, Resorcin, Nitrobenzol, Calciumoxalat.

Bei der zweiten evtl. dritten Analyse werden je nach der Schwierigkeit 3—5 Substanzen vermischt, derart, daß auch mehrere Substanzen in ein und derselben Gruppe vorkommen können, also daß z. B. die Trennung mehrerer indifferenten Bestandteile, mehrerer Basen oder Säuren oder leichtflüchtiger Bestandteile, durchzuführen ist. Solche Analysen sind für die Praxis von besonderer Wichtigkeit. In der Regel werden hierzu ca. 2—3 Wochen benötigt.

Als Beispiele hierfür seien einige z. T. schwierige Analysen, wie sie von Studierenden gelöst wurden, angeführt:

1. Äthylalkohol, Chloroform, Salicylsäure, Benzoesäureäthylester, Benzaldehyd.
2. p-Toluidin, Äthylanilin, Dimethylanilin, Chinolin.
3. Methylalkohol, Aceton, Ameisensäure, Benzol, Cyclohexan.
4. Cyclohexanon, Isoamylalkohol, Isoamylacetat, Brombenzol.
5. Natriumacetat, Natriumoxalat, Natriumtartrat, Hexamethyltetramin, Glycerin.¹

Zur Einführung in die Analyse kann natürlich auch nur eine einzelne Substanz gegeben werden, die auf Einheitlichkeit zu prüfen ist und deren Identifizierung vorgenommen werden muß, eine Arbeit, die sich nach den Kempf-Kutterschen Schmelzpunktstabellen — nach Durchführung einiger Reaktionen — in wenigen Stunden ausführen läßt.

¹ Bezüglich der Trennung der beiden letzten Gemische sei auf die Tabellen (L. F. I oder S. F. I D bzw. S. F. III) am Ende des Buches verwiesen.

2. Reagentien.

Für die organische Analyse, überhaupt für organisches Arbeiten, sind andere Reagentien notwendig, als für die anorganische Analyse; darum seien diejenigen angeführt, welche auch für eine einfache Analyse auf einem Arbeitsplatz unbedingt vorhanden sein müssen:

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Natronlauge, Soda-lösungen und Ammoniak als 2n-Lösungen. Ferner konz. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure (spez. Gewicht 1,41), 50 proz. Kalilauge.

Weiter in kleinen Mengen: ca. $\frac{1}{2}$ n-Natriumnitritlösung, ca. $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganat, ca. $\frac{1}{2}$ n-Bromlösung (in Schwefelkohlenstoff). Ferner Eisenchlorid in Wasser, evtl. in Methylalkohol, verdünnte Silbernitratlösung, schließlich Thionylchlorid, etwas Natrium unter Benzin. Andere anorganische Reagentien, die auch in der anorganischen analytischen Chemie verwandt werden, wie Chlorcalcium, Bleiacetat, seien hier nicht besonders angeführt, da sich in der Regel ein Satz derselben im Laboratorium befindet.

Von organischen Reagentien werden benötigt:

Alkohol (96 proz), gewöhnlicher Äther, weiter Äther durch Schütteln mit Wasser von Alkohol befreit, Benzol und Eisessig; andere Lösungsmittel wie Methylalkohol, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Petroläther vom Siedep. 50—70°, der gereinigt und destilliert sein muß, Ligroin vom Siedep. 100—120° werden häufig, aber nicht regelmäßig gebraucht.

Weiter in kleinen Mengen Pikrinsäure, Anilin, evtl. p-Toluidin, Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat, evtl. Semicarbazidchlorhydrat, Benzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlorid, 1, 3, 5-Dinitrobenzoylchlorid, p-Toluolsulfochlorid, Essigsäureanhydrid, β -Naphthol oder R-Salzlösung, evtl. Phenylisocyanat.

Von Indicatoren: Lackmus- und Curcumapapier, Tropäolin- und Phenolphthaleinlösung.

3. Arbeitsmethoden.

a) Prüfung auf Löslichkeit.

Jede Substanz und jedes Substanzgemisch muß auf Löslichkeit untersucht werden.

Als Lösungsmittel werden vor allem verwandt: Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Man prüfe die Löslichkeit jeder Substanz in allen diesen Lösungsmitteln, schon um Erfahrungen über Löslichkeit und Krystallisation organischer Substanzen zu sammeln. Weiter kommen zum Umkrystallisieren in Betracht, ohne daß jede Substanz auf das Verhalten gegenüber diesen Lösungs-

mitteln geprüft werden muß: Methylalkohol¹, Eisessig (evtl. Ameisensäure), Aceton, Essigester, Petroläther (Siedep. 50—70°), evtl. Ligroin (Siedep. 100—120°), Toluol und Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und andere halogenhaltige Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen), evtl. Pyridin.

Bei der Ausführung solcher Löslichkeitsproben in kleinen Quantitäten benutze man nicht die gewöhnlichen Reagensgläser, sondern kleinere, ca. 120:12 oder 60:6 mm.

b) Reinigung fester Stoffe durch Umkrystallisieren.

Das geeignete Lösungsmittel zum Umkrystallisieren ist dasjenige, das eine Substanz in der Hitze sehr leicht, in der Kälte möglichst wenig löst. Wenig geeignet sind solche Lösungsmittel, die schon in der Kälte sehr leicht lösen, bei denen die Krystallisation nur durch Abdunsten der Mutterlauge erreicht werden kann. Wenn ein passendes Lösungsmittel nicht aufzufinden ist, wenn sich die Substanz in dem einen zu leicht, im anderen zu schwer löst, so können in manchen Fällen Mischungen zum Umkrystallisieren gebraucht werden, z. B. verdünnter Alkohol oder Mischungen von Benzol mit Äther und Petroläther. Dabei löst man die Substanz in dem Lösungsmittel, in dem sie sich leicht löst, unter Erwärmen auf und setzt das andere bis zur gerade beginnenden Trübung zu, wobei sehr häufig beim Erkalten und Stehen Krystallisation eintritt. Es sei noch bemerkt, daß sich typisch organische Substanzen in Benzol, Chloroform meist leicht lösen, Petroläther dagegen ein geringeres Lösungsvermögen besitzt, so daß man daraus häufig Substanzen umkrystallisieren kann, die in anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Sehr schwer lösliche typisch organische Substanzen können in höhersiedenden Lösungsmitteln, z. B. in Xylol, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Tetralin gelöst werden.

Zur Reinigung fester Stoffe kann auch im Vakuum destilliert oder sublimiert werden, wobei färbende Verunreinigungen sich häufig am besten entfernen lassen.

c) Filtrieren.

Größere Substanzverluste ergeben sich häufig beim unsachgemäßen Filtrieren. Im allgemeinen ist das Absaugen dem einfachen Filtrieren vorzuziehen, da die Trennung rascher und voll-

¹ Dabei beachte man, daß ein Äthylester nicht aus Methylalkohol umkrystallisiert werden darf, und umgekehrt, weil der Alkoholrest umgetauscht werden kann.

ständig verläuft. Bei Anwesenheit von leicht flüchtigen Stoffen ist es jedoch unter nur schwach vermindertem Druck und nur dann anzuwenden, wenn die Filtration sehr rasch vor sich geht. Langdauerndes Absaugen ist auch bei Gegenwart von Stoffen, die bei 150° siedend, zu unterlassen. Sollte es notwendig sein, so saugt man in ein Reagenzglas mit unten angesetztem Hahn und seitlichem Ansatzrohr ab und läßt von Zeit zu Zeit das Filtrat nach Aufhebung des Vakuums abfließen. Für größere Mengen sind die neuerdings käuflichen, ähnlich konstruierten Scheidetrichter mit Absaugrohr zu empfehlen.

d) Fraktionierte Destillation.

Zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Destillation, ebenso beim Abdestillieren von Äther und anderen Lösungsmitteln verwerde man Fraktionieraufsätze, von denen eine große Reihe in der Literatur beschrieben sind und von denen sich für die Zwecke der organischen Analyse ein von G. WIDMER¹ konstruierter Apparat als besonders leistungsfähig erwiesen hat.

Bei der fraktionierten Destillation ist zu beachten, daß bei raschem Destillieren auch viel höher siedende Anteile mit überdestillieren können. Deshalb müssen alle Destillationen, auch das Abdestillieren von Äther, langsam erfolgen. Die Destillate sind stets mindestens noch einmal zu fraktionieren. Es muß auch vermieden werden, mit zu großen Mengen Lösungsmittel zu arbeiten, wenn dieses später wieder abdestilliert werden muß. Es sei an die Wasserdampflichkeit hochsiedender Stoffe, wie z. B. Glycerin (Siedep. 290°), erinnert.

Beim Fraktionieren höhersiedender Flüssigkeitsgemische, die über $120-150^{\circ}$ siedend, destilliert man im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, evtl. im absoluten Vakuum unter Zuhilfenahme der Volmerpumpe, um Erhitzen auf höhere Temperaturen zu vermeiden. Denn bei Gemischen unbekannter Substanzen weiß man nicht, ob nicht beim Erhitzen Umsetzungen der verschiedenen Komponenten eintreten können. Dabei beachte man, daß bei Vakuumdestillationen zwischen der Wasserstrahlpumpe und dem Destillationskolben stets ein Chlorcalciumrohr zur Abhaltung des Wasserdampfes eingeschaltet werden muß.

Vor der Destillation sind die Flüssigkeiten zu trocknen. Bei indifferenten Substanzen, Kohlenwasserstoffen, Äther, Ester usw. verwendet man dazu gekörntes oder geschmolzenes Chlorcalcium

¹ Helvet. chim. Acta 7, 59 (1924). — Vgl. weiter den Fraktionierkolben von F. KUTTER in Kempf-Kutters Tabellen S. 48.

(aber nur bei Abwesenheit von Stoffen mit OH-, COOH-, NH₂-Gruppen und Ketonen), bei Alkoholen vielfach ausgeglühte Pottasche, bei Basen Pottasche oder Stangenkali; bei allen empfindlichen Substanzen Natriumsulfat, das im Reagensglas frisch ausgeglüht wird. Immer ist so wenig wie möglich von dem Trockenmittel zu verwenden, um Verluste zu vermeiden. Bei hochsiedenden Substanzen kann vor dem Trocknen mit etwas Äther vermischt werden.

e) Ausschütteln.

Zum Ausschütteln, einer Operation, die sehr häufig vorgenommen wird, verwende man nicht Scheidetrichter, sondern Tropftrichter von 100—300 ccm Inhalt, deren Stiel kurz abgeschnitten ist. Um kleine Flüssigkeitsmengen zu extrahieren und zu trennen, benutzt man zweckmäßig Tropftrichter in Form von Reagensgläsern, die leicht mit dem Daumen zu verschließen sind.

Das Ausschütteln ätherischer Lösungen mit wässrigen Lösungen (Salzsäure, Natronlauge, Bisulfitlauge usw.) muß ca. 3—5 Minuten durchgeführt werden. Es ist stets ein- bis zweimal zu wiederholen. Dabei überzeugt man sich durch Alkalischemachen bzw. Ansäuern usw., Ausäthern und Verdampfen des Äthers, ob die Trennung vollständig war.

Man vergesse nicht, nach dem Ausschütteln die wässrigen Lösungen mindestens noch ein- bis zweimal mit etwas reinem Äther durchzuschütteln, weil erstere, da sie mit Äther gesättigt sind, häufig wesentliche Mengen von in Wasser schwer löslichen Stoffen enthalten. Saure und alkalische Lösungen, die man z. B. beim Ausschütteln erhält, dürfen niemals lange stehengelassen werden, sondern müssen sogleich verarbeitet werden, da man nicht weiß, ob säure- oder alkaliempfindliche Substanzen in der Analyse vorliegen.

In Anbetracht dessen, daß selbst die in Wasser schwer löslichen Substanzen in größeren Mengen Wasser schon beträchtlich löslich sein können, vermeide man es, in zu großer Verdünnung zu arbeiten. Es ist ferner zu beachten, daß die an sich geringe Löslichkeit eines Stoffes durch Gegenwart von anderen Stoffen außerordentlich erhöht werden kann, z. B. die Wasserlöslichkeit von Estern bei Gegenwart wasserlöslicher Alkohole, ferner die Löslichkeit von schwerlöslichen neben leichtlöslichen Salzen durch Doppelsalzbildung.

f) Quantitative Trennung.

Bei der Hauptanalyse ist darauf zu achten, daß die Summe der Gewichte der erhaltenen Stoffe dem Gewicht des Gemisches

ungefähr entspricht. Völlig quantitative Trennungen sind meist schwer durchzuführen. Größere Gewichtsunterschiede können jedoch davon herrühren, daß ein Bestandteil der Analyse übersehen worden ist. Das Gewicht der isolierten Stoffe ist zunächst im rohen Zustand zu bestimmen, dann nach dem Umkrystallisieren resp. der Destillation. Dabei sind beim Umkrystallisieren die Mutterlaugen aufzuarbeiten, um zu prüfen, ob ein einheitlicher Stoff vorlag. Die endgültigen Gewichtsangaben sollten sich nur auf Stoffe beziehen, die man durch Bestimmung von Schmelzpunkt, Dichte, Refraktion usw. auf Reinheit geprüft hat (vgl. S. 34, 43 ff.).

4. Prüfung der Einzelbestandteile auf Einheitlichkeit und Identifizierung derselben.

Hat man ein Stoffgemisch nach dem nachstehenden Analysengang getrennt, und sind die Einzelbestandteile isoliert, so muß vor allem untersucht werden, ob es sich bei diesen wirklich um einheitliche Verbindungen handelt. Diese müssen dann ferner mit bekannten Stoffen identifiziert werden.

a) Feste Stoffe.

1. Prüfung auf Einheitlichkeit.

Bei festen Stoffen läßt sich in der Regel relativ leicht feststellen, ob ein einheitlicher Stoff vorliegt, da nur ein solcher einen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Es werden also die Substanzen so lange umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant ist. Es muß dann geprüft werden, ob in den Mutterlaugen noch eine andere Substanz enthalten ist. Man dampft dieselbe dazu ein und vergleicht das so erhaltene Produkt durch Schmelzpunktsbestimmung und Mischprobe mit dem auskrystallisierten.

Bei Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen, ist es oft schwer, durch Bestimmung des Schmelzpunktes ein Urteil darüber zu gewinnen, ob eine einheitliche Substanz vorliegt. In diesem Fall krystallisiert man aus verschiedenen Lösungsmitteln um und sieht, ob sich die Substanz nicht in leichter und schwerer lösliche Anteile trennen läßt.

Wichtig ist es in allen Fällen, die Krystalle unter dem Mikroskop evtl. unter dem Polarisationsmikroskop zu prüfen. Dabei läßt sich erkennen, ob die Substanz einheitlich ist oder aus verschiedenen Krystallen besteht. Zur Durchführung dieser Untersuchung wird ein Tropfen der Lösung auf einen Objektträger gebracht; beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisiert die Substanz aus.

2. Identifizierung.

Bei festen Substanzen wird es in den meisten Fällen möglich sein, nach Bestimmung des Schmelzpunkts an Hand der Kempf-Kutterschen Tabellen festzustellen, um welche Substanz es sich handelt, nachdem eine Reihe von Reaktionen vorgenommen worden ist. Dann ist dieselbe noch durch Mischprobe zu identifizieren. Das Ergebnis kann durch noch weitere Reaktionen sichergestellt werden, nämlich dadurch, daß man aus der Substanz feste Derivate herstellt, deren Schmelzpunkt bestimmt und die Mischprobe ausführt.

Die Schmelzpunktsbestimmung muß mit großer Sorgfalt durchgeführt werden. Dabei sind die Fadenkorrekturen des Thermometers zu berücksichtigen, wozu die Fluchtlinientafel von E. BERL und A. KULLMANN¹ benutzt wird, die im Anhang der Kempf-Kutterschen Tabellen wiedergegeben ist.

3. Mischprobe.

Zur Durchführung der Mischprobe wird eine Messerspitze der Substanz mit der gleichen Menge des Vergleichspräparates in einem kleinen Achatmörser vermischt oder einfacher auf einem Tonteller mit dem Spatel vorsichtig verrieben.

Um die Erscheinungen beim Zusammenmischen gleichschmelzender verschiedener Substanzen kennenzulernen, mache man eine der folgenden Mischproben und beobachte die dabei auftretenden Erscheinungen, das unscharfe Schmelzen und die starke Schmelzpunktsdepression.

Diphenyl	Schmelzp.	70°	} „Mischprobe“ ²
Benzhydrol	„	68°	
Diphenyl	„	70°	} ca. 44—50°
Nerolin	„	72°	
Nerolin	„	72°	} ca. 49—58°
Benzhydrol	„	68°	
Benzanilid	„	161°	} ca. 130—140°
Benzoyl-p-toluidid	„	158°	
Benzanilid	„	161°	} ca. 132—145°
Acetyl- α -naphthylamid	„	159°	
Acetyl- α -naphthylamid	„	159°	} zw. 144—150°
Benzoyl-p-toluidid	„	158°	
Benzoyl- α -naphthylamid	„	160°	} ca. 128—135°
Benzoyl- β -naphthylamid	„	157°	

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 811 (1927).

² Die Zahlen dienen nur zur Orientierung. Der Schmelzpunkt der Mischprobe wechselt natürlich mit den Mengenverhältnissen.

Aus den Beispielen sieht man, wie ähnliche Verbindungen, die bei der gleichen oder fast der gleichen Temperatur schmelzen, beim Mischen eine starke Depression des Schmelzpunktes ergeben. Mischproben dieser Art werden bei der Charakterisierung der Substanzen häufig vorkommen.

4. Analyse.

Nur in den seltensten Fällen wird eine Substanz durch Schmelzpunkt und Mischprobe und durch Überführung in andere Derivate nicht einwandfrei identifiziert werden können. In diesem Fall muß sie der Elementaranalyse unterworfen werden. Evtl. muß auch das Molekulargewicht bestimmt werden. Hierzu kann bei schwerflüchtigen Substanzen, die sich nicht beim Schmelzpunkt des Camphers 178,5° zersetzen, die Methode von RAST¹ benutzt werden. Dabei ist es wichtig, daß die Substanz vorher sorgfältig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird, z. B. im Exsiccator über konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd oder durch Erhitzen der Substanz in einem Wägegläschen, das in ein weites Reagensglas mit Ansatz eingestellt ist, unter Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe oder Volmerpumpe.

b) Flüssige Substanzen.

1. Prüfung auf Einheitlichkeit.

Bei Flüssigkeiten ist es häufig schwer festzustellen, ob ein einheitlicher Stoff vorliegt oder ein Gemisch von verschiedenen Flüssigkeiten mit gleichem Siedepunkt oder endlich ein konstant siedendes Flüssigkeitsgemisch. Zur Orientierung darüber, ob eine oder mehrere Flüssigkeiten vorliegen, kann manchmal der Geruch dienen: man bringt einige Tropfen auf die Handfläche, läßt sie verdunsten und beobachtet, ob der Geruch sich ändert.

Bei der Destillation ist darauf zu achten, ob Schlierenbildung im Destillat eintritt. Dann haben die später überdestillierenden Anteile ein anderes spezifisches Gewicht als die zuerst überdestillierenden. Ferner kann von den verschiedenen Anteilen die Refraktion bestimmt werden. Endlich wird man die Substanz in feste Derivate überführen und sehen, ob diese einen scharfen und einheitlichen Schmelzpunkt haben und ob die Ausbeuten ungefähr den von der Theorie geforderten entsprechen.

2. Identifizierung von Flüssigkeiten.

Durch Bestimmung des Siedepunktes können die Flüssigkeiten nicht so genau identifiziert werden wie ein fester Körper durch

¹ Vgl. RAST: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1051 (1922).

Bestimmung des Schmelzpunktes und der Mischprobe. Trotzdem ist die Siedepunktsbestimmung möglichst genau durchzuführen, unter Berücksichtigung der Fadenkorrektur des Thermometers. Zur Bestimmung des Siedepunktes unter Atmosphärendruck kann der im Deutschen Arzneibuch 6, 43 (1926) abgebildete Apparat dienen. Ferner — hauptsächlich bei kleinen Flüssigkeitsmengen — der von F. KUTTER angegebene Apparat¹. Höhersiedende Flüssigkeiten muß man, um Zersetzungen zu vermeiden, aus einem Claisenkolben im Vakuum destillieren. Mit Kenntnis des Siedepunktes geben die KEMPF-KUTTERSchen Tabellen vielfach einen Anhaltspunkt darüber, welche Flüssigkeit vorliegen kann.

Zur sicheren Identifizierung flüssiger Stoffe wird man in allen Fällen versuchen, diese durch einfache, leicht übersehbare Umsetzungen in feste Produkte überzuführen.

Diese können dann durch den Schmelzpunkt charakterisiert und durch Mischprobe einwandfrei identifiziert werden. Gelingt diese Überführung in feste Produkte nicht, so muß zur Identifizierung das spezifische Gewicht und die Refraktion bestimmt werden. Zur Ausführung dieser Untersuchungen sei auf das refraktometrische Hilfsbuch von ROTH und EISENLOHR verwiesen². Die Vergleichszahlen findet man in LANDOLT, BÖRNSTEIN, ROTH: Physikalisch-chemische Tabellen³.

3. Analyse.

Gelingt die Identifizierung auf keinem der angegebenen Wege, so muß auch hier wieder zur Analyse geschritten werden. Dabei ist die Herstellung einer reinen einheitlichen Substanz viel schwieriger als bei krystallisierten Stoffen. Es müssen 3—5 ccm einer Flüssigkeit vorliegen, wenn man daraus durch Destillation eine reine Substanz herstellen will, während bei festen Körpern schon ca. 0,5 g⁴ eines einigermaßen reinen Körpers genügt, um daraus durch Umkrystallisieren die zur Analyse nötige Menge zu erhalten.

Zur Reinigung von Flüssigkeiten durch Destillation benutzt man dabei kleine Widmerapparate und fängt bei der ersten Destillation ca. ein Viertel der Menge als Vorlauf, ein Viertel als Nach-

¹ KEMPF-KUTTER: Schmelzpunkttabellen, S. 48.

² ROTH, W. A., u. F. EISENLOHR: Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig: Veit & Co.

³ Vgl. ferner F. EISENLOHR: Spektrochemie organischer Verbindungen, 4. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke 1912.

⁴ Bei Ausführung von Mikroanalysen kann schon aus 0,01 g fester Substanz durch Umkrystallisieren eine zur Analyse genügende Menge reiner Substanz gewonnen werden.

lauf und die Hälfte als Hauptfraktion auf. Zur zweiten Fraktionierung wird nur letztere verwandt und daraus wieder eine mittlere Fraktion von ca. $\frac{1}{2}$ g abdestilliert. Diese wird sofort in abgewogenen Kügelchen, die vorher in die Vorlage eingefüllt sind, aufgefangen.

Nötigenfalls muß auch eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt werden. Diese kann bei höhersiedenden beständigen Flüssigkeiten wieder nach der Rastschen Methode¹ vorgenommen werden.

5. Analysengang.

Die Analyse eines Gemisches organischer Stoffe beginnt mit der Vorprüfung, die eine allgemeine Orientierung über die Zusammensetzung der Substanz liefern soll, hauptsächlich über ihre Elemente und ihre Flüchtigkeit und Löslichkeit. Enthält nach der Vorprüfung die Substanz Stickstoff, so muß in der Hauptprüfung der stickstoffhaltige Körper aufgefunden werden. Umgekehrt braucht bei Abwesenheit von Stickstoff nicht auf Basen, Nitrokörper usw. geprüft zu werden.

Die Hauptprüfung hat die Aufgabe, das Gemisch in die einzelnen Bestandteile zu zerlegen, dieselben rein darzustellen, zu identifizieren und das Mengenverhältnis festzustellen, in dem die einzelnen Substanzen im Gemisch vorliegen.

Die Trennung wird so ausgeführt, daß zuerst durch Destillation in leichtflüchtige Substanzen (nur Flüssigkeiten), Siedepunkt bis 140° (L. F.) und schwerflüchtige Substanzen (Flüssigkeiten und feste Körper), Siedepunkt über 140° (S. F.) zerlegt wird. Alsdann erfolgt eine Trennung beider Teile in die Hauptgruppen auf Grund von Löslichkeitsunterschieden gegenüber Äther und Wasser (vgl. Tab. I am Schluß des Buches). Schließlich wird jede Gruppe in Säuren, Phenole, Basen und neutrale Teile zerlegt.

Die Trennungsmöglichkeiten von Stoffen einer Hauptgruppe sind am Schluß jeder Gruppe angeführt. Dabei ist es zweckmäßig, einen bestimmten Analysengang einzuhalten, also zuerst empfindlichere Stoffe zu entfernen, die bei einer nachfolgenden Operation verändert werden können. So müssen z. B. Aldehyde abgetrennt werden, bevor man Ester verseift.

Geeignete Trennungsmethoden innerhalb der einzelnen Hauptgruppen sind in Tabellen² zusammengefaßt (vgl. Tab. 2—8 am Schluß dieses Buches). In diesen ist jeweils für die Abtrennung einer bestimmten Klasse von Verbindungen, z. B. der Ketone,

¹ HOUBEN: J. prakt. Chem. **105**, 27 (1923).

² Als weiteres Schema des Analysenganges dient das Sachverzeichnis.

nur ein Weg angegeben, ohne Rücksicht darauf, ob er in den verschiedenen speziellen Fällen der beste und bequemste ist. Es sind jedoch jeder angegebenen Operation einige Seitenzahlen in Klammern beigefügt, die eine rasche Orientierung ermöglichen, wie die Operation selbst auszuführen ist und welche weiteren Trennungsmöglichkeiten in Frage kommen.

In den Tabellen kam es vor allem darauf an, einen möglichst allgemein anwendbaren Trennungsgang anzugeben. Trotzdem kann eine solche Tabelle nicht auf die strenge Gültigkeit Anspruch erheben wie analoge Tabellen, die zur Trennung von anorganischen Verbindungen resp. Ionen aufgestellt sind. Dies liegt in der Natur der organischen Analyse begründet. Häufig müssen Abänderungen vorgenommen werden, auf die in Anmerkungen soweit als möglich aufmerksam gemacht ist.

In sehr vielen Fällen wird es bequemer sein, an Stelle des angegebenen Analysenganges physikalische Trennungsmethoden anzuwenden. Dies wird man stets versuchen, bevor man schwieriger verlaufende chemische Reaktionen oder eine langwierige Operation mit dem Substanzgemisch ausführt. Ist die Trennung auf physikalischem Wege nicht brauchbar, so muß auf alle Fälle die Trennung auf dem in der Tabelle vorgeschlagenen Wege versucht werden. Wo es angängig ist, wird man dabei die zur Trennung notwendige Operation nicht mit der ganzen angewandten Stoffmenge durchführen, sondern erst mit einer kleinen Probe der Voranalyse. Dies ist besonders dann am Platze, wenn sich das betreffende Reaktionsprodukt leicht in festem Zustande abscheidet. In den übrigen Fällen ist die Prüfung an kleinen Substanzmengen häufig nicht sicher ausführbar, da sich viele Stoffe dabei leicht dem Nachweis entziehen können.

Bei Benutzung der Tabellen sind in jedem Falle der beschreibende Text und die Anmerkungen zu beachten. Ferner sind möglichst häufig die Handbücher, wie H. MEYER, ROSENTHALER und HOUBENWEYL (vgl. S. 35), zu Rate zu ziehen, um sich genaueren Einblick in das betreffende Verfahren und die möglicherweise eintretenden Komplikationen zu verschaffen.

Vorprüfung¹.

Das vorliegende Gemisch von organischen Substanzen oder auch ein einzelner Stoff wird auf folgende Gesichtspunkte hin untersucht:

¹ Es ist für den zukünftigen wissenschaftlich oder technisch arbeitenden Chemiker wertvoll, sich schon während der Studienzeit daran zu gewöhnen,

I. Beschreibung der physikalischen Eigenschaften.

Fest, flüssig, Farbe, Geruch des Gemisches. Ferner Wägen der Gesamtmenge der Substanz, damit später die Menge der einzelnen Bestandteile in dem Gemisch bestimmt werden kann.

II. Prüfung auf Bestandteile.

Es ist zu empfehlen, daß schon in der Vorprüfung festgestellt wird, welche Elemente außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, auf die nicht geprüft wird, noch in der Analyse vorkommen, weil diese Kenntnis dazu beitragen kann, Aufklärung über den Gang der Trennung in der Hauptprüfung zu geben¹.

Dabei ist es nur notwendig, auf Stickstoff, Schwefel und die Halogene, ferner von den Metallen² wesentlich auf Kalium und Natrium, Calcium und Barium zu prüfen. Organische Verbindungen mit anderen Elementen, so z. B. mit Phosphor, Arsen werden in dem Analysengang nicht berücksichtigt, ebenso natürlich auch nicht metall-organische Verbindungen. Neben Ammoniak können natürlich auch organische Amine als Kation vorhanden sein. Als Anionen kommen außer denen von organischen Säuren auch solche von einfachen anorganischen Säuren in Betracht.

a) Prüfung auf Stickstoff. Durch Erhitzen einer kleinen Probe mit Kalium oder Natrium im Glühröhr. (Vorsicht! gewisse Derivate der Salpetersäure, ferner Halogenderivate können beim Erhitzen mit Kalium, weniger leicht mit Natrium, detonieren³.) Ist dies der Fall, so nehme man zu dieser Probe möglichst kleine Mengen gut durchgemischter Analysesubstanz. Das Röhrchen wird noch heiß in ein Reagensrohr mit 3—4 ccm Wasser eingeworfen und so zertrümmert. Nach dem Filtrieren wird ein Körnchen Eisenvitriol zugesetzt, aufgekocht und mit einigen Tropfen Salzsäure sauer gemacht. (Eisenchloridzusatz ist dabei nicht nötig.) Bei Anwesenheit von Stickstoff tritt mehr oder weniger starke Blaufärbung und

über die Laboratoriumsarbeit ein genaues und übersichtliches Journal anzulegen und während des Arbeitens die Beobachtungen vollständig, aber ohne überflüssiges Beiwerk, zu notieren. Eine nachträgliche Reinschrift, wie sie in manchen Fällen beliebt ist, dürfte in der Praxis meistens nicht durchgeführt werden können und sollte deshalb schon bei den Laboratoriumsarbeiten unnötig gemacht werden.

¹ Wird z. B. kein Stickstoff gefunden, so ist die weitere Prüfung auf Basen unnötig; Oxonium-, Sulfonium-, Phosphonium- oder Jodoniumbasen usw. kommen im Analysengang nicht vor.

² Die Prüfung und Untersuchung der meisten Schwermetalle bietet keine Schwierigkeit außer bei flüchtigen Elementen, z. B. Quecksilber; solche Fälle werden aber hier nicht behandelt. Vgl. HANS MEYER, 4. Aufl., S. 305.

³ Vgl. H. STAUDINGER: Z. angew. Chem. **35**, 657 (1922).

schließlich Ausscheidung von Flocken von Berlinerblau ein; bei geringem Stickstoffgehalt scheiden sich die Flocken erst beim Stehen ab.

b) **Prüfung auf Schwefel.** Dieselbe kann gleichzeitig mit der Prüfung auf Stickstoff vorgenommen werden. Eine Probe der schwach alkalischen Lösung wird mit Nitroprussidnatrium versetzt und so auf Schwefelwasserstoff geprüft. Beim positiven Ausfall der Reaktion stellt man weiter durch Zusatz von Bleiacetat fest, ob viel Schwefel in der Substanz enthalten ist. Die erste Reaktion ist sehr empfindlich.

c) **Prüfung auf Halogen.** Durch die Beilsteinsche Probe mit einem Kupferdraht, an dessen kleiner Öse etwas Kupferoxydpulver durch Erhitzen angebracht wird. Bei Anwesenheit von Chlor Grünfärbung, von Brom und Jod Blaugrünfärbung durch flüchtige Kupferhaloidverbindungen. Die Probe ist zu empfindlich, so daß auch Verunreinigungen schon die Färbungen hervorrufen.

Bei positivem Ausfall der Beilsteinschen Probe macht man zur weiteren Orientierung über die Menge des Halogens folgende Proben: Man erhitzt wie oben mit Kalium resp. Natrium und prüft nach dem Ansäuern mit Salpetersäure — evtl. nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure, falls Schwefel- oder Stickstoff anwesend — auf Halogenionen durch Silbernitrat. Bei positivem Ausfall prüft man weiter auf Brom und Jod mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff.

Bei Gegenwart von Stickstoff kann man auf Halogen auch durch Erhitzen einer Probe in einem längeren engen Reagensrohr (100 : 6 mm) mit halogenfreiem Kalk prüfen (Vorsicht bei Polynitroverbindungen). Nach dem Lösen in Salpetersäure wird mit Silbernitrat versetzt.

d) **Prüfung auf Metalle** (Alkalisalze und Erdalkalisalze). Durch Veraschen einer kleinen Probe auf einem Platin- oder Nickelspatel.

III. Prüfung auf Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit.

a) Eine kleine Probe, ca. $\frac{1}{10}$ g, wird in einem kleinen Röhrchen stark erhitzt, die entweichenden Dämpfe überhitzt und beobachtet, ob ein Verpuffen oder eine Explosion dabei eintritt. Im letzteren Fall, z. B. beim Vorliegen von Polynitrokörpern, muß vorsichtig verfahren werden, hauptsächlich beim Erhitzen größerer Mengen. Ist keine Explosionsgefahr vorhanden, so werden noch folgende Proben ausgeführt:

b) Beim Vorliegen von festen Körpern wird ca. $\frac{1}{2}$ g im Reagensrohr vorsichtig erhitzt. Man versucht, ob die Substanz ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann, oder ob evtl. starke Zersetzung

eintritt (Vorliegen hochmolekularer Verbindungen oder solcher mit anorganischem Verhalten), und beobachtet weiter, ob evtl. beim höheren Erhitzen Umsetzungen oder Zersetzungen (Gasentwicklung) eintreten.

c) Bei Anwesenheit von Flüssigkeiten werden ca. 1—2 ccm im Reagensrohr vorsichtig erhitzt, wobei man ein Thermometer im Abstand von ca. 2 cm über der Flüssigkeitsoberfläche mitten in den Dampf bringt. Man kann so ungefähr den Siedepunkt bestimmen und feststellen, ob leichtflüchtige Teile vorhanden sind; dies ist für die spätere Aufarbeitung wichtig, da dieselben beim Analysengang abgetrennt werden. Im Zweifelsfalle führt man mit ca. 10 ccm der Flüssigkeit eine Destillation aus und beobachtet, ob unter 140—150° übergehende Anteile enthalten sind.

IV. Prüfung auf Löslichkeit.

Wesentlich ist hier nur eine orientierende Feststellung der Löslichkeit in Äther und Wasser. Eine genaue Prüfung hat nach Trennung in leicht- und schwerflüchtige Anteile zu erfolgen; denn speziell bei schwerflüchtigen Teilen wird die Löslichkeit einer Substanz in Äther und Wasser durch die Anwesenheit von leichtflüchtigen Anteilen (von Lösungsmitteln, wie Alkohol) stark beeinflusst.

Eine kleine Menge der Substanz, ca. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ g, wird mit einigen Kubikzentimetern Äther, ferner mit Wasser behandelt, evtl. schwach erwärmt und geprüft, ob dieselbe ganz oder teilweise in Lösung geht. Ist nicht alles gelöst, so wird filtriert und auf einem Uhrglas abgedunstet oder eingedampft, um zu sehen, ob und wieviel gelöst ist; schließlich kann mit Äther und Wasser geschüttelt werden.

Hauptprüfung.

Die von der Vorprüfung übrigbleibende Hauptmenge der Substanz wird in zwei Teile geteilt. Die kleinere Menge, ca. $\frac{1}{4}$ derselben, wird zu einer orientierenden Analyse benutzt; dabei sammelt man Erfahrungen, welchen Weg man bei der eigentlichen Trennung am besten einzuschlagen hat, ohne große Verluste an Material zu erleiden. Man beachte hauptsächlich, ob Schwierigkeiten bei einer bestimmten Trennungsmethode auftreten und suche solche durch Variationen des Trennungsverfahrens zu vermeiden. Hauptsächlich ist diese „Voranalyse“ deshalb wichtig, damit man evtl. Zersetzungen des Materials im Analysengang kennenlernt, z. B. Autoxydationen mehrwertiger Phenole in alkalischer Lösung.

Besonders wichtig ist die Voranalyse, wenn Gemische vorliegen, die mehrere Stoffe aus einer Hauptgruppe enthalten, denn dann muß durch die Voranalyse entschieden werden, welche Trennungsoptionen auszuführen sind, bevor man in der Hauptanalyse zur quantitativen Trennung schreitet.

Sollte die Voranalyse noch kein klares Bild über den Gang der Trennung geben, so wird sie mit einem zweiten Viertel der Substanz nochmals durchgeführt.

Es empfiehlt sich, schon in der Voranalyse die einzelnen Bestandteile zu identifizieren, da ihre genaue Kenntnis die Hauptanalyse oft wesentlich vereinfacht. Diese wird mit der übrigbleibenden Menge, ca. $\frac{3}{4}$ bis ca. $\frac{1}{2}$ der Substanz, vorgenommen. Dabei sucht man die Bestandteile möglichst quantitativ zu trennen. Man kontrolliere die richtige Ausführung der Analyse daran, daß die Summe der erhaltenen Substanzen gleich der Menge des in Arbeit genommenen Gemisches ist. Genaue Resultate können natürlich hier nicht erhalten werden; aber da von jedem Körper, wie erwähnt, mindestens 5 g vorliegen müssen, so kann man erkennen, ob ein Bestandteil übersehen und verlorengegangen ist¹.

L. F. Leichtflüchtige Verbindungen (organische Lösungsmittel).

Siedepunkt bis 140°.

Unter leichtflüchtigen Substanzen werden alle organischen Verbindungen verstanden, die unter 140° sieden. Diese Temperatur wird deshalb gewählt, weil die bis zu dieser Temperatur siedenden Substanzen evtl. unter Verwendung des Vakuums aus einem Gemisch entfernt werden können, ohne daß dieses stark erwärmt zu werden braucht.

Ein weiterer Grund für das Abdestillieren der leichtflüchtigen Bestandteile ist ferner der, daß sich viele tiefsiedende Flüssigkeiten von Äther nicht oder nur mit Verlust abtrennen lassen; die weitere Trennung beruht ja darauf, daß die schwerflüchtigen Anteile nach ihrem Verhalten zu Äther und Wasser in verschiedene Gruppen zerlegt werden. Fast alle leichtflüchtigen Substanzen sind flüssig und haben charakteristischen Geruch.

¹ Bei der Abgabe des Resultates ist nicht der Prozentgehalt an einzelnen Substanzen zu berechnen, sondern es ist anzugeben, in welchen Mengen dieselben in dem ursprünglichen Gemisch enthalten waren; so wird die Kontrolle durch den Assistenten wesentlich erleichtert.

Trennung der leichtflüchtigen von den schwerflüchtigen Verbindungen.

Bei der Voranalyse destilliert man zuerst die leichtflüchtigen Anteile ab, die unter Erwärmen auf dem Wasserbad abgetrieben werden können. Höhersiedende entfernt man dann im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, wobei die Vorlagen gewechselt werden müssen, damit nicht tiefsiedende Lösungsmittel verlorengehen. Bei der Vakuumdestillation müssen die Vorlagen mit Kältemischung gekühlt werden. Dabei mache man sich zur Regel, daß die Dämpfe der im Vakuum siedenden Stoffe mindestens 150° unter ihrem Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck kondensiert werden müssen, da der Siedepunkt bei 12 mm um ca. 100° erniedrigt wird; andernfalls entstehen große Verluste. Äthylalkohol ist also z. B. in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Spiralvorlage aufzufangen. Man erhitzt den Claisenkolben im Wasserbad bis auf ca. $70\text{--}80^{\circ}$; die übergelenden Dämpfe dürfen bei ca. 15 mm eine Temperatur bis höchstens $50\text{--}60^{\circ}$ besitzen. Die so abgetrennten leichtflüchtigen Teile werden nochmals unter Atmosphärendruck destilliert; Substanzen, die sich bei einer solchen Destillation zersetzen können, werden im Analysengang nicht berücksichtigt. Wie schon erwähnt, ist natürlich diese Trennung hier wie in den meisten anderen Fällen keine scharfe. Destilliert man die tiefsiedenden Anteile ab, so werden, wenn ein Gemisch vorliegt, noch höhersiedende Substanzen mit übergehen, die bei einer nachträglichen Fraktionierung getrennt werden müssen. Es ist zweckmäßig, bei der angegebenen Temperatur möglichst vollständig abzudestillieren, damit nicht leichtflüchtige Anteile bei den schwerflüchtigen verbleiben und so übersehen werden. Immer ist zu beachten, daß der Siedepunkt von Stoffen in Mischungen oft verändert werden kann und evtl. erst nach mehrmaligem Fraktionieren richtig beobachtet wird.

Die Flüssigkeit prüft man einmal auf Elemente, weiter darauf, ob sie mit Wasser mischbar resp. in Wasser leicht löslich (L. F. II), schwer oder praktisch unlöslich (L. F. I) ist. Man beachte ferner, ob beim Durchschütteln mit der gleichen Menge Wasser eine Erwärmung erfolgt: Substanzen, die durch Wasser zersetzt werden (L. F. V).

Bei der Hauptanalyse wird in der gleichen Weise verfahren: die unter 140° siedenden Anteile werden gewogen, die über 140° siedenden zu den schwerflüchtigen zurückgegeben.

Liegt ein Gemisch von leichtflüchtigen Substanzen vor, so kann es in manchen Fällen gelingen, durch fraktionierende Destillation dasselbe in seine Bestandteile zu zerlegen. Eine genaue Trennung durch mehrmalige fraktionierte Destillation ist nur in der Haupt-

analyse durchzuführen, da sie bei kleinen Substanzmengen wie in der Voranalyse oft nicht zur Zufriedenheit durchführbar ist. Jede der Substanzen wird dann abgesondert nochmals untersucht.

Trennung der leichtflüchtigen Verbindungen in die Hauptgruppen L. F. I und L. F. II.

In der Voranalyse prüfe man, ob neben wasserunlöslichen auch wasserlösliche resp. mit Wasser in jedem Verhältnis vermischbare Substanzen vorliegen. Dazu schüttele man in einem engen Reagenzrohr ca. 2 ccm mit der gleichen Menge Wasser und sehe, ob sich das Volumen des wasserunlöslichen Anteils stark vermindert. Dabei beachte man, daß eine ganze Reihe Flüssigkeiten der Gruppe I, Äther, Ester, Acetale, Paraldehyd, hauptsächlich die höheren Alkohole und Ketone in Wasser ziemlich beträchtlich löslich sind.

Ferner ist zu beachten, daß die Löslichkeit eines in Wasser schwer löslichen Stoffes, wie die von Äther und Ester, durch einen anderen Stoff, z. B. Alkohol, Aceton, erhöht werden kann.

In der Hauptanalyse kann man dann, um vollständige Trennung zu erreichen, mit konz. Kochsalzlösung ausschütteln. Der wasserunlösliche Teil (L. F. I) wird nach dem Trocknen gewogen und destilliert.

Die wässrige Lösung wird sofort nach L. F. II untersucht.

Liegen Säuren und Basen neben in Wasser schwerlöslichen Anteilen vor, so läßt sich deren Abtrennung durch Schütteln mit Sodalösung oder Salzsäure noch leichter als durch Wasser erreichen.

Trennungen der Gruppe L. F. V von Verbindungen der Gruppe L. F. I.

Um die Anwesenheit von Verbindungen der Gruppe L. F. V (Säurechloride, Säureanhydride) zu erkennen, prüft man, ob bei Zusatz von Wasser Zersetzung unter Erwärmung eintritt. Weiter erfolgt mit Anilin heftige Umsetzung. Die Verbindungen dieser Gruppe können natürlich nicht mit wasserlöslichen Verbindungen (Alkoholen, Säuren usw.) vermischt sein, sondern nur mit indifferenten Bestandteilen der Gruppe L. F. I. Die Trennung ist in den meisten Fällen, sollte sie nicht durch Destillation gelingen, dadurch leicht möglich, daß man die Verbindungen L. F. V durch Wasser zersetzt und so in solche überführt, die in Wasser leicht löslich sind und dann abgetrennt werden können. Evtl. kann man auch durch Zusatz von Anilin charakteristische Reaktionsprodukte herstellen, die einen hohen Schmelzpunkt haben, schwer löslich und schwer flüchtig sind.

L. F. I. In Äther lösliche, in Wasser schwerlösliche Verbindungen.

A. Säuren. Carbonsäuren sind hier nicht vorhanden. S-haltig: Merkaptane, schwache Säuren, in Natronlauge löslich. Zur Charakterisierung p-Nitrobenzoylderivate nach der Schotten-Baumannschen Reaktion.

B. Phenole sind hier nicht vorhanden.

C. Basen sind hier nicht vorhanden.

Alle leichtflüchtigen Säuren und Basen sind wasserlöslich; Phenole sind alle schwerflüchtig.

D. Neutralstoffe. Ester, höhere Ketone, Äther, höhere Alkohole, Kohlenwasserstoffe usw.

Die Substanz wird auf Einheitlichkeit geprüft (vgl. S. 43). Dies ist häufig nicht mit Sicherheit durch kleine Proben feststellbar. In diesem Fall und bei Vorliegen von mehreren Stoffen führe man den Analysengang, Tabelle 2, durch.

D. Neutralstoffe.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff, evtl. Sauerstoff.

1. Aliphatische Ester. Die Substanz wird durch Erhitzen mit Kalilauge verseift und wasserlöslich. Dabei darf die Verseifung wegen des Nachweises der Alkohole nicht in alkoholischer Lösung vorgenommen werden; es wird mit ca. der fünffachen Menge 20proz. wässriger Kalilauge (alkoholfrei, also nicht „Alkohol depuratum“) $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nachdem völlige Lösung eingetreten ist (evtl. nach Zusatz von Wasser), werden einige Kubikzentimeter der alkalischen Lösung abdestilliert und so die niederen Alkohole übergetrieben. Höhere Alkohole (in Wasser schwer löslich) lassen sich aus der alkalischen Lösung durch Ausäthern gewinnen. Zur Identifizierung werden dieselben mit p-Nitrobenzoylchlorid (L. F. II S. 64) charakterisiert.

Zum Nachweis der Säuren wird nach Entfernung des Alkohols die wässrige Lösung mit 2n-Schwefelsäure angesäuert und im Extraktionsapparat von KUTSCHER-STEUDEL¹ extrahiert. Durch vorsichtiges Abdestillieren des Äthers können die Säuren oder nach S. 62 ihre Natronsalze gewonnen werden, die man nachher entsprechend L. F. II S. 63 charakterisiert.

¹ Vgl. KUTSCHER-STEUDEL: Hoppe-Seylers Z. **25**, 20 (1898). — Ferner HANS MEYER, 4. Aufl., S. 68.

2. Aliphatische Acetale und Paraldehyd, höhermolekulare Ketone (von C_4 — C_6). Erstere werden durch verdünnte Kalilauge langsam angegriffen, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure sehr leicht gespalten und in wasserlösliche Produkte verwandelt. Methylal und Acetal werden durch Erwärmen mit wässriger Lösung von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat rasch, Paraldehyd langsamer in die entsprechenden Nitrophenylhydrazone übergeführt. Nachweis von Alkohol durch Abdestillieren nach dem Ausfällen der Aldehyde und Charakterisierung nach L. F. II S. 64.

Ketone¹ werden durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert; Charakterisierung als Nitrophenylhydrazone, Semicarbazone, Benzalverbindungen².

Hierher gehören auch aliphatische α -Diketone: Geruch; Farbe; sehr reaktionsfähig.

3. Aliphatische Äther. Die Flüssigkeit wird von verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen, in konz. Salzsäure dagegen gelöst (Oxoniumsalze³) und bei Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden (Unterschied von Kohlenwasserstoffen); reagiert mit Natrium nach dem Trocknen mit Chlorcalcium nicht (Unterschied von Alkoholen). Die Identifizierung durch Überführen in feste Derivate ist schwierig, Charakterisierung durch Refraktion nach dem Trocknen mit Natrium.

4. Höhermolekulare aliphatische Alkohole. Isobutyl-, Amylalkohol. Charakteristisch: Geruch; reagieren nicht mit verdünnten Alkalien und Säuren (Unterschied von Estern und Acetalen), dagegen wirkt metallisches Natrium nach gutem Trocknen mit Glaubersalz bei primären Alkoholen stürmisch ein (Unterschied von Äthern und Kohlenwasserstoffen), bei sekundären dagegen langsamer und bei tertiären schwach, so daß die Probe bei den beiden letzteren unsicher ist.

Zur Charakterisierung primärer und sekundärer Alkohole werden entweder die p-Nitrobenzoate⁴ (S. 64) oder Dinitrobenzoate⁵ (zum Teil nicht bekannt) oder nach sorgfältigem Trocknen Urethane mittels Phenylisocyanat oder α -Naphthylisocyanat hergestellt; weiter evtl. Oxydation zu Säuren mit Kaliumbichromat.

¹ Über den Einfluß von Substituenten auf die Bildung von Bisulfit-additionsprodukten vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO: Liebigs Ann. **341**, 163 (1905).

² Z. B. Dibenzal-adipinketon. VORLÄNDER: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1836 (1896); **30**, 2261 (1897).

³ Höhere Äther, z. B. Amyläther, lösen sich nicht in konz. Salzsäure.

⁴ Vgl. Tabellen von KEMPF-KÜTTER, ferner BEILSTEIN Bd. IX. (4. Aufl.)

⁵ REICHSTEIN: Helvet. chim. Acta **9**, (1926) 799; ferner 803: Anthrachinon- β -carbonsäureester.

5. Kohlenwasserstoffe. Reagieren nicht mit verdünnten Säuren und Alkalien und metallischem Natrium.

α) Ungesättigte, aliphatische resp. hydroaromatische Kohlenwasserstoffe. Amylen, Isopren¹, Styrol², Cyclohexen reagieren sofort mit einer $\frac{1}{2}n$ -Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, ferner wird Kaliumpermanganat beim Schütteln sofort unter Braunsteinausscheidung entfärbt. Nachweis der Zahl der Doppelbindungen durch Titration mit Bromlösung von bekanntem Gehalt³:

16 g trockenes Brom (abgemessen in einer Brombürette = 5,1 ccm) werden in 200 ccm reinem Schwefelkohlenstoff gelöst. Eine abgewogene Menge Kohlenwasserstoff (ca. 1 g), die mit der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff versetzt ist, wird unter Kühlung mit dieser $\frac{1}{2}n$ -Bromlösung titriert, bis die Farbe einige Sekunden bestehen bleibt. Aus der Menge des aufgenommenen Broms kann man die Zahl der Doppelbindungen im Molekül feststellen, da sich auf das Molekulargewicht meist aus dem Siedepunkt schließen läßt.

Die Überführung in krystallisierte Derivate ist zum Teil schwierig (L.); evtl. Ozonisation resp. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

β) Gesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe. Beständig gegen Kaliumpermanganat, entfärben Brom in Schwefelkohlenstofflösung nicht. Gehen beim Schütteln und schwachen Erwärmen mit ca. 10proz. Oleum unter Bildung von Sulfosäuren in Lösung; reagieren weiter mit Mischsäure (Gemisch von 1 Teil konz. Salpetersäure, spez. Gewicht 1,49 = 68% und 1 Teil konz. Schwefelsäure).

Zur Identifizierung können die Kohlenwasserstoffe in krystallisierte Polynitroderivate oder in (meist flüssige) Mononitroprodukte übergeführt werden, die sich dann zu Aminen reduzieren lassen. Nachweis des primärenamins als Benzoylderivat (vgl. S. 63). Feststellung der Zahl und Stellung der Seitenketten durch Oxydation zu Carbonsäuren am besten bei längerem Kochen mit 5proz. Kaliumpermanganatlösung, ferner durch Chromsäure oder verd. Salpetersäure, Nachweis der 3 Xylole (L.).

γ) Paraffinkohlenwasserstoffe und Cycloparaffine (Cyclohexan). Reagieren nicht mit Kaliumpermanganat, konz. Schwefelsäure und Mischsäure.

¹ Wird beim langsamen Schütteln mit konz. Salzsäure verändert.

² Styrol wird sehr leicht polymerisiert.

³ Genauere Verfahren, die neben dem addierten Brom die Menge des substituierten zu bestimmen gestatten, siehe HANS MEYER, 4. Aufl., S. 1126.

Es liegt in der Regel ein Gemisch vor (Petroläther, Benzin)¹, Bestimmung des Siedepunktes, spez. Gewichtes und Refraktion. Unterscheidung der Cycloparaffine von Paraffinen (L.).

b) Enthält weiter Stickstoff.

Ester der salpetrigen Säure² und der Salpetersäure. Aliphatische Nitroverbindungen (Pyrrol). Neutrale Verbindungen. Bei Prüfung auf Stickstoff beachte man, daß sie (außer Pyrrol) beim Erhitzen mit Alkalimetall, besonders mit Kalium, detonieren können.

Unterscheiden und Prüfen durch Einwirken von Alkalien, wobei die Ester völlig verseift, die Nitrokörper verändert werden. Die Prüfung auf Alkohole entsprechend (L. F. II D., S. 64). Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Nitrokörpern mit salpetriger Säure (L.). Charakterisierung durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Nachweis der Amine mit p-Nitrobenzoylchlorid (L. F. II C, S. 63); Pyrrol, Fichtenspanreaktion, evtl. 2-Acetylpyrrol (L.).

c) Enthält weiter Halogen.

Man prüfe vor allem auf die Art des Halogens (Chlor, Brom, Jod) durch Erhitzen mit Natrium.

1. **Jodhaltig.** In Betracht kommen nur die Jodalkylverbindungen. Zur Charakterisierung von Methyl- und Äthyljodid Anlagerung³ an Dimethylanilin, evtl. an Trimethylamin, das viel teurer, aber reaktionsfähiger als Dimethylanilin ist. Bestimmung des Schmelzpunktes der Phenylammoniumjodide. Bei anderen Alkyljodiden: Darstellung von p-Nitrobenzoylderivaten durch Umsetzung mit p-nitrobenzoesaurem Silber bei Gegenwart von trockenem Äther.

2. **Chlor- und bromhaltig.** Man kocht kurze Zeit mit einer halogenfreien, ca. 5proz. Lösung von methylalkoholischer Natronlauge (am besten herzustellen durch Eintragen von Natrium in Methylalkohol und nachherigen Zusatz von etwas Wasser⁴), setzt verdünnte Salpetersäure zu und prüft mit Silbernitrat.

¹ Häufig stark verunreinigt mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen; vor allem das Krackbenzin.

² Die Ester der salpetrigen Säure werden hauptsächlich bei Anwesenheit von anorganischen Säuren leicht verseift.

³ Vgl. WILLSTÄTTER u. UTZINGER: Liebigs Ann. 382, 148 (1911).

⁴ Die Lösungen von Natriumhydroxyd in Methylalkohol halten sich besser als solche in Äthylalkohol; letztere färben sich beim Stehen durch Autoxydation dunkel, (Aldehydharz.)

α) Kein Halogen nachweisbar. Aromatische Halogenverbindungen, Chlorbenzol. Überführung in kristallisierte Polynitroverbindungen.

β) Halogen nachweisbar. Aliphatische Halogenverbindungen, eine große Reihe wichtiger Lösungsmittel, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid, Dichloräthylen, Trichloräthylen usw. und andere halogensubstituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe; ferner Epichlorhydrin. Man prüfe den Siedepunkt, Geruch. Zur genauen Identifizierung ist in der Regel nach dem Trocknen mit Chlorcalcium (nicht mit metallischem Natrium, wie in der Literatur angegeben, da Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff detonieren können)¹ das spezifische Gewicht und Refraktion zu bestimmen. Ungesättigte Halogenverbindungen, wie Trichloräthylen, Perchloräthylen, lassen sich nicht wie Kohlenwasserstoffe mit Bromlösung charakterisieren, da hier die Doppelbindungen gegen diese Reagenzien reaktionsträg sind². Die Überführung in feste Derivate gelingt meist nicht leicht. Aus Alkylbromiden lassen sich durch Erhitzen mit p-nitrobenzoesaurem Silber im Bombenrohr auf 120 bis 150° kristallisierte Ester gewinnen.

In diese Gruppe gehören Chlorameisensäureester³ (Chlorkohlensäureester) und Chloressigsäuremethylester (Geruch), die leicht durch Herstellung fester Derivate (Phenylurethan; Chloracetamid) identifiziert werden können.

d) Enthält weiter Chlor- und Stickstoff.

Chlorpikrin, Geruch.

e) Enthält weiter Schwefel.

Man prüfe vor allem den Geruch.

1. **Schlecht riechend.** Sulfide. Charakterisieren des Methylsulfids durch Anlagerung von Methyljodid als quaternäres Sulfoniumsalz; Oxydation zu Sulfonen.

2. **Nicht unangenehm riechend.** Schwefelkohlenstoff und Thiophen. Unreine Produkte können auch unangenehm riechen. Zur Identifizierung Überführen von Schwefelkohlenstoff in Xanthogenat oder Diphenylthioharnstoff, Thiophen in Quecksilberdoppelsalze.

¹ Vgl. H. STAUDINGER: Über Explosionen mit Alkalimetallen. Z. Elektrochem. 1925, 549.

² Dagegen werden diese Halogenverbindungen leicht autoxydiert; vgl. BAUER: J. prakt. Chem. (2) 72, 208.

³ Chlorkohlensäureester wird, obwohl er ein Säurechlorid ist, durch Wasser nur sehr langsam zersetzt, so daß er in dieser Gruppe und nicht in L. F. V aufgefunden werden kann.

f) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff.

Senföle (Rhodanester). Charakterisierung durch Überführung in Thioharnstoffderivate.

Trennung in Wasser schwer löslicher Verbindungen. L. F. I.

1. Allgemeiner Trennungsgang vgl. Tabelle 2, L. F. I, S. 131.

2. Höhere Alkohole (Nachweis neben anderen Neutralstoffen S. 56) lassen sich von Estern, Äthern, Kohlenwasserstoffen usw. durch 3—4stündiges Kochen bzw. Erhitzen auf 130° mit einem Überschuß von Phthalsäureanhydrid bei Zugabe von ein wenig Cyankali als Katalysator in saure Phthalate¹ überführen. (Dabei tritt zuweilen geringe Umesterung bei Gegenwart von anderen Estern ein.) Zur Trennung von den sauren Phthalsäureestern und Phthalsäureanhydrid werden die übrigen leichtflüchtigen Stoffe direkt evtl. im Vakuum, abdestilliert und weiter untersucht. Zur Gewinnung des Alkohols werden die sauren Phthalsäureester mit 20proz. Natronlauge 1—2 Stunden gekocht und die Alkohole abdestilliert bzw. ausgeäthert.

3. Gemische von Estern mit Äthern resp. Kohlenwasserstoffen lassen sich leicht trennen, da nur erstere durch Alkalien verseift und in wasserlösliche Produkte verwandelt werden. Man kocht also, wie bei der Verseifung der Ester angegeben, 1 bis 2 Stunden (manchmal ist längeres Erhitzen notwendig) lebhaft mit 20—25proz. Kalilauge und beobachtet, ob das Volumen der in Wasser nicht löslichen Schicht dabei abnimmt, also ob Ester einem Äther oder Kohlenwasserstoff beigemischt sind. Die alkalische Lösung wird abgetrennt, durch mehrmaliges Schütteln des Äthers resp. Kohlenwasserstoffes mit wenig Wasser werden niedere Alkohole vollständig entzogen und die wässrig-alkalische Lösung auf Alkohol und Säure nach L. F. II geprüft, ebenso der wasserunlösliche Teil nach L. F. I D 3 oder 5. Über Abscheidung der höheren Alkohole s. Abs. 2.

Bei Gegenwart von aliphatischen Halogenverbindungen ist die Verseifung der Ester mit konz. Salzsäure vorzunehmen.

4. Die Ketone dieser Gruppe lassen sich mit konz. Natriumbisulfidlösung der ätherischen Lösung der übrigen Neutralteile entziehen. Man kann weiter die Semicarbazone oder p-Nitrophenylhydrazone herstellen und die übrigen leicht flüchtigen Anteile im Vakuum abdestillieren (vgl. S. 66).

¹ Nimmt man 3-Nitrophthalsäureanhydrid, so kann man die entstehenden Phthalate auch zur Identifizierung der Alkohole benutzen. Vgl. NICOLET u. SACHS: J. amer. chem. Soc. **47**, 2348 (1925).

5. Äther und Kohlenwasserstoffe lassen sich in der Regel durch Behandeln mit konz. Salzsäure, in der Äthyläther leicht löslich ist, trennen. Man schüttle mehrmals unter Kühlung mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure aus; dabei ist, hauptsächlich anfangs, die Salzsäure vorsichtig zuzugeben, damit nicht infolge Erwärmung Verluste eintreten. Die salzsaure Lösung wird sofort nach dem Abtrennen in einem Fraktionierkolben tropfenweise mit Natronlauge versetzt, so der Äther ausgeschieden und sofort übergetrieben. Höhere Äther sind mit 50proz. Jodwasserstoffsäure zu verseifen.

6. Für die Trennung der Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffen und Äthern kann kein allgemeines Verfahren angegeben werden. Die aliphatischen Halogenverbindungen lassen sich häufig durch Behandeln mit alkoholischem Natron verseifen und so entfernen; dann können die Kohlenwasserstoffe und Äther charakterisiert werden. Dabei entzieht sich oft die Halogenverbindung dem genaueren Nachweis. In manchen Fällen gelingt es, eine Trennung herbeizuführen; z. B. können in Gemischen von Jodalkylderivaten mit Kohlenwasserstoffen resp. Äthern erstere mit Dimethylanilin resp. Trimethylamin in das quaternäre Ammoniumsalz übergeführt werden. Weiter kommt die Umsetzung mit p-nitrobenzoesaurem Silber in Betracht (S. 58, 59).

7. Sonstige Trennungen. Es können natürlich noch eine ganze Reihe anderer Möglichkeiten von Mischungen vorliegen, auf die nicht genauer eingegangen werden soll.

Oft kann die Trennung der Mischung von Kohlenwasserstoffen mit Äthern resp. Estern, Acetalen, höheren Alkoholen resp. Halogenverbindungen auch so durchgeführt werden, daß die in Wasser etwas löslichen Bestandteile durch häufiges Ausschütteln mit Wasser von den wasserunlöslicheren Flüssigkeiten getrennt werden. Durch Erhitzen der sehr verdünnten wässerigen Lösungen ist der Ester usw. wieder auszutreiben oder durch Extraktion mit wenig Äther zu gewinnen.

Wichtig ist vor allem die Untersuchung von Benzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Verunreinigungen, ferner von Petroläther (Benzin) auf ungesättigte Bestandteile (Prüfen mit Kaliumpermanganat und Brom), weiter auf aromatische Bestandteile (Prüfen durch Schütteln mit Nitriersäure nach Entfernen der ungesättigten Bestandteile¹), schließlich von Tetrachlorkohlenstoff auf Schwefelkohlenstoff (mittels der Xanthogenatmethode).

(Trennung von aromatischen und aliphatischen bzw. hydroaromatischen Verbindungen S. 57.)

¹ Vgl. LUNGE-BERL 3, 493. — Ferner HOLDE: Untersuchung der Kohlenwasserstofföle u. Fette 1918, 183. — ENGLER-HÖFER: Das Erdöl 4.

L. F. II. In Äther und Wasser leichtlösliche Verbindungen.

A. Säuren. Niedere Fettsäuren.

B. Phenole sind hier nicht anwesend, da sie über 140° siedend.

C. Basen. Pyridin, aliphatische Amine.

D. Neutralstoffe. Aldehyde, niedere Ketone, Alkohole, Nitrile.

In dieser Gruppe ist leicht festzustellen, welche Untergruppen vorhanden sind: bei Säuren und Basen durch Reaktion gegen Lackmus, bei letzteren auch in wässriger Lösung stets durch den Geruch, bei Aldehyden und Ketonen durch p-Nitrophenylhydrazin (S. 64), bei Alkoholen mit p-Nitrobenzoylchlorid (S. 64), wenn Aldehyde abwesend.

A. Säuren.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die wässrige Lösung reagiert sauer: Niedere Fettsäuren.

Man erhält sie aus ihrer alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure durch Extraktion mit Äther im Apparat von Kutscher-Steudel und vorsichtiges Abdampfen des Äthers nach dem Trocknen mit Glaubersalz.

Um Verluste zu vermeiden, kann man auch, besonders in der Hauptanalyse, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge bis zur Neutralisation (Zusatz von Phenolphthalein) versetzen, dann Äther und Wasser wegtreiben und die zurückbleibende Salzmasse identifizieren. (S. unten.)

Zur Charakterisierung der Säuren eignen sich die Anilide und p-Toluidide¹, die man durch einstündiges Erhitzen der freien Säuren mit etwas mehr als der berechneten Menge der Basen im Ölbad auf 120° erhält. Am leichtesten reagiert Ameisensäure², am schwersten Propionsäure; letztere und die Essigsäure können auch über die Säurechloride in die Anilide übergeführt werden.

Zur Darstellung derselben wird die Säure³ (evtl. unter Zugabe von ca. 5 Teilen Petroläther) mit der gleichen Menge Thionylchlorid⁴ 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann sofort nach

¹ p-Toluidide krystallisieren meist besser als die Anilide.

² Formanilid ist häufig schwer krystallisiert zu erhalten.

³ Ameisensäure wird dabei zersetzt.

⁴ Die Verwendung von Thionylchlorid zur Darstellung von Säurechloriden ist bequemer als die von Phosphorchloriden; vgl. HANS MEYER: Mh. Chem. **22**, 415 (1901).

Verdünnen mit Äther¹ unter Kühlung, ohne das überschüssige Thionylchlorid zu entfernen, eine ätherische Lösung der Base im Überschuß zugeben. Dabei scheidet sich ein dicker Niederschlag von salzsaurem Anilin und Anilinderivaten der schwefligen Säure ab. Durch Schütteln mit Wasser und 2n-Salzsäure werden dieselben gelöst resp. zersetzt. In der Äther- resp. Petrolätherlösung bleibt das Anilid resp. Toluidid, das durch Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen und in heißem Wasser umkrystallisiert wird.

Sind die Säuren in Salze übergeführt, so setzt man vorsichtig unter Kühlung trocknen Äther und Thionylchlorid zu und versetzt alsbald wie oben mit Anilin.

Ameisensäure kann weiter durch das Bleisalz charakterisiert werden. Die Zersetzung des Silbersalzes wie des Quecksilbersalzes erfolgt nur glatt in neutraler Lösung und kann durch Anwesenheit von Salzen behindert werden; diese vielfach angegebenen Reaktionen sind also nicht scharf. Bestimmung der Ameisensäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

b) Enthält weiter Schwefel.

Thiosäuren, z. B. Thioessigsäure. Geruch.

Halogen- und stickstoffhaltige Säuren kommen im leicht flüchtigen Teil nicht vor.

B. Phenole.

Kommen hier nicht vor.

C. Basen.

Enthält Stickstoff.

Zur Untersuchung der Basen kann meistens direkt die wässrige Lösung der Chlorhydrate dienen. Zur Gewinnung der freien Basen wird mit konz. Kalilauge versetzt und destilliert oder bei höher siedenden Basen ausgeäthert.

1. Die wässrige Lösung reagiert neutral: Pyridin und Homologe. Zur Charakterisierung von Pyridinbasen eignen sich die Pikrate und andere Salze.

2. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch: Aliphatische Amine und Piperidin. Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen mit salpetriger Säure, ferner mit Benzolsulfochlorid oder p-Toluolsulfochlorid (S. 88). Identifizierung von primären und sekundären Aminen durch Schütteln der wässrigen

¹ Alkoholfrei und mit Chlorcalcium getrocknet.

Lösung mit p-Nitrobenzoylchlorid unter Zusatz von Äther und Natronlauge, nach der Schotten-Baumannschen Reaktion als p-Nitrobenzamidderivate, tertiäre Amine als Pikrate oder als Pikronate (vgl. S. F. I C).

D. Neutralstoffe.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

1. **Niedere aliphatische Aldehyde und Ketone.** Unterscheidung mit ammoniakalischer Silberlösung. Identifizierung in wässriger Lösung und fast quantitative Abscheidung mit p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat (in Wasser gelöst und filtriert). Aldehyde geben sofort eine Fällung, Ketone nach kurzem Erwärmen. Die p-Nitrophenylhydrazone sind beständig, gut umzukristallisieren und haben einen charakteristischen Schmelzpunkt¹. Die Phenylhydrazone eignen sich nicht zum Nachweis von einfachen aliphatischen Aldehyden und Ketonen, da sie schlecht kristallisieren; die Semicarbazone und Oxime sind meist zu leicht löslich.

2. **Niedere aliphatische Alkohole.** Bei Abwesenheit von Aldehyden und Ketonen prüft man die wässrige Lösung mit Kaliumpermanganat und Bromwasser, ob in der Kälte momentan Brauneinsteinausscheidungen resp. Entfärbung eintritt. Unterscheidung der ungesättigten Alkohole (Allylalkohol) von gesättigten. Letztere² reagieren beim Stehen, hauptsächlich beim Erwärmen ebenfalls.

Zum Charakterisieren der Alkohole in wässriger Lösung eignet sich m- oder p-Nitrobenzoylchlorid³, besonders letzteres⁴, ferner 1,3,5-Dinitrobenzoylchlorid⁵. Man löst ca. $\frac{1}{10}$ ccm des Alkohols in 5—10 ccm Wasser, gibt $\frac{1}{2}$ g p-Nitrobenzoylchlorid zu und ca. 2—3 ccm alkoholfreien Äther, und schüttelt unter Zusatz von Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (Phenolphthaleinzusatz) ca. 2—3 Minuten heftig durch; darauf läßt man den wässrigen Anteil ab. Bei ungenügenden Mengen von Alkohol erhält man häufig eine weiße Fällung von p-Nitrobenzoesäureanhydrid, das in Äther schwer löslich ist (Sp. 194°). Beim Abdunsten des Äthers erhält man den p-Nitrobenzoesäureester in gut ausgebildeten Krystallen, der meist annähernd rein ist und zur Reini-

¹ Vgl. BAMBERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1804 (1899). Vgl. die Zusammenstellung der Schmelzpunkte in den Kempf-Kutterschen Tabellen.

² Sekundäre Alkohole reagieren heftig mit reinem Brom.

³ Vgl. BUCHNER u. MEISENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 624 (1905).

⁴ Da seine Derivate höher schmelzen.

⁵ Vgl. REICHSTEIN: Helvet. chim. Acta **9**, 799 (1926); s. ferner den Umsatz der Alkohole mit Anthrachinon- β -carbonsäurechlorid: Ebenda **9**, 803 (1926).

gung aus Petroläther umkrystallisiert werden kann. Das Verfahren eignet sich zur sicheren Identifizierung kleinerer Mengen von Methyl- und Äthylalkohol, ergibt jedoch schlechte Ausbeuten, besonders bei höheren Alkoholen.

Eine allgemeine, auch für schwer flüchtige Alkohole¹ anwendbare Methode, die mit fast quantitativer Ausbeute verläuft, ist folgende. Man erhitzt eine kleine Probe des Alkohols am Rückflußkühler mit p-Nitrobenzoylchlorid eine halbe Stunde nicht höher als 140°, nimmt in alkoholfreiem Äther auf und schüttelt zur Entfernung des überschüssigen Säurechlorids mit sehr verdünntem Ammoniak durch (Ausscheidung: Säureamid). Nach Verdampfen des Äthers kocht man erschöpfend (prüfen!) mit Petroläther aus, wobei p-Nitrobenzamid zurückbleibt. Den Petroläther kann man meistens vollständig abdampfen und erhält so annähernd quantitativ den reinen Ester.

Es ist nicht notwendig, den Alkohol vorher zu trocknen. Niedere Alkohole kann man einfach aus ihrer wässrigen Lösung durch Sättigen mit Pottasche aussalzen und von einer kleinen Probe ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm) des abgeschiedenen, noch wasserhaltigen Alkohols nach obigem Verfahren die Menge reinen Alkohols bestimmen (vgl. ferner die Bestimmung neben anderen Stoffen. S. 66).

Zur bloßen Identifizierung leichtflüchtiger Alkohole nimmt man nur eine kleine Menge Säurechlorid, kocht einige Minuten, verdampft den überschüssigen Alkohol, löst in Äther und verfährt weiter wie oben.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Niedere aliphatische Nitrile. Identifizierung durch Verseifen mit 18proz. Salzsäure oder 20proz. Kalilauge; Nachweis von Ammoniak (S. 118), Prüfung auf die Säure (S. 62).

Trennung verschiedener wasserlöslicher Verbindungen. L. F. II.

1. Allgemeiner Trennungsgang vgl. Tab. 3, L. F. II, S. 132.
2. Säuren, Basen und neutrale Teile lassen sich in einfacher Weise dadurch trennen, daß man Säuren und Basen durch Zusatz von verdünnter Natronlauge (Prüfung mit Phenolphthalein) resp. Salzsäure, evtl. Schwefelsäure (Prüfung mit Tropäolin) in Salze überführt und den nicht salzartig gebundenen Anteil abdestilliert. Liegen höhersiedende Bestandteile vom Siedepunkt ca. 100—140° vor, so kann der nicht salzartig gebundene Anteil durch Extraktion mit wenig Äther gewonnen werden.

¹ Die p-Nitrobenzoesäureester einiger höherer, aliphatischer Alkohole sind flüssig, z. B. Amylalkohol.

3. Erwärmt man ein Gemisch von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen mit einem Überschuß von p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat, so lassen sich die letzteren von den Hydrazone durch Abdestillieren (im Vakuum) trennen.

Bei Abwesenheit von Aldehyden kann man auch das Gemisch mit einem Überschuß von p-Nitrobenzoylchlorid kochen (S. 65) und die Ketone abdestillieren. (Bestimmung der ungefähren Gewichtsmenge von Methyl- und Äthylalkohol neben Aceton.) Phthal-estermethode s. S. 60.

4. Aldehyde können von Ketonen durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure getrennt werden; sie unterscheiden sich weiter durch ihre verschiedene Reaktionsfähigkeit mit p-Nitrophenylhydrazin.

Der Nachweis von Aldehyden neben Ketonen, ferner von Formaldehyd neben Acetaldehyd gelingt gut mittels der Vorländer-schen Dimethyldihydroresorcinreaktion¹.

5. Sind mehrere Säuren vorhanden, so ist der Nachweis von Ameisensäure neben Essigsäure leicht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat durchzuführen; dagegen ist Essigsäure von Propionsäure und letztere von den höheren Fettsäuren schwer durch chemische Reaktionen zu trennen.

Über den Nachweis mehrerer Alkohole nebeneinander, speziell denjenigen von Methylalkohol neben Äthylalkohol siehe (L.).

6. Trennung mehrerer Basen (primäre, sekundäre und tertiäre), vgl. Trennungen von aromatischen Basen mit Benzol- resp. p-Toluolsulfochlorid (S. 88), weiter die Oxalestermethode².

Vertreter der Gruppen

L. F. III. In Äther unlösliche, in Wasser lösliche Verbindungen

und

L. F. IV. In Äther und Wasser unlösliche Verbindungen

kommen als leichtflüchtige Verbindungen nicht vor, da diese alle in Äther löslich sind.

¹ Vgl. HANS MEYER, 4. Aufl., S. 839.

² Vgl. A. W. HOFMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 776 (1870).

L. F. V. Durch Wasser zersetzliche Verbindungen.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Essigsäureanhydrid. Überführung in Acetanilid.

b) Enthält weiter Halogen.

Aliphatische Säurehaloide sind am Geruch zu erkennen und leicht nachweisbar als Anilide und Toluidide durch Zugabe von Base nach Verdünnen mit trockenem Äther oder Benzol (Niederschlag: salzsaures Anilin, das durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure gelöst wird).

c) Enthält weiter Stickstoff.

Isocyanate. Überführen in Harnstoffderivate.

Trennungen in der Gruppe L. F. V.

Durch fraktionierte Destillation können Gemische getrennt werden, z. B. von Säurechloriden und Anhydriden oder auch durch Überführung in Derivate, z. B. in Säuren.

S. F. Schwerflüchtige Verbindungen.

Nach Abtrennung der leichtflüchtigen Anteile wird das zurückbleibende Gemisch in der Hauptanalyse gewogen. Verbleiben bei der Fraktionierung der ersteren noch über 140° siedende Anteile zurück, so werden sie, falls nicht größere Mengen einer einheitlich siedenden Flüssigkeit vorhanden sind, in das Gemisch der schwerflüchtigen Anteile zurückgegeben.

Über die weitere Verarbeitung dieser schwerflüchtigen Anteile — evtl. ein Gemisch von festen Körpern oder festen und flüssigen Verbindungen oder nur von Flüssigkeiten — entscheidet eine sorgfältige Prüfung auf Löslichkeit.

Prüfung auf Löslichkeit (vgl. Vorprüfung S. 51).

Man untersucht mit kleinen Mengen, ob die Substanz ätherlöslich oder wasserlöslich ist, hauptsächlich aber achtet man genau darauf, ob äther- und wasserlösliche Anteile (S. F. II) darin enthalten sind, da diese sonst leicht im weiteren Analysengang verlorengehen.

1. Es liegen nur jeweils Substanzen einer Hauptgruppe vor.

S. F. I. Die Substanz ist in Äther leicht, in Wasser nicht oder schwer löslich.

Säuren, Phenole, Basen, Äther, Ester, Nitrokörper, Halogenverbindungen usw.

(Wichtigste Gruppe bei der Analyse einfacher organischer Verbindungen.)

Man nimmt die Substanz in ungefähr der 10—15fachen Menge Äther auf; sind Verbindungen vorhanden, die sich nur in sehr viel Äther lösen, so vermeidet man es mit allzu großen Mengen Lösungsmittel zu arbeiten; man filtriert vielmehr den schwerlöslichen Bestandteil ab und bearbeitet ihn weiter nach S. F. IV. Nur in Ausnahmefällen wird man die 20—30fache Menge Äther als Lösungsmittel verwenden. Dann wird die ätherische Lösung nach Tabelle 4 in Säuren, Phenole, Basen und neutrale Bestandteile getrennt.

S. F. II. Die Substanz ist in Äther und Wasser leicht löslich.

Höhere Fettsäuren, Dicarbonsäuren, Oxysäuren, mehrwertige Phenole, ferner Amine usw.

Zur Voranalyse wird in der Regel in der 5—10fachen Menge Wasser aufgenommen, zur Hauptanalyse kann sofort nach S. 105 untersucht werden.

S. F. III. Die Substanz ist in Wasser leicht, in Äther schwer oder nicht löslich.

Oxy-, Amino-, Sulfosäuren, Oxy- und Polyamine. Polyhydroxylverbindungen.

Zur Voranalyse kann auch hier in der 5—10fachen Menge Wasser gelöst werden, beim Vorliegen von schwerlöslichen Körpern auch in größeren Mengen Wasser (20—30fach), evtl. unter schwachem Erwärmen. Zur Hauptanalyse kann wieder das feste Substanzgemisch geprüft werden (S. 110).

S. F. IV. Die Substanz ist in Äther und Wasser schwer oder nicht löslich.

Höhermolekulare Substanzen der Gruppen I, II, III, endlich Salze.

Man untersuche nach S. 122.

S. F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen.

Säurehaloide und andere empfindliche Halogenverbindungen, Isocyanate usw.

Man prüft die schwerflüchtigen Teile, ob beim Schütteln oder schwachen Erwärmen mit ungefähr der gleichen Menge Wasser Zersetzung eintritt¹. Mit Anilin erfolgt lebhaftere Reaktion. Hierher gehören auch die Substanzen, die durch das Trennungungsverfahren, also durch die Behandlung mit Säuren und Alkalien, zerstört werden können: eine Reihe Ester, Lactone, Chinone, Schiffische Basen, Oxime usw. Weitere Untersuchung S. 128.

2. Es liegen Substanzen aus verschiedenen Hauptgruppen vor.

Trennung der Gruppe S.F. = Schwerflüchtige Verbindungen in die Hauptgruppen.

Gemische von Substanzen der verschiedenen Gruppen sind wie folgt zu behandeln (vgl. Tab. I):

A. Trennung von Gemischen der Gruppe I, III und IV.

Man extrahiert zuerst mit ca. 10—15 Teilen Äther und entfernt so die Substanzen der Gruppe I. Der mit möglichst wenig Äther gut ausgewaschene Rückstand wird mit ca. 10—15 Teilen Wasser evtl. unter schwachem Erwärmen behandelt und so die Substanzen der Gruppe III gelöst. Im Rückstand, der wieder ausgewaschen wird, bleiben die Substanzen der Gruppe IV. Dabei ist eine scharfe Grenze zwischen den ätherlöslichen und ätherunlöslichen, ebenso den wasserlöslichen und wasserunlöslichen Substanzen nicht vorhanden; die Voranalyse muß entscheiden, ob es zweckmäßig ist, durch Zugabe von viel Lösungsmittel das Gemisch in Lösung zu bringen — also in Gruppe I oder III zu behandeln — oder mit wenig Lösungsmittel nur die ganz leichtlöslichen Substanzen herauszunehmen und die schwerlöslichen in Gruppe IV zu untersuchen. Dabei ist natürlich zu beachten, daß dann geringe Mengen solcher Substanzen in Gruppe I resp. III enthalten sein können.

B. Trennung von Gemischen der Gruppe I und II.

Besonderer Sorgfalt bedarf die Trennung der Substanzen der Gruppe I und II.

¹ Höhermolekulare Säurechloride, z. B. Benzoylchlorid, reagieren nur langsam mit Wasser.

Man behandelt zuerst mit ca. 5—10 Teilen Wasser und filtriert die in Wasser unlöslichen Substanzen ab, falls diese fest sind, und wäscht mit Wasser nach. In Wasser nichtlösliche Flüssigkeiten der Gruppe S. F. I werden in Äther unter leichtem Umschütteln aufgenommen; dabei geht ein Teil der Substanzen der Gruppe II in die Ätherlösung und wird durch öfteres Ausschütteln mit wenig Wasser entfernt. In manchen Fällen kann zum Lösen der in Wasser unlöslichen Anteile tiefsiedender Petroläther oder Benzol verwendet werden. Diese besitzen für die wasserlöslichen Stoffe der Gruppe II in der Regel ein geringeres Lösungsvermögen als Äther; die Trennung der Gruppen I und II ist so vollständiger. Bei Anwendung von Petroläther¹ ist zu beachten, daß sich darin auch sehr viele typisch organische Substanzen nur wenig lösen. Gebraucht man Benzol als Lösungsmittel, so ist die Trennung von relativ flüchtigen Verbindungen hauptsächlich bei Anwendung größerer Mengen erschwert.

C. Trennung von Gemischen der Gruppe I, II, III und IV.

Liegen endlich Substanzen der Gruppe I, II, III und IV vor, so extrahiert man die der Gruppe I und II zuerst mit Äther, dann wird, um die Hauptmengen der Substanzen II zu entfernen, die ätherische Lösung einige Male mit 10—15 cem. Wasser ausgewaschen, um so die in Wasser leichtlöslichen Teile, vor allem etwas zersetzliche Verbindungen (z. B. Malonsäuren) usw. zu entfernen. Um die Trennung der Gruppe I und II vollständig zu machen, kann dann der Äther abdestilliert und mit dem Rückstand nach Trennung B verfahren werden; darüber hat die Voranalyse zu entscheiden. Der ätherunlösliche Teil (III und IV) wird dann, wie oben angegeben, mit Wasser getrennt.

D. Trennung der Gruppe V von anderen Gruppen.

Die Substanzen der Gruppe V besitzen typisch organischen Charakter und sind deshalb in Äther löslich. Da Säuren, Phenole, Basen und Amine in der Regel neben wasserempfindlichen Körpern nicht vorliegen können, so kommt nur die Trennung von indifferenten Bestandteilen der Gruppe I und evtl. IV in Betracht. Die in Äther unlöslichen Substanzen (S. F. IV) sind natürlich leicht abzutrennen. Ein Gemisch von ätherlöslichen Stoffen kann dagegen häufig nur durch physikalische Methoden (Destillation, Krystallisation) zerlegt werden, in manchen Fällen auch nach Überführung der Stoffe der Gruppe S. F. V mit Wasser in Produkte (Säurehaloide in Säuren), die leicht abgetrennt werden können.

¹ Derselbe muß durch sorgfältiges Fraktionieren von höhersiedenden Bestandteilen befreit werden.

S. F. I. In Äther leicht-, in Wasser schwer- oder nichtlösliche Substanzen.

A. Säuren: Höhere Fettsäuren, aromatische Säuren, Nitrophenole usw.

B. Phenole, Enolverbindungen, Säureimmidderivate.

C. Basen: Hauptsächlich aromatische Basen.

D. Neutralstoffe: Aldehyde, Alkohole, schwachbasische Amine, Säureamide und -anilide, Ester, Nitroverbindungen, Ketone, Äther, Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen.

Die ätherische Lösung der Substanzen dieser Gruppe wird, wie unten angegeben, nacheinander mit Natriumbicarbonat, Sodalösung (S. 71), Natronlauge (S. 78), Salzsäure (S. 82) usw. ausgeschüttelt.

Bei den folgenden Operationen ist zu beachten, ob nicht beim Schütteln mit Natronlauge oder mit Salzsäure, also bei der Abtrennung der Gruppe B und C, eine Zersetzung von indifferenten Stoffen, z. B. eine Verseifung von leicht verseifbaren Estern eintritt; so wird Oxalester schon beim Schütteln mit Natronlauge verseift und in wasserlösliche Produkte verwandelt, die sich leicht der Beobachtung entziehen können.

Auf solche Verluste wird man meist nur bei quantitativem Aufarbeiten eines Analysengemisches aufmerksam werden.

Man suche dann in einer weiteren Analyse mit größeren Vorsichtsmaßregeln, evtl. unter Anwendung von verdünnten Reagenzien, die Trennung durchzuführen.

Die Trennung erfolgt nach Tabelle 4 und 5.

Gruppe A.

Säuren und Phenole mit stark saurem Charakter.

In der Voranalyse schüttelt man einen Teil der Ätherlösung mit konz. Natriumbicarbonatlösung, ferner eine weitere Probe mit ca. 10 ccm doppeltnormaler Sodalösung, säuert die wässrigeren Lösungen nach dem Abtrennen des Äthers mit doppeltnormaler Salzsäure an und sieht, ob Ausscheidung einer Säure eintritt; es wird dann mit Äther ausgeschüttelt, auch wenn keine Ausscheidung erfolgt ist. Der Äther wird auf dem Uhrglas abgedampft und der Rückstand untersucht. Läßt sich aus der Bicarbonatlösung keine Säure erhalten, dagegen aus der Sodalösung nur geringe Anteile, so prüfe man dieselben mit Eisenchlorid, ob ein Phenol vorliegt. In diesem Fall trennt man die sodalöslichen

Teile nicht besonders ab, sondern bearbeitet die Phenole in der Gruppe S. F. I B¹.

Beim Ausschütteln mit Soda achte man weiter darauf, ob Färbungen der alkalischen Lösungen auftreten. Salze der Polynitrophenole (hauptsächlich des o-Nitrophenols) sind tiefer farbig als die freien Phenole. Es kann aber auch durch Einwirken des Luftsauerstoffes (Autoxydation) Dunkelfärbung eintreten, z. B. bei Gegenwart von mehrwertigen Phenolen (Vanillin, Protocatechusäure, Gallussäure); dann wird man in der Hauptanalyse möglichst rasch arbeiten, hauptsächlich rasch ansäuern.

Weiter können sich schwerlösliche Natronsalze bei Gegenwart von Polynitrophenolen und höhermolekularen Fettsäuren² ausscheiden. Dabei treten häufig unangenehme Emulsionen auf; hauptsächlich bei Gegenwart von Fettsäuren, speziell von Ölsäuren. Man versuche dann mit doppeltnormaler Pottasche auszuschütteln. Sehr häufig scheiden sich die Kaliseifen als ölige Schicht zwischen der wässrigen und ätherischen Lösung ab und sind so leicht zu entfernen³.

Man kann weiter versuchen, schwerlösliche Salze nach Ablassen der Salzlösung durch öfteres Ausschütteln mit Wasser zu lösen, z. B. Salze der Nitrophenole. Bei Seifen treten dann häufig Emulsionen ein, die bei Zusatz einer Kochsalzlösung wieder verschwinden, da die Seife dann ausgesalzen wird. Emulsionen können in manchen Fällen durch einige Tropfen Alkohol zerstört werden. Oft aber müssen die schwerlöslichen Salze abfiltriert und gut mit Äther ausgewaschen werden; man zersetzt sie dann durch Zusatz von verdünnter Salzsäure; die in Freiheit gesetzte Säure wird in Äther aufgenommen und, wie unten angegeben, weiter untersucht.

Die Sodalösung wird schließlich mit 2n-Salzsäure⁴ angesäuert; man vermeide, zu große Säuremengen zuzugeben⁵. (Prüfung mit Tropäolinpapier.)

¹ Bei Anwesenheit von Säuren oder stark sauren Phenolen nimmt die Sodalösung keine Phenole der Gruppe B oder nur Spuren auf, weil sich durch Kohlensäure Bicarbonat bildet.

² Die Natriumsalze auch einiger anderen Säuren sind in Wasser schwer löslich, vor allem bei Gegenwart von Soda (z. B. Oxanilsäure).

³ Seifen lassen sich dadurch entfernen, daß man nach dem Schütteln mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung die kolloidlöslichen Alkalisalze in die unlöslichen Calciumsalze überführt, die abfiltriert werden können.

⁴ Schwefelsäure verwendet man in der organischen Analyse weniger als Salzsäure. Wenn bei Niederschlägen Spuren von Schwefelsäure beim Auswaschen nicht vollständig entfernt werden, so können diese nach dem Trocknen Zersetzung hervorrufen unter Färbung der Präparate; bei Salzsäure ist diese Gefahr weniger groß.

⁵ Ein gutes Gelingen der Analyse ist nur dann möglich, wenn man möglichst geringen Überschuß von jedem Reagens anwendet.

Beim Vorliegen von Aminosäuren tritt nach vorsichtigem Zusatz von Salzsäure erst Fällung unter Ausscheidung der freien Aminosäure ein und dann wieder Lösung unter Salzbildung. Da es sich nur um aromatische Aminosäuren handelt, so können diese durch verdünnte Essigsäure ausgefällt werden.

Bei der Hauptanalyse wird sofort mit einem Überschuß von Soda resp. Pottaschelösung (ca. 50—100 ccm) ausgeschüttelt, falls die Voranalyse ergeben hat, daß nicht ein Gemisch von Säuren bzw. stark sauren Phenolen vorliegt. Andernfalls extrahiert man zunächst mit Bicarbonatlösung die starken Säuren, mit Sodalösung dann die schwachen Säuren und stark sauren Phenole. Man überzeuge sich durch nochmaliges Ausschütteln mit ca. 5 ccm Sodalösung und Ansäuern derselben, ob die Säure völlig entfernt ist. Die vereinigten Sodalösungen werden durch Schütteln mit wenig Äther gereinigt. Wenn darauf mit Salzsäure resp. Essigsäure angesäuert wird und sich ein fester Niederschlag ausscheidet, wird abfiltriert und danach das Filtrat zweimal mit ca. 15—20 ccm Äther extrahiert; so gewinnt man in Wasser lösliche Säuren. (In vielen Fällen kann dieser Ätherextrakt vernachlässigt werden, es empfiehlt sich aber, zur Kontrolle der Analyse diese Extraktion auszuführen, hauptsächlich da bei unvollkommener Trennung der Gruppe I und II auch solche in Wasser lösliche Substanzen, die sich leicht in Äther lösen, hier aufgefunden werden können.) Ist die Säure flüssig resp. nicht gut krystallisiert, so wird in allen Fällen in Äther aufgenommen.

Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat¹ wird der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende Säure wird entweder durch Vakuumdestillation oder, wenn sie fest ist, durch Krystallisation gereinigt. Man beachte beim Umkrystallisieren aus Alkohol, daß Esterifizierung eintreten kann, hauptsächlich wenn die anorganische Säure, die zum Ausfällen benutzt wurde, nicht genügend entfernt ist.

1. Die Säure ist flüssig oder tiefschmelzend (unter 100°).

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

α) Gesättigte Säuren. Die Lösung der Säuren in Soda wird durch Kaliumpermanganat nicht entfärbt.

α₁) Fettsäuren von mittlerem Molekulargewicht und aliphatisch-aromatische Säuren. Die Natronsalze sind in Wasser leicht löslich.

Unterscheidung und Trennung eines Gemisches dieser Säuren durch Destillation; Charakterisierung durch Überführen in die

¹ Chlorcalcium kann mit Säuren Anlagerungsverbindungen geben.

Säurechloride¹, durch Kochen mit einem Überschuß von Thionylchlorid und Verwandlung in die Säureanilide resp. die p-Toluidide. Dabei ist es nicht nötig (vgl. S. 63), das unverbrauchte Thionylchlorid zu entfernen, weil seine Reaktionsprodukte mit Anilin beim Schütteln mit Salzsäure (zum Entfernen des überschüssigen Anilins) gleichzeitig zerstört werden. Die Fettsäuren lassen sich weiter als Amide charakterisieren.

α_2) Höhere Fettsäuren². Bei Zusatz von viel Sodalösung werden schwerlösliche Natronsalze ausgesalzen; Seifen. Charakterisierung der Säuren als Säureamide nach Überführen in das Säurechlorid resp. als Säureanilide.

β) Ungesättigte Säuren. Bei Zusatz von Kaliumpermanganat zu der Sodalösung tritt sofort Entfärbung unter Braunsteinausscheidung ein. Wesentlich sind hier nur Ölsäure und andere ungesättigte, hochmolekulare Fettsäuren, ferner ungesättigte aliphatisch-aromatische Fettsäuren, die wieder durch die Löslichkeit der Natronsalze unterschieden werden können. Charakterisierung der Ölsäure durch die Löslichkeit der Salze, z. B. Löslichkeit des Pb-Salzes in Äther, ferner durch Überführung in Elaidinsäure. Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren durch die Hüblsche Jodtitration³.

b) Enthält weiter Halogen: Halogensubstituierte höhere Fettsäuren und Halogenphenole (S. 76).

c) Enthält weiter Schwefel: Thiophenol, Geruch.

2. Feste höher schmelzende (über 100°) Säuren.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

α) Zeigt keine Eisenchloridreaktion. α_1) Die Säure ist beständig gegen Kaliumpermanganat: Aromatische Säuren, Äther, evtl. Ester von Phenolcarbonsäuren, ferner aromatische Oxysäuren, aliphatisch-aromatische Säuren und aromatische Ketonsäuren. Unterscheidung dieser Säuren durch physikalische Eigenschaften, Schmelzpunkt, Löslichkeit; bei Äthern von aromatischen Phenolcarbonsäuren: Nachweis der Methoxylgruppe nach der Zeiselschen Methode⁴; bei Estern (Acetylsalicylsäure) Verseifung. Weitere Möglichkeit zur Charakterisierung: Herstellung von Säurechloriden

¹ HANS MEYER: Mh. Chem. 22, 415 (1901).

² Über Trennung und Unterscheidung von Palmitin- und Stearinsäure vgl. ROSENTHALER, S. 293.

³ Vgl. HANS MEYER, ferner BENEDIKT u. ULSER: Analyse der Fette und Wachstern. — Weiter LUNGE-BERL: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 3, 659.

⁴ Vgl. dazu die Untersuchung von Phenoläther, S. 95.

durch Kochen mit Thionylchlorid und Überführen derselben in Säureanilide resp. Säureamide. Ferner Erhitzen der Säuren resp. Überhitzen der Dämpfe im Reagensrohr, wobei einige unzersetzt destillieren, andere Kohlendioxyd verlieren oder völlig zersetzt werden.

α_2) Ungesättigte Säuren (ohne Eisenchloridreaktion). Die Sodalösung wird durch Kaliumpermanganat¹ entfärbt. Dagegen ist die Prüfung mit einer $1/2$ n-Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff in vielen Fällen nicht entscheidend, da viele α - β -ungesättigte aromatische Säuren nicht momentan Brom addieren, z. B. Zimtsäure.

Zur Charakterisierung: Bromadditionsprodukte, Herstellung von Säureamiden oder Aniliden. Bei Darstellung der Säurechloride ungesättigter Säuren verwende man Thionylchlorid unter Zusatz von Petroläther und Benzol, da sonst Anlagerung von Salzsäure an die Doppelbindung und evtl. Verharzung eintreten kann.

β) Die Säure gibt Eisenchloridreaktion. (Entfärbung von Permanganat und Brom auch bei Abwesenheit von Doppelbindungen.) Phenolcarbonsäuren und stark saure Phenole (Vanillin). Man beachte, daß eine Reihe von Phenolcarbonsäuren, z. B. einige (nicht wichtige) Kresotinsäuren, keine charakteristischen Eisenchloridreaktionen geben, ebenso die p-Oxybenzoesäure. Die Erkennung der Hydroxylgruppe in solchen Phenolcarbonsäuren ist schwierig; die Phenolhydroxylgruppe kann entweder durch Acetylieren mittels Essigsäureanhydrid oder durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Chlorkohlensäureester resp. Benzoylchlorid charakterisiert werden.

β_1) Phenolcarbonsäuren: in Natriumbicarbonat löslich. Die alkalische Lösung gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid resp. Chlorkohlensäuremethylester keine Ausscheidung; erst beim Ansäuern fallen die benzoilierten Säuren neben Benzoesäure (Trennung durch Petroläther resp. heißes Wasser) resp. die Carboxmethylderivate aus, die zur Charakterisierung der Säuren dienen. Säurechloride lassen sich dagegen in der Regel nicht direkt gewinnen².

β_2) Phenole mit saurem Charakter sind nur in Soda löslich und werden beim Schütteln in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid in neutrale Produkte verwandelt, die sich ausscheiden. Hierher gehört auch Alizarin (in Äther schwer löslich; vgl. Gruppe IV).

¹ Permanganatproben sollten nur an reinen Substanzen ausgeführt werden.

² Vgl. E. FISCHER: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3255 (1913); **41**, 2875 (1908).

b) Enthält weiter Stickstoff.

α) Aromatische Aminocarbonsäuren¹, in verdünnter Salzsäure löslich, in verdünnter Essigsäure unlöslich, z. B. Anthranilsäure. Zur Charakterisierung Acetyl-, Benzoyl- resp. p-Toluolsulfoderivate.

β) Nitrocarbonsäuren der aromatischen Reihe, ferner schwachbasische Aminocarbonsäuren, in verdünnter Salzsäure unlöslich. Beim Erhitzen der Säuren Kohlensäureabspaltung.

γ) Nitrophenole und Nitronaphthole; gelb, Salze meist tiefer farbig. Mononitroverbindungen geben Eisenchloridreaktionen² und sind noch durch die Schotten-Baumannsche Reaktion, durch Überführen in Benzoylderivate zu charakterisieren. Polynitroverbindungen, Pikrinsäure, geben keine typische Eisenchloridreaktion und in alkalischer Lösung kein Benzoylderivat. Zur Charakterisierung dieser Substanzen, hauptsächlich der Pikrinsäure, kann die Herstellung von schwerlöslichen Salzen mit tertiären Aminen, Dimethylanilin, dienen (vgl. Anm. 4, S. 86).

δ) Amid-, Anilidderivate von Di- evtl. Polycarbonsäuren, Oxanilsäure, Phthalanilsäure usw. meist farblos. In verdünnter Salzsäure unlöslich, durch längeres Kochen mit Säuren oder Alkalien verändert. Man verseift durch Kochen mit doppeltnormaler Kalilauge oder 18proz. Salzsäure³ und bestimmt danach die Dicarbonsäuren neben dem Amin. Letzteres kann entweder als aliphatisches Amin aus der alkalischen Lösung abdestilliert oder, bei Vorliegen eines aromatischen Amins, durch Ausäthern gewonnen werden. Die Säure wird nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung entweder ausgefällt oder durch Ausäthern gewonnen; sie gehört also zu Gruppe I (resp. zu Gruppe IV, wenn sie nicht in Äther löslich ist) oder, falls kein Niederschlag erfolgt, sie sich aber ausäthern läßt, zu Gruppe II. Ist die Säure in Äther unlöslich und in Wasser löslich, so muß sie als Calcium- oder Bleisalz ausgefällt werden (vgl. Säuren der Gruppe III).

c) Enthält weiter Halogen.

α) Halogensubstituierte Phenole geben mit Benzoylchlorid unlösliche Benzoylderivate. Die Eisenchloridreaktion ist hier nicht charakteristisch, sie bleibt z. B. beim Trichlorphenol aus.

¹ Aminobenzoesäuren sind in Wasser etwas löslich, liegen zum Teil also in S. F. II vor.

² Evtl. in alkoholischer Lösung.

³ 18% Salzsäure = 1 Teil konz. Salzsäure + 1 Teil Wasser.

β) Halogensubstituierte Säuren. Prüfung der Bindungsart des Halogens — ob es im aromatischen Kern oder im aliphatischen Rest substituiert ist — durch Kochen mit verdünnter methylalkoholischer Natronlauge (vgl. S. 58).

d) Enthält weiter Schwefel.

Thiosalicylsäure, Thionaphthole. (Sulfosäuren können in dieser Gruppe nicht vorkommen, da sie in Äther unlöslich sind.)

3. In Äther sehr leicht, in Wasser leicht lösliche Säuren resp. Phenole.

Die Substanzen gehören in Gruppe II, können, wenn die Trennung der Gruppen I und II nicht völlig gelingt, sich auch teilweise in Gruppe I vorfinden: z. B. mehrwertige Phenole, hauptsächlich Hydrochinon, Oxysäuren wie Mandelsäure (vgl. S. F. II, S. 106). Darum ist hier auf diese Stoffe zu prüfen, und zwar durch Ausäthern der angesäuerten Sodalösung nach dem Abfiltrieren der schwerlöslichen Säuren.

Trennungen in der Gruppe A¹.

1. Häufig wird eine Trennung durch physikalische Eigenschaften möglich sein, also durch fraktionierte Destillation oder Krystallisation; hauptsächlich kann verschiedene Löslichkeit der Salze, z. B. der Calcium- und Bleisalze, benutzt werden.

In manchen Fällen führt noch Wasserdampfdestillation zum Ziel, z. B. lassen sich so o- und p-Nitrophenol, o- und p-Oxybenzoesäure² unterscheiden und trennen (Wasserdampflichkeit der o-substituierten Phenole).

2. Vielfach können Unterschiede in der Säurestärke zur Trennung verwandt werden. Man kann aus einer Lösung der Natronsalze in Wasser durch vorsichtigen Zusatz von Säure einzelne Fraktionen ausfällen, die getrennt untersucht werden, oder man kann auch eine ätherische Lösung der freien Säure fraktionierend mit Bicarbonatlösung ausziehen.

Auf letztere Weise lassen sich Carbonsäuren und viele saure Phenole dieser Gruppe trennen. Mit Bicarbonat werden vor allem die Säuren extrahiert, während die schwächer sauren Phenole nur beim Schütteln mit Sodalösung Salze bilden. Die Trennung ist aber nicht in allen Fällen anwendbar, z. B. nicht bei Pikrinsäure, die zu stark sauer ist.

¹ Ein allgemeiner Trennungsgang durch eine Tabelle wird hier nicht angegeben.

² Trennung der Salicylsäure von anderen nichtflüchtigen Verbindungen.

3. Aromatische Aminocarbonsäuren lassen sich von anderen Säuren durch Lösen in 2 n-Salzsäure abtrennen. (Ist die Säurekonzentration zu gering, so geht infolge von Hydrolyse auch die Aminosäure zum Teil in den Äther.) Die nichtlöslichen Anteile werden filtriert oder in Äther aufgenommen. Aus der salzsauren Lösung kann die Aminosäure durch Überführen in ein Benzoylderivat isoliert werden, das keine basischen Eigenschaften besitzt. Nach dem Schütteln mit Benzoylchlorid fällt die benzoyleierte Säure, verunreinigt mit Benzoesäure, direkt aus (vgl. S. 75 β_1).

4. Die Trennung von einem Gemisch von Phenolcarbonsäuren und anderen Säuren kann durch Verestern mit ca. 3proz. methylalkoholischer Salzsäure gelingen; dabei wird nur die Carboxylgruppe verestert, nicht aber die Phenolhydroxylgruppe. Man erhält also ein Gemisch von neutralen Estern und Phenolcarbonsäureestern, die sich nach dem Lösen in Äther mit Natronlauge trennen lassen. Zur Gewinnung der freien Säure aus den Estern s. Verseifung der Ester S. 92.

Gruppe B.

Phenole, Naphthole und Enolverbindungen, endlich Säureimidderivate mit saurem Charakter.

Die nach Abtrennen der Säuren verbleibende ätherische Lösung schüttelt man in der Voranalyse mit 10—20 ccm 2 n-Natronlauge aus. Man beachte dabei, ob sich die alkalische Lösung rasch dunkel färbt (mehrwertige Phenole und Aminophenole¹), alsdann ist in der Hauptanalyse rasch anzusäuern; am besten läßt man die alkalische Lösung dann sofort in Salzsäure einlaufen. Ferner scheiden sich in manchen Fällen die Phenolate als voluminöse Niederschläge aus. Man kann nach Ablassen der Natronlauge evtl. durch Zugabe von Wasser lösen, oder wenn Hydrolyse eintreten kann, filtriert man ab und wäscht zur Entfernung der Basen und neutralen Teile gut mit Äther nach. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure wird das Phenolat zersetzt: Manchmal scheidet das Phenol sich in fester Form aus und kann abfiltriert werden, sehr häufig als milchige Trübung, die in Äther aufgenommen wird; in wenigen Fällen erfolgt keine Ausscheidung (Amidophenole).

Beim Vorliegen von Enolverbindungen oder Säureimidderivaten können Spaltungen eintreten, wenn die alkalische Lösung längere Zeit stehenbleibt.

¹ Diese finden sich meist in Gruppe S. F. II.

In der Hauptanalyse schüttelt man mit ca. 50—100 ccm 2n-Lauge aus, schüttelt dann mehrmals weiter mit ca. 3—5 ccm Lauge und prüft durch Ansäuern, ob die Extraktion beendet ist. Die alkalischen Lösungen werden evtl. nach dem Abfiltrieren des Natriumsalzes durch Schütteln mit wenig Äther (ca. 10 ccm) gereinigt und wie oben aufgearbeitet. Auch nach dem Abfiltrieren fester Phenole wird die Mutterlauge ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert.

Die flüssigen Produkte dieser Gruppe werden durch Vakuumdestillation, die festen Phenole durch Krystallisation gereinigt (Lösungsmittel: Petroläther, Alkohol, Wasser) und mit Eisenchloridlösung geprüft. In manchen Fällen erfolgt ein charakteristischer Farbenschlag bei nachträglichem Zusatz von Sodalösung. Oft, hauptsächlich bei Enolverbindungen, ist eine Lösung von Eisenchlorid in Methylalkohol vorzuziehen. (Thymol gibt keine charakteristische Eisenchloridreaktion.)

Zur Charakterisierung der Phenole, Naphthole eignet sich fast in allen Fällen das Schotten-Baumannsche Verfahren¹; man schüttelt ihre alkalische Lösung mit Benzoylchlorid, wobei sich das Benzoat als neutrales Produkt ausscheidet. Wenn dasselbe nicht oder nur schlecht krystallisiert, kann man zweckmäßig das p-Nitrobenzoylchlorid² und Benzolsulfochlorid resp. p-Toluolsulfochlorid³ verwenden. Acetate, die durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur konz. Schwefelsäure hergestellt werden, eignen sich weniger zur Charakterisierung von Phenolen, da sie vielfach flüssig sind, lassen sich dagegen evtl. für Naphthole brauchen⁴.

1. Beim Ansäuern tritt eine Ausscheidung ein.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

α) Reagiert mit Phenylhydrazin: Phenolaldehyde und Enolverbindungen. Mit Phenylhydrazin tritt Umsetzung unter Bildung von krystallisierten Derivaten ein; bei Phenolaldehyden entstehen Phenylhydrazone, bei β -Dicarbonylverbindungen (Acetessigester und sonstige β -Ketocarbonsäureester und β -Diketone) gut krystallisierte Pyrazolon- resp. Pyrazolderivate. Acetessigester

¹ Vgl. BAUMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 3218 (1886). — Ferner O. HINSBERG u. O. V. UDRANSZKY: Liebigs Ann. **254**, 252 (1889).

² Vgl. Helvet. chim. Acta **4**, 23 (1921): Schmelzpunkt von p-Nitrobenzozaten der Kresole.

³ GEORGESCU, M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 416 (1891).

⁴ Über den Schmelzpunkt von Phenolderivaten vgl. die Schmelzpunkt-tabellen von KEMPF-KUTTER, S. 594.

ist weiter durch das Semicarbazon zu charakterisieren; kennzeichnend sind auch unlösliche Kupfersalze (mit Kupferacetat zu erhalten). Man beachte die Keton- resp. Säurespaltung von Acetessigester und Acetessigesterderivaten, die nach Untersuchung der Spaltstücke zu Konstitutionsaufklärung führen kann.

β) Reagiert nicht mit Phenylhydrazin: Phenole und Naphthole, Phenolcarbonsäureester und saure Äther von mehrwertigen Phenolen.

β_1) Durch Alkalien verseifbar. Ester der Phenolcarbonsäuren. Identifizierung durch Verseifen mit 20proz. wässriger Kalilauge unter Luftabschluß; Bestimmung des Alkohols durch Abdestillieren, Ausfällen der Säure aus der alkalischen Lösung, evtl. Extraktion mit Äther.

β_2) Durch Alkalien nicht verseifbar. Phenole, Naphthole, Oxyanthrachinone, die durch den Schmelzpunkt der Benzoyl- und Nitrobenzoylderivate und durch Überführung in Nitroderivate und Bromsubstitutionsprodukte charakterisiert werden können. Bei sauren Methyläthern von mehrwertigen Phenolen (Kreosot, Guajacol) Bestimmung des Methoxyls nach ZEISEL. Charakterisierung des Methyljodids durch Auffangen desselben in Dimethylanilin als Trimethylphenylammoniumjodid (vgl. S. 95). Naphthole geben gut kristallisierte Pikrate.

Ungesättigte Seitenketten in Phenolen (Eugenol) lassen sich nicht mit Bromlösung oder Kaliumpermanganat erkennen, da damit auch die einfachen Phenole reagieren.

b) Enthält weiter Stickstoff.

α) Nitrophenole, speziell die schwachsauren m-, (p-Derivate, hauptsächlich aber die o-Verbindungen sind so stark sauer, daß sie leicht mit Soda extrahiert werden¹ können; s. Gruppe S. F. I A).

β) Einfache Oxyazoverbindungen. Man beachte Farbe und Farbänderung bei Zusatz von Alkalien. Konstitutionsaufklärung durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Natriumhyposulfit² und Spaltung zu aromatischen Aminen und Amino-

¹ Bei Nitrophenolen, ebenso bei Chlorphenolen, hängt es von der Menge und der Konzentration der Alkalien ab, auch von den sauren Bestandteilen, die noch nebenher vorliegen, ob und wieviel von dem Phenol bei den Säuren in der Gruppe A gefunden wird. Die Trennung ist hier wenig scharf, weil die Säurestärke dieser Phenolderivate zwischen der der eigentlichen Phenole und der der Säuren liegt. Das gleiche gilt auch noch für andere kompliziertere Phenolderivate; vgl. über die Änderung der sauren Eigenschaften bei Derivaten der Salicylsäure Mh. Chem. 28, 1382. — Ferner LOEVENHERZ: Z. physik. Chem. 25, 417.

² Vgl. GRANDMOUGIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2494 (1906).

phenolen; erstere lassen sich häufig durch Wasserdampfdestillation abtrennen. Die Aminophenole werden, ohne isoliert zu werden, in Benzoylderivate übergeführt (vgl. S. 109, 3).

γ) Säureanilidderivate mit schwach saurer Aminogruppe. Diese zerfallen beim Kochen mit Alkalien in die Komponenten¹. Die primäre Base wird mit Äther aufgenommen (S. 82). Die Säure, meist eine Fettsäure, wird durch Ansäuern in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert (vgl. S. 62).

c) Enthält weiter Halogen. Einfache Halogenphenole² (Polyhalogenphenole finden sich in der Gruppe A). Prüfung auf Art des Halogens, Überführung in feste Derivate mit Benzoylchlorid resp. p-Nitrobenzoylchlorid.

d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff.

α) Sulfamidderivate, Sulfanilidderivate, die durch Erhitzen mit konz. Salzsäure zu verseifen sind. Das primäre Amin ist meist leicht zu charakterisieren, es kann entweder nach Zusatz von Alkalien in Äther aufgenommen werden (vgl. Gruppe S. F. I C) oder wird als flüchtiges Amin mit Wasserdampf übergetrieben (vgl. L. F. II, S. 63). Die Charakterisierung der Sulfosäure ist dagegen schwierig (vgl. S. F. III, S. 113).

β) Thiosäureamide und -anilide. Farbe.

2. Beim Ansäuern erfolgt keine Ausscheidung.

Aminophenole und evtl. mehrwertige Phenole (Hydrochinon)³.

Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch dunkel, und es ist deshalb sofort anzusäuern. Durch Ausäthern werden die mehrwertigen Phenole erhalten und so von den Aminophenolen getrennt.

Die Charakterisierung von Aminophenolen, die in saurer Lösung nicht mit Äther zu extrahieren sind, bereitet infolge der großen Zersetzlichkeit Schwierigkeiten; sie können am Auftreten dunkel-farbiger Zersetzungsprodukte in alkalischer Lösung erkannt werden. Die Untersuchung dieser Aminophenole ist auch noch dadurch kompliziert, daß sie sich in Gruppe I, II evtl. auch in Gruppe IV vorfinden können. Meist liegen Salze derselben vor, die in Gruppe III zur Untersuchung gelangen. Substituierte Aminophenole, wie das Dimethylaminophenol, sind in Äther leicht, in Wasser schwer löslich, gehören also in diese Gruppe. Das Benzoyl resp. p-Nitrobenzoylderivat des letzteren ist in Säure löslich, weil es basische Eigenschaften besitzt.

¹ Vgl. KLEEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 336 (1886).

² Vgl. Anm. 1 voriger Seite.

³ Diese sind zum Teil mit Soda zu extrahieren, sie gehören zur Gruppe S. F. II.

Trennungen in der Gruppe B¹.

1. Trennungen von Gemischen müssen hier häufig auf rein physikalischem Wege (fraktionierende Destillation, Krystallisation, Löslichkeitsunterschiede gegenüber Wasser, Petroläther usw.) ausgeführt werden. So lassen sich ein- und mehrwertige Phenole durch Petroläther trennen, worin letztere unlöslich sind. Man benutze weiter die verschiedene Löslichkeit der Erdalkalimetallsalze von ein- und mehrwertigen Phenolen. Chemische Reaktionen können zur Trennung von Phenolaldehyden, Phenolcarbonsäureestern, Enolverbindungen und einfachen Phenolen benutzt werden. Herstellung von Phenylhydrazonen und Semicarbazonen und Trennung dieser in Alkohol und Äther schwerlöslichen Produkte von den leichtlöslichen Phenolen.

2. Phenolaldehyde lassen sich durch Schütteln mit Natriumbisulfit von Phenolen abtrennen, aus der Bisulfitlösung kann dann durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure der Aldehyd in Freiheit gesetzt werden.

3. Phenolcarbonsäureester werden verseift (evtl. unter Luftabschluß) und so in Säuren verwandelt. Diese lassen sich von den einfachen Phenolen wie Gruppe A und B durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Soda trennen.

4. Kresole lassen sich von Phenol dadurch trennen, daß man beide mit Dimethylsulfat veräthert und dann oxydiert. Die entstehende Methoxybenzoesäure kann dann von Anisol getrennt werden.

5. Naphthole werden durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure veräthert und unterscheiden sich so von Phenolen; man erhält also neutrale Äther neben den schwach-sauren Phenolen.

6. Wenn die physikalischen Eigenschaften der Teile eines Gemisches nicht sehr voneinander abweichen, also keine großen Unterschiede in Löslichkeit oder Schmelzpunkt vorhanden sind, wird es hauptsächlich bei einer Flüssigkeit schwerfallen, das Vorliegen eines Gemisches festzustellen, wenn man nicht darauf achtet, ob die Derivate, z. B. Benzoylderivate, einen scharfen Schmelzpunkt besitzen.

Gruppe C.

Basen.

Die nach dem Abtrennen der Säuren und Phenole verbleibende ätherische Lösung wird mit etwas Wasser gewaschen. In der Vor-

¹ Ein Trennungsgang in Form einer Tabelle wird hier nicht gegeben.

analyse schüttelt man darauf mit 5—10 ccm doppeltnormaler Salzsäure¹ und beobachtet, ob sich evtl. Chlorhydrate als schwerlöslicher Niederschlag ausscheiden, z. B. Phenylhydrazin-, Benzidin-, Chlorhydrat. In diesem Fall wird abfiltriert und nicht etwa durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht, einmal weil diese Chlorhydrate zum Teil sehr schwer löslich sind, dann weil durch die starke Verdünnung partielle Hydrolyse der Salze von schwachen Basen eintreten kann, so daß sich diese zum Teil wieder in Äther lösen. Die salzsaure Lösung wird vielmehr darauf mit einem Überschuß von doppeltnormaler Natronlauge alkalisch gemacht. Die Base scheidet sich dabei als milchige Trübung oder in festem Zustand aus und wird in allen Fällen am besten in Äther aufgenommen. Tritt keine Ausscheidung ein, so kann man durch Ausäthern prüfen, ob evtl. eine in Wasser lösliche Base vorhanden ist, die sich in Gruppe S. F. II finden sollte.

Die ursprüngliche ätherische Lösung wird wiederholt mit 2 bis 3 ccm doppeltnormaler Salzsäure geschüttelt und die saure Lösung jedesmal auf Base geprüft. Man muß meist häufiger mit Salzsäure ausschütteln, um die schwachbasischen Amine vollständig zu extrahieren. Man kann in diesem Fall auch etwas stärkere, dreifach normale (ca. 10proz.) Salzsäure verwenden. Die Grenze zwischen diesen und den nicht extrahierbaren Aminen, deren Salze völlig hydrolysiert werden, ist natürlich auch keine scharfe (gerade so wie die zwischen Phenolen und Säuren). Durch noch stärkere ca. 18proz. Säure werden eine ganze Reihe sehr schwacher Basen wie o-Nitroanilin, Diphenylamin, Dichloranilin, endlich auch Acetanilid extrahiert; die Chlorhydrate scheiden sich dabei zum Teil in fester Form aus. In der Voranalyse überzeugt man sich durch Schütteln mit 18proz. Salzsäure², ob solche ganz schwachbasischen Körper vorhanden sind, beachte dabei, daß sich darin Äther unter Erwärmen sehr reichlich löst, weiter, daß natürlich Zersetzungen indifferenten Bestandteile eintreten können. Für die Hauptanalyse ist eine solche Orientierung wichtig, da mit zwei-, vor allem mit dreifach normaler Salzsäure solche schwachbasischen Amine in geringer Menge zu extrahieren sind.

In der Hauptanalyse schüttelt man die ätherische Lösung gründlich mit ca. 50 ccm 2n-Salzsäure durch. Beim Ausscheiden

¹ Schwefelsäure wird in der Regel nicht verwandt, weil die Sulfate schwerer löslich sind als die Chlorhydrate; Essigsäure, deren Salze leichtlöslich sind, ist zu schwach sauer und extrahiert die Basen nur unvollständig. Weiter lösen sich einige Neutralstoffe der Gruppe D in Essigsäure schon beträchtlich.

² Hergestellt durch Vermischen von 1 Vol. konz. Salzsäure mit 1 Vol. Wasser.

eines schwerlöslichen Salzes filtriert man auf einer Nutsche ab und wäscht gut mit Wasser und Äther nach. Der Äther wird nochmals je nach dem Ergebnis der Vorprüfung einige Male mit ca. 5—10 ccm zwei- oder dreifach normaler (10proz.) Salzsäure extrahiert. Die vereinigten salzsauren Lösungen werden zur Reinigung mit wenig Äther geschüttelt, dann nach Zusatz von 2n-Natronlauge die freien Basen in Äther aufgenommen. Die unlöslichen Chlorhydrate werden gleichfalls unter Erwärmen mit Natronlauge zersetzt und die freie Base, auch wenn sie fest ist, in Äther gelöst, um zu sehen, ob das Salz völlig zerlegt ist.

Die ätherische Lösung der Basen wird mit etwas Ätzkali oder Pottasche getrocknet, nach dem Abdestillieren des Äthers die Base durch Vakuumdestillation oder Krystallisation gereinigt. Als Lösungsmittel dienen hier Petroläther, aus dem sich tiefschmelzende Basen umkrystallisieren lassen, Alkohol, evtl. Benzol. Man prüfe, ob außer Stickstoff noch Halogen vorhanden ist. Ungesättigte Basen können in schwach schwefelsaurer Lösung mit Permanganat festgestellt werden.

1. Starkbasische Amine, in Wasser schwer löslich.

Die wässrige Lösung der Basen reagiert alkalisch (Prüfung mit Phenolphthalein), die der Chlorhydrate neutral. *ac*-Tetrahydronaphthylamin, Decahydrochinolin, Benzylaminderivate, Charakterisierung durch Verhalten gegen salpetrige Säure. Aliphatisch-aromatische Basen sind infolge ihrer Löslichkeit in Wasser auch in Gruppe II zu finden.

2. Schwachbasische Amine¹, in Wasser schwer löslich.

Aromatische Amine und Hydrazinderivate; cyclische Basen.

Die wässrige Lösung der Chlorhydrate reagiert sauer. Versetzt man ca. $\frac{1}{4}$ ccm des Amins mit etwas Wasser und 2—3 Tropfen Salzsäure, so reagiert die Flüssigkeit sauer (Prüfung mit Lackmuspapier).

Unterscheidung der aromatischen Amine mit salpetriger Säure.

Man löst ca. $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ g des festen oder flüssigen Amins in $2\frac{1}{2}$ bis 3 ccm 2n-Salzsäure; ist das Chlorhydrat in der Kälte schwer-

¹ Die Trennung ist auch hier keine scharfe; Phenylendiamine, vor allem die *m*-Derivate, reagieren schwach alkalisch. Sie sind in Wasser zum Teil leicht löslich, gehören also in Gruppe II. Sie nehmen in bezug auf Basizität und Löslichkeit eine Mittelstellung ein, was ihre Einordnung erschwert.

löslich, so löst man unter Erwärmen und erhält durch rasches Abkühlen und Aufgießen auf ein Stückchen Eis einen Krystallbrei, der sich leicht mit Nitrit umsetzt. Er wird nach Einwerfen von wenig Eis mit ca. 2 ccm einer n-Lösung von Natriumnitrit langsam versetzt.

a) Primäre aromatische Amine.

Die Lösung bleibt bei Zusatz von Nitrit klar¹ und trübt sich bei vorsichtigem Zusatz eines Überschusses von verdünnter Natronlauge unter Eiskühlung nicht². Die alkalische Lösung wird mit einer alkalischen β -Naphthol- oder R-Salzlösung versetzt (evtl. Tüpfelprobe auf Filtrierpapier): Farbstoffbildung. Primäre Amine lassen sich weiter durch die Isonitritreaktion charakterisieren, die aber bei schwerflüchtigen Basen nicht sehr deutlich ist.

α) Enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff evtl. Sauerstoff.

α_1) Anilin und Homologe, Naphthylamine, p-Phenylendiamin¹, Benzidin, Aminophenoläther, Aminocarbonsäureester, endlich Aminoazoverbindungen (meist schwerlöslich, Gruppe IV).

Identifizierung dieser zum Teil flüssigen Produkte durch Überführung in feste, gut krystallisierte Acetyl- und Benzoylderivate. Die Acetylderivate werden durch Zusatz der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, evtl. unter Erwärmen auf dem Wasserbad bei Gegenwart von einem Tropfen konz. Schwefelsäure und nachherigen Zusatz von Wasser erhalten. Die Benzoylderivate werden durch Schütteln einer Lösung der Base in Salzsäure mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion hergestellt und abfiltriert. Bei schwachbasischen Aminen, wie z. B. Dichloranilin (S. F. I D), erhitzt man besser die freie Base mit Benzoylchlorid im Ölbad auf 130° und entfernt aus der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches mit Natronlauge und starker Salzsäure unverändertes Benzoylchlorid und Base. Endlich werden feste Derivate durch Schütteln mit Benzol- resp. p-Toluolsulfochlorid gewonnen. Bei schwer reagierenden Aminen erhitzt man wie oben die Komponenten. Die Sulfamidderivate primärer Basen sind in Natronlauge löslich³ und werden durch Ansäuern

¹ m-Phenylendiamine, die in Wasser löslich sind (der Gruppe II), geben sofort Farbstoffe; o-Diamine innere Kondensationsprodukte (Azimide).

² Natürlich nur dann, wenn genügend Nitrit (Prüfung mit Jodkali-stärkepapier) und genügend Salzsäure dabei ist; andernfalls scheiden sich Diazoamidverbindungen aus.

³ Vgl. O. HINSBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2962 (1890) und ferner die Vorsichtsmaßregeln: Ebenda **38**, 906 (1905).

ausgefällt. Umkrystallisieren dieser Produkte aus heißem Wasser, schwerlösliche aus Alkohol, sehr schwer lösliche aus Eisessig¹.

α_2) Nitroaniline. Fest, charakteristische Farbe. Hier finden sich nur Mononitroprodukte, und zwar m- evtl. p-, nicht o-Derivate; diese wie Polynitroaniline sind zu schwachbasisch². Charakterisierung wie oben, nur reagiert die Aminogruppe langsamer. Evtl. Nachweis der Nitrogruppe durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Charakterisierung des entstehenden Diamins.

β) Enthält weiter Halogen: Halogenaniline³. Bestimmung des Halogens, Identifizierung durch Überführen in feste Derivate wie oben.

b) Sekundäre aromatische Amine.

Die wässerig-salzsäure Lösung trübt sich bei Zusatz von Natriumnitrit, es scheidet sich das Nitrosamin als fester oder flüssiger neutraler Körper aus, der in Äther löslich ist (vgl. Absatz d; Spaltung S. 88). Es liegen in der Regel Methyl-, Äthyl- evtl. Benzoylderivate der obigen primären Amine vor; man beachte ferner Tetrahydrochinolin. Zur Identifizierung der sekundären Amine, die größtenteils flüssig sind, kann man dieselben durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Acetylderivate überführen. Evtl. stellt man auch Benzoylderivate, hauptsächlich p-Nitrobenzoylderivate dar. Endlich sind charakteristisch die Benzol- resp. p-Toluolsulfamid-derivate, da sie zum Unterschied von den Derivaten der primären Basen in Natronlauge unlöslich sind. Es können weiter auch Pikrate⁴ als krystallisierte Derivate hergestellt werden.

c) Tertiäre aromatische Amine und cyclische Basen.

Bei Zusatz der Nitritlösung zur Lösung der Chlorhydrate kann ein Niederschlag eintreten, z. B. bei Anwesenheit von tertiären aromatischen Aminen (z. B. Chlorhydrat von p-Nitrosodimethylanilin, dagegen ist das von p-Nitrosodiäthylanilin löslich). Dieser ist aber als Salz zum Unterschied von den indifferenten Nitrosaminen der sekundären Amine in Äther unlöslich; ferner schlägt bei Zusatz von Natronlauge die Farbe unter Bildung von freien Nitrosoverbindungen in ein charakteristisches Grün um.

¹ Vgl. die Schmelzpunkte von Aminderivaten in den KEMPF-KUTTERSchen Schmelzpunktstabellen, S. 600.

² Über die Basizität des o-, m- und p-Nitroanilins vgl. LELLMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2719 (1884); ferner LOEVENHERZ: Z. physik. Chem. **25**, 417.

³ Die Substitution durch Halogen schwächt den basischen Charakter der Aminogruppe, am meisten auch wieder in o-Stellung, so daß 1,5-Dichloranilin mit verdünnter Salzsäure keine Salze mehr bildet.

⁴ Vorsicht bei Schmelzpunktsbestimmungen der Pikrate von Aminen, da diese explodieren können!

Auf cyclische Basen (Chinolin, Acridin) und p-substituierte tertiäre aromatische Amine wirkt salpetrige Säure nicht ein, die Lösung bleibt klar, beim Zusatz von Natronlauge scheidet sich die Base wieder aus, zum Unterschied von primären Aminen; ferner tritt mit R-Salz keine Farbstoffbildung ein. Die tertiären Amine reagieren in der Regel nicht mit Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid¹.

Die tertiären Amine lassen sich entweder durch Anlagerung von Methyljodid als gut krystallisierte Ammoniumsalze oder als Pikrate charakterisieren². Endlich lassen sich aus Dialkylanilinderivaten gut krystallisierte Nitroprodukte gewinnen, zum Unterschied von Chinolin, das sich schwer nitrieren läßt.

d) Phenylhydrazin und Substitutionsprodukte mit freier NH₂-Gruppe.

Die Lösung resp. Suspension³ des Chlorhydrats trübt sich beim Zusatz von Nitrit unter Bildung von Nitrosophenylhydrazin resp. Phenylazid⁴, so daß man das Vorliegen eines sekundären Amins vermuten könnte. Die Hydrazine lassen sich aber von den sekundären Aminen außer durch ihr Verhalten gegen Fehlingsche Lösung auch durch Zusatz von einigen Tropfen Benzaldehyd leicht unterscheiden, hier bilden sich sofort gut krystallisierte Hydrazone, während sich die sekundären Amine nur langsam umsetzen. Zur Charakterisierung: Herstellung von Benzaldehydphenylhydrazonen.

3. Amine, die in Wasser und in Äther leicht löslich sind.

(Siehe Gruppe S. F. II, S. 107.)

Diese Produkte, die in die Gruppe II gehören, können sich zum Teil auch hier auffinden und sind durch Extraktion der alkalischen Lösung mit Äther zu gewinnen; und zwar starkbasische Amine, deren wässrige Lösung alkalisch reagiert, z. B. Benzylamin und Derivate, ferner Verbindungen mit schwächerbasischen Eigenschaften, Phenylendiamine.

Trennungen in der Gruppe C⁵.

1. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine lassen sich, wie oben geschildert, nebeneinander mit salpetriger Säure nachweisen; da-

¹ Vgl. die Reaktion zwischen Chinolin und Benzoylchlorid. REISSERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1603 (1905).

² Vgl. Anm. 4, vorige Seite.

³ Die Chlorhydrate sind meist sehr wenig in Wasser löslich.

⁴ Vgl. E. FISCHER: Liebigs Ann. **190**, 90 (1878).

⁵ Ein allgemeiner Trennungsgang in Form einer Tabelle wird hier nicht gegeben.

gegen ist das Verfahren weniger geeignet, um die Amine zu trennen und zu identifizieren. Relativ leicht gelingt es, so sekundäre Amine aus einem Gemisch zu isolieren. Man behandelt die Lösung der Chlorhydrate¹ mit einer genügenden Menge Natriumnitrit (Prüfung mit Jodkalistärkepapier) und trennt das neutrale Nitrosamin durch Ausäthern ab. Durch Kochen desselben mit starker Salzsäure oder durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird das sekundäre Amin regeneriert. In der wässrigen Lösung kann durch Verkochen die Diazoverbindung zersetzt und das primäre Amin durch Isolierung des Phenols nachgewiesen werden, dabei treten aber leicht Nebenreaktionen ein; zur Trennung eignen sich folgende Verfahren:

2. Liegt ein Gemisch von einem primären resp. sekundären mit einem tertiären Amin vor, also nur zwei Amine, so kann dieses Gemisch durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid getrennt werden². Man erhitzt ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, gießt in verdünnte Salzsäure und äthert aus; so erhält man das primäre resp. sekundäre Amin als neutrales Acetylderivat. Das unveränderte tertiäre Amin wird nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge mit Äther extrahiert und wie oben charakterisiert. Die Identifizierung des primären resp. sekundären Produktes gelingt durch Bestimmung des Schmelzpunktes des Acetylderivates.

3. Liegt endlich ein Gemisch von primären, sekundären und tertiären Aminen vor, so trennt man nach dem von HINSBERG angegebenen Verfahren³ mit Benzosulfochlorid resp. p-Toluolsulfochlorid. Man schüttelt die salzsaure Lösung der Basen mit dem Sulfochlorid unter Zusatz von Natronlauge und zerstört einen geringen Überschuß des Säurechlorids durch längeres Schütteln. Man äthert aus und gewinnt so die tertiären Amine, die nicht angegriffen werden, ebenso das Sulfamidderivat des sekundären Amins, das neutral reagiert.

Aus der ätherischen Lösung kann das tertiäre Amin durch Ausschütteln mit Salzsäure isoliert werden; durch Zusatz von Lauge wird es in Freiheit gesetzt und wie oben charakterisiert.

Im Äther verbleibt das neutrale Sulfamidderivat des sekundären Amins, das nach dem Abdampfen des Äthers in Krystallen erhalten wird.

¹ Besser der Sulfate, wenn aus den primären Aminen Phenole gewonnen werden sollen.

² Vgl. die Prüfung von tertiären aromatischen Aminen auf Reinheit. LUNGE-BERL, 4, 622.

³ Über die Arbeitsweise vgl. noch HANS MEYER, 4. Aufl. S. 927. — Ferner über die Anwendung HINSBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2962 (1890); 38, 906 (1905).

In der alkalischen Lösung findet sich schließlich das Sulfamid-derivat des primärenamins, das schwach saure Eigenschaften besitzt; durch Ansäuern wird es gewonnen und durch Schmelzpunkt und Mischprobe (wie das sekundäre Amin) identifiziert.

Eine Reindarstellung der Amine durch eine nachträgliche Spaltung der Sulfamidderivate ist nicht notwendig, wenn Schmelzpunkt und Mischprobe den Nachweis ermöglichen. Sonst erhitzt man im Bombenrohr ca. 6 Stunden mit ca. 5—10 Teilen konz. Salzsäure auf 150—160°¹ oder noch besser mit 80proz. Schwefelsäure², macht den Rohrinhalt alkalisch und gewinnt durch Ausäthern die primäre resp. sekundäre Base zurück, die durch Überführung in andere Derivate dann charakterisiert werden muß.

4. Liegen mehrere primäre, resp. sekundäre oder tertiäre Amine nebeneinander vor, so ist die Trennung natürlich sehr viel schwieriger, ja in manchen Fällen wird ein solches Gemisch nur bei sorgfältigem Arbeiten nachzuweisen sein. Man beobachte dazu vor allem, ob die Derivate einen scharfen Schmelzpunkt haben; weiter evtl. die Einheitlichkeit der Krystalle. Zur Trennung müssen in sehr vielen Fällen physikalische Methoden (Destillation, Krystallisation) herangezogen werden. In manchen Fällen eignen sich endlich rein chemische Methoden, z. B. für die Trennung von Dimethylanilin und Chinolin die Einwirkung von konz. Salpetersäure.

5. Liegen Amine mit verschiedener Basizität vor, so kann eine Trennung weiter durch ein fraktioniertes Ausfällen aus den Salzen herbeigeführt werden. Aliphatische und aromatische Amine lassen sich durch Sättigen der wässrigen Emulsion mit Kohlensäure voneinander trennen. Durch Ausschütteln mit Äther erhält man die aromatischen Amine, während die aliphatischen als Carbonate gelöst bleiben.

6. Gemische verschiedener primärer aromatischer Amine, wie Anilin und die Toluidine, lassen sich durch Acetylierung und nachfolgende Oxydation der CH₃-Gruppen trennen (L.).

7. Wenig eignet sich zur Trennung von Aminen in der Regel die verschiedene Löslichkeit der Salze. Zwar sind die der sekundären und tertiären Amine meist viel leichter löslich als die der primären Amine, die Trennung ist aber unvollkommen und gelingt nur bei Vorliegen von größeren Mengen. Dagegen kommt die Abscheidung der tertiären Amine mit Hilfe ihrer schwerlöslichen ferrocyanwasserstoffsäuren Salze in Frage³.

¹ Vgl. HINSBERG: Liebigs Ann. 265, 178 (1891).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 297 (1913).

³ Vgl. E. FISCHER: Liebigs Ann. 190, 184 (1878).

Gruppe D.

Neutrale organische Substanzen und sehr schwache Basen.

Nach dem Abtrennen der Säuren, Phenole und Basen verbleiben im Äther neutrale Teile resp. sehr schwach basische Amine. Nach dem Auswaschen mit wenig Wasser wird die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, darauf abdestilliert. Der Rückstand wird entweder durch Destillation (evtl. im Vakuum) oder Krystallisation gereinigt. Zum Umkrystallisieren der neutralen Stoffe können fast alle organischen Lösungsmittel in Betracht kommen. Es wird weiter auf Elemente geprüft. Ergibt sich beim Destillieren oder Umkrystallisieren (Krystallform, Aufarbeiten der Mutterlaugen), daß mehrere Substanzen anwesend sind, so prüft man auf die einzelnen Verbindungstypen nach dem Trennungsgang (Tab. 5).

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff evtl. Sauerstoff.

Den Sauerstoff kann man in organischen Substanzen nicht wie andere Elemente direkt nachweisen, sondern nur durch Charakterisierung der chemischen Eigenschaften des Stoffes oder endlich durch Analyse. In manchen Fällen läßt er sich bei indifferenten Verbindungen leicht erkennen, z. B. bei Aldehyden, auch bei Alkoholen, weniger leicht bei Ketonen und Estern, und schwer bei Äthern.

1. Reagiert sofort mit Phenylhydrazin.

α) Aromatische Aldehyde, Äther von Oxyaldehyden, gesättigte und ungesättigte aliphatisch-aromatische Aldehyde, schließlich noch höhermolekulare aliphatische Aldehyde, reagieren mit Natriumbisulfid unter Bildung wasserlöslicher, in konz. Bisulfidlösung schwerlöslicher Salze.

Zur Identifizierung: Phenylhydrazone oder Semicarbazone¹. Zur Darstellung der ersteren versetzt man die wässrige Suspension oder die alkoholische Lösung der Substanz mit einer frisch hergestellten Mischung aus gleichen Raumteilen reinem Phenylhydrazin und 50proz. Essigsäure und fällt durch nachträglichen Zusatz der dreifachen Menge Wasser aus (vgl. Abs. 2). Das Semicarbazid scheidet sich meist direkt aus, wenn man den Aldehyd mit einer Lösung von 1 Teil Semicarbazidchlorhydrat,

¹ Vgl. die Schmelzpunkte dieser Derivate in den KEMPF-KUTTERSchen Tabellen, S. 596.

1 Teil Natriumacetat in 3 Teilen Wasser schüttelt, evtl. Zusatz von etwas acetonfreiem Methylalkohol.

β) Chinone. Die einfachen Chinone reagieren heftig mit Phenylhydrazin, werden aber dabei reduziert, ebenso durch Natriumbisulfit. Krystallisierte Derivate erhält man mit substituiertem Phenylhydrazin und mit Semicarbazid.

Chinone werden durch Alkalien meist rasch unter Dunkel-färbung zersetzt, also ist eine Trennung von Phenolen nach dem Analysengang nicht möglich. Weiter tritt mit Phenolen Chinhydrinbildung ein. Die Chinone gehören so zu S. F. V.

2. Reagiert nicht oder nur langsam mit Phenylhydrazin.

Man beachte, daß sich manche reaktionsfähigen Säureester, vor allem Oxalester, schon bei schwachem Erwärmen mit Phenylhydrazin unter Ausscheidung von schwerlöslichen Säurephenylhydraziden umsetzen.

α) Ketone. Diese reagieren langsam mit Phenylhydrazin. Zur Orientierung prüfe man auch das Verhalten gegen ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, das in vielen Fällen eine Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen ermöglicht; die Reaktion ist aber nicht charakteristisch, weil auch andere leicht oxydierbare Verbindungen eine Silberausscheidung hervorrufen.

α₁) Die aromatischen Ketone liefern in der Regel bei mehrstündigem Erwärmen oder bei mehrtägigem Stehen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, wie unter 1 angegeben, gut krystallisierte Phenylhydrazone¹. Bei Gegenwart von anderen Neutralstoffen erhält man häufig keine Ausscheidung, da viele Hydrazone in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Man beachte, daß in essigsaurer Lösung sich leicht Acetylphenylhydrazin bilden kann, Schmelzpunkt 128—129°, das sich beim Abkühlen ausscheidet.

Die Semicarbazone lassen sich folgendermaßen darstellen: Man erhitzt eine Probe des Ketons in der 10fachen Menge Alkohol mit einer Mischung von 1 Teil Semicarbazidchlorhydrat in 3 bis 4 Teilen Wasser und 1,2 Teilen Natriumacetat in Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbad. Bei Wasserzusatz scheidet sich das Semicarbazon krystallinisch ab.

Die Charakterisierung mit Hilfe der Oxime ist wenig geeignet, da sich bei asymmetrischen Ketonen nebeneinander die verschiedenen Isomeren bilden können. Dagegen eignen sich die Oxime zur Abtrennung der Ketone von anderen Neutralstoffen (vgl. S. 104).

¹ Man beachte die Autoxydation der Phenylhydrazone.

α_2) Aliphatisch-aromatische Ketone sind durch Phenylhydrazone, noch günstiger durch Semicarbazone zu charakterisieren. Die Kondensation der reaktionsfähigen Methylengruppe mit aromatischen Aldehyden führt zu gut kristallisierten Produkten.

α_3) Cyclische Ketone (ferner Ketone der Terpenreihe) liefern häufig gut kristallisierte Oxime und Semicarbazone. Die Carbonylgruppe ist in manchen Fällen (z. B. bei Cyclohexanon) sehr reaktionsfähig (reagiert mit Bisulfit); in anderen sehr reaktionsträg (z. B. bei Campher, vor allem Fenchon), „sterische Hinderung“¹; weiter Benzalverbindungen zum Nachweis der $\text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{O}$ -Gruppe.

α_4) Diketone. α -Diketone². Man beachte die Farbe, ferner Kondensationsreaktionen mit *o*-Phenylendiaminen; die recht reaktionsfähige CO-Gruppe ist durch Überführung in Hydrazone, resp. Phenylhydrazone oder Oxime³ zu charakterisieren, es können aber dabei leicht Gemische von Mono- und Biderivaten (Osazone⁴) entstehen. β -Diketone haben schwachsaure Natur und finden sich in Gruppe B: Reaktion mit methylalkoholischer Eisenchloridlösung. γ -Diketone: Bildung von Pyrrolderivaten.

α_5) Ungesättigte Ketone, speziell α - β -ungesättigte Ketone; letztere zeigen häufig anormales Verhalten gegenüber Ketonreagenzien⁵. Zur Charakterisierung können die Färbungen mit konz. Schwefelsäure dienen (Halochromie).

β) Ester oder Lactone. Dieselben werden durch Kochen mit methylalkoholischem Natron verseift. Man verwendet dazu eine ca. 8—10proz. Lösung, am einfachsten hergestellt durch Eintragen von Natrium in Methylalkohol unter nachträglichem Zusatz von ca. 5% Wasser. Zur Voranalyse kocht man das zu prüfende Produkt ca. 1 Stunde mit ungefähr 5—10 Teilen methylalkoholischem Natron und prüft, ob bei Zusatz von Wasser klare Lösung eintritt (leicht verseifbare Ester von niederen Alkoholen). Liegt ein Ester eines in Wasser schwerlöslichen Alkohols vor, dann entsteht keine klare Lösung, sondern bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Alkohol aus, der oft nur schwer (evtl. Geruch) von dem Ester — resp. indifferenten Bestandteilen — unterschieden werden kann. In derartigen Fällen kann nur die genaue Untersuchung entscheiden, ob ein Ester vorliegt. Folgende Möglichkeiten sind zu beachten:

¹ Der Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonsyls ist sehr bedeutend; es ist fraglich, ob Atomgruppen durch ihre Raumerfüllung die Reaktion behindern.

² Reagieren zum Teil leicht mit Phenylhydrazin.

³ Bei der Darstellung der Oxime (S. 104) ist an Stelle von Natronlauge Bariumcarbonat zu verwenden.

⁴ Osazone bilden sich auch aus Ketolen mit Phenylhydrazin (Benzoin).

⁵ HARRIES: Liebigs Ann. 330, 185 (1904).

β_1) Ester von in Wasser schwerlöslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Man verseift mit der 5—6fachen Menge ca. 25proz. Kalilauge unter Erhitzen am Rückflußkühler (Siedesteinchen, um das Stoßen zu vermeiden), bis völlige Lösung des Öles eingetreten ist. Zum Nachweis des Alkohols destilliert man ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit ab und identifiziert ihn in dem Destillat mit p-Nitrobenzoylchlorid nach S. 64. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wird die Säure ausgefällt und evtl. abfiltriert oder in Äther aufgenommen; dann, wenn sie in Äther löslich ist, nach Gruppe S. F. I A oder, wenn unlöslich, nach Gruppe S. F. IV untersucht.

β_2) Ester von in Wasser und in Äther leichtlöslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Es wird mit Kalilauge verseift, die Alkohole wie oben nachgewiesen. Beim Ansäuern tritt keine Ausscheidung der Säure ein; zu ihrer Gewinnung muß mit Äther evtl. im Extraktionsapparat extrahiert werden (vgl. Gruppe S. F. II A).

β_3) Ester von in Wasser leicht-, in Äther schwerlöslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Der Nachweis des Alkohols gelingt leicht entsprechend den vorigen Angaben. Der Nachweis einer Säure der Gruppe S. F. III A ist dagegen schwerer.

Man versucht entweder, die Säure nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch tagelanges Extrahieren (im Apparat von KUTSCHER-STEUDEL) zu gewinnen oder sucht nach genauem Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure Calcium- resp. Barium- oder Bleisalze auszufällen (letztere vermischt mit Bleichlorid).

Zur Gewinnung der freien Säuren verfähre man nach S. 116.

β_4) Ester von schwerflüchtigen, in Wasser nicht-löslichen, in Äther löslichen Alkoholen mit anderen Säuren. Zur Gewinnung des Alkohols wird mit der 6—10fachen Menge 10proz. methylalkoholischer Natronlauge verseift, dann mit viel Wasser verdünnt, der ausgeschiedene Alkohol in Äther aufgenommen und zur Entfernung des Methylalkohols einige Male mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der schwerflüchtige Alkohol nach S. 95 untersucht. Die alkalische Lösung säuert man nach dem Vertreiben des Alkohols an und isoliert die Säure nach β_1 , β_2 , β_3 . Hier können auch leichtflüchtige Säuren (Fettsäuren) vorhanden sein, die durch Extraktion mit Äther zu gewinnen sind und entsprechend den Angaben auf S. 62 charakterisiert werden. In diese Gruppe gehören auch die Wachse.

β_5) Ester von Alkoholen, die in Wasser leicht-, in Äther schwerlöslich sind, mit Säuren, z. B. Glycerinacetate, ferner Fette. Beim Verseifen mit methylalkoholischem Natron und Zusatz von Wasser tritt in der Regel völlige Lösung evtl. Ausscheidung von Seife ein. Die Gewinnung der Säure kann nach β_1 oder β_2 erfolgen, wenn sie der Gruppe I, II oder IV angehört¹. Es können auch hier wasserlösliche leichtflüchtige Säuren vorhanden sein (z. B. Essigsäure); diese sind (s. S. 62) durch Extraktion mit Äther zu gewinnen. Die Identifizierung des in Wasser löslichen Alkohols der Gruppe III ist dagegen schwierig. Sie gelingt nach Entfernung der organischen Säure und Wegkochen des Alkohols durch Überführung in ein unlösliches Benzoat. (Schütteln mit Benzoylchlorid und einem großen Überschuß von Natronlauge, vgl. S. 114.)

Zur Gewinnung des Alkohols wird hier zweckmäßig durch Erhitzen mit Wasser im Bombenrohr auf 120° unter Zusatz einer Spur Schwefelsäure verseift, die Säure in Äther aufgenommen und in der wässrigen Lösung der wasserlösliche Alkohol durch Überführung in das Benzoat charakterisiert.

β_6) Ester von Phenolen mit Säuren. Nach dem Verseifen mit methylalkoholischem Natron tritt bei Zusatz von Wasser klare Lösung ein (Unterschied von β_4). Verseift man mit 25proz. Kali, so ist kein Alkohol abzudestillieren (Unterschied von Gruppe $\beta_1, \beta_2, \beta_3$). Durch Ansäuern werden die Säuren und Phenole resp. Naphthole (mehrwertigen Phenole) in Freiheit gesetzt. Man äthert aus resp. extrahiert mit Äther und prüft die ätherische Lösung mit Eisenchlorid in Methylalkohol (Unterscheidung von Gruppe β_5). Die Trennung von Phenolen und Säuren hat nach S. F. I A und B zu geschehen. Hier können auch flüchtige Säuren vorliegen, die durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Bicarbonat abgetrennt werden. Die Bicarbonatlösung wird nach S. 62 auf die Säure verarbeitet.

Bei Estern von mehrwertigen Phenolen färbt sich die alkalische Lösung durch Autoxydation dunkel, wenn nicht in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wird (evtl. Verseifen mit Salzsäure).

β_7) Lactone. Dieselben werden ebenfalls durch methylalkoholisches Natron verseift. Beim Ansäuern kann das Lacton zurückgebildet werden; vgl. den Übergang von Cumarin in Cumarsäure.

β_8) Säureanhydride². Manche Säureanhydride sind so beständig, daß sie beim vorsichtigen Schütteln mit Sodalösung oder

¹ Säuren der Gruppe S. F. III sind hier nicht wichtig.

² Die meisten Säureanhydride gehören in die Gruppe S. F. V, da sie im Analysengang verändert werden.

Natronlauge nur teilweise aufgespalten werden, sich also hier in dieser Gruppe vorfinden. Beim Kochen mit methylalkoholischem Natron werden sie in die Säuren verwandelt, ebenso beim Erhitzen mit Anilin in Säureanilide.

γ) **Alkohole.** Aliphatische Alkohole von mittlerem und hohem Molekulargewicht, gesättigte und ungesättigte Terpenalkohole, aliphatisch-aromatische Alkohole. (Geruch!)

Alkohole kann man neben Äthern und Kohlenwasserstoffen (bei Abwesenheit von Estern, Ketonen und Aldehyden) durch die Reaktion mit Natrium resp. durch Salzsäureentwicklung mit Phosphorpentachlorid¹ erkennen. Sicherer und allgemein anwendbar ist die Überführung in die sauren Phthalester (S. 102). Zur Charakterisierung können Nitrobenzoylderivate hergestellt werden, oder Urethane mit α -Naphthyl- oder Phenylisocyanat (ferner S. 56, 60, Anm. 1). Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessiglösung. Zur Charakterisierung der ungesättigten Alkohole Zusatz von Brom in Schwefelkohlenstoff².

δ) **Äther.** Höhermolekulare aliphatische Äther, hauptsächlich Äther von Phenolen und Naphtholen, speziell Methyl- und Äthyläther.

Zur Identifizierung der letzteren: Aufspaltung durch Kochen mit Jodwasserstoff im Zeiselschen Apparat³. In die Vorlage gibt man wenig Dimethylanilin; Methyljodid, langsamer Äthyljodid setzen sich unter Bildung der quaternären Ammoniumsalze um⁴, die sich hauptsächlich bei Zusatz von Äther ausscheiden; Schmelzpunkt, evtl. quantitative Bestimmung des Methoxyls resp. Äthoxyls nach ZEISEL⁵.

In der zurückbleibenden, durch Jodausscheidung dunklen Lösung kann das Phenol durch Zugabe von Wasser, Ausäthern und Schütteln mit Natriumbisulfit zur Entfernung des Jodes gewonnen werden, evtl. wird es durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen gereinigt und nach S. F. I B identifiziert. Weiter können zur Charakterisierung der Phenoläther Nitroderivate hergestellt werden, die mit Zinn und Salzsäure zu Aminen reduziert werden; diese werden endlich, ohne sie zu isolieren, sofort nach der Schotten-Baumanschen Methode benzoiliert und der Schmelzpunkt der Benzoylderivate geprüft.

¹ Phosphorpentachlorid wirkt beim Erhitzen auf Phenoläther chlorierend ein. Vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 28, R. 612.

² Vgl. Anm. 3, S. 57.

³ Diphenyläther wird nicht angegriffen.

⁴ Vgl. WILLSTÄTTER u. UTZINGER: Liebigs Ann. 382, 148 (1911).

⁵ Vgl. HANS MEYER, 4. Aufl., S. 892.

Weiter Allyläther; vgl. ihre Umlagerung zu Propenylderivaten mit Alkalien; ferner zu Allylphenolen¹ beim Erhitzen. Vorsicht bei der Prüfung auf Doppelbindungen mit Bromlösung, da auch einfache Phenoläther leicht reagieren.

ε) Kohlenwasserstoffe. ε₁) Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, vor allem der Terpenreihe, reagieren mit Kaliumpermanganat, evtl. in alkoholischer Lösung² unter Zusatz von etwas Soda zur Permanganatlösung, und entfärben eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff momentan. Mono- und bicyclische Terpene, z. B. Limonen und Pinen, können durch Titration mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff unterschieden werden. Man löse dabei ca. 1—2 g reinen Kohlenwasserstoff in ca. 10—20 ccm reinem Schwefelkohlenstoff und titriere unter Abkühlen mit Eiswasser mit einer $\frac{1}{2}$ n-Lösung von Brom und Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 57), bis die Farbe kurze Zeit bestehen bleibt³. Wegen Überführung der Terpenkohlenwasserstoffe in kristallisierte Derivate (Limonen in Tetrabromid resp. Dipentendihydrobromid) siehe L.

Man beachte, daß Polyphenyläthylenderivate, z. B. Stilben, oder Tetraphenyläthylen⁴ mit Brom nur langsam oder gar nicht reagieren.

ε₂) Flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe. Höhere Homologe des Benzols (Cumol), Tetralin, Methylnaphthalin sind am Verhalten gegen konz. Salpetersäure oder rauchende Schwefelsäure als aromatische Verbindungen zu erkennen, in manchen Fällen als Pikrate zu charakterisieren. Bestimmung der Zahl und Stellung der Seitenketten durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure und Untersuchung der entstandenen Benzolcarbonsäuren.

Feste Kohlenwasserstoffe mit aromatischem Charakter. Polyphenylmethanderivate und kondensierte Kohlenwasserstoffe lassen sich meist durch Pikrate charakterisieren, weiter können in vielen Fällen durch Oxydation mit Natriumbichromat in essigsaurer Lösung Derivate hergestellt werden. (L.)

ε₃) Feste und flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe ohne aromatischen Charakter. Höhersiedende Paraffinkohlenwasserstoffe, Cycloparaffine, Dekalin sind nicht leicht zu charakterisieren, evtl. durch spezifisches Gewicht und Refraktion.

¹ CLAISEN u. EISLEB: Liebigs Ann. **401**, 21 (1913).

² In diesem Falle führe man eine Vergleichsprobe mit reinem Alkohol unter denselben Bedingungen aus.

³ Über quantitative Bestimmung der Doppelbindung durch Titration mit Brom vgl. HANS MEYER, 4. Aufl., S. 1126.

⁴ In Äther schwer löslich; Gruppe S. F. IV.

b) Enthält noch Stickstoff.

1. Schwachbasische Verbindungen, die aber mit 2n-Salzsäure keine Salze bilden. Diese lassen sich dadurch charakterisieren, daß mit konz. Salzsäure Salzbildung eintritt¹, in manchen Fällen unter Lösung, in anderen unter Ausscheidung eines schwerlöslichen Chlorhydrates. Man prüfe am besten so, daß in die ätherische Lösung der Substanz Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wird. Alsdann scheidet sich das Chlorhydrat als Niederschlag ab. Bei Anwesenheit von o- und p-Nitroanilin entfärbt sich dabei die ätherische Lösung². Auch Säureanilide, wie z. B. Acetanilid, geben dabei in Äther unlösliche Salze.

Diese schwachbasischen Körper sind alle fest und sind durch den Schmelzpunkt zu identifizieren. Benzoylderivate können nach der Schotten-Baumannschen Reaktion bei diesen schwachbasischen Verbindungen nicht oder nur schwer gewonnen werden³. Die primären Amine lassen sich diazotieren. Wegen der Hydrolyse der Ammoniumsalze muß in konz. salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung gearbeitet werden. Die erhaltenen Diazolösungen kuppeln (auch in saurer Lösung) mit R-Salz.

2. Nitroverbindungen (in konz. Salzsäure unlöslich). Charakteristisch: Farbe, Verhalten beim Erhitzen und häufig auch der Geruch.

α) Aromatische Nitroaldehyde geben mit Phenylhydrazin kristallisierte Derivate⁴, weiter Darstellung von Schiffchen Basen mit Anilin. Hierher gehören auch Nitroketone, deren Carbonylgruppe schwerer nachzuweisen ist.

β) Aromatische Nitrosäureester. Nach Verseifen mit 20—25proz. Kali Bestimmen des Alkohols durch Abdestillieren, der Säure durch Ansäuern (vgl. S. 76).

γ) Nitroalkohole; Oxydation zu Säuren.

δ) Mono-Nitroverbindungen von Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern. Meist flüssig oder tiefschmelzend. Werden zur Charakterisierung entweder in Polynitroverbindungen übergeführt; am besten mit Zinn und konz. Salzsäure zu primären Aminen reduziert (ca. 2 g des Nitrokörpers mit ca. 5 g Zinngranalien

¹ Dabei tritt häufig teilweise Zersetzung ein, besonders bei Formanilid. Bei Abscheidung mit gasförmigem Chlorwasserstoff ist die Gefahr geringer.

² Die Salze der Nitroaniline sind zum Unterschied von den freien Basen nur schwach farbig.

³ Besser erhitzt man die Base mit Benzoylchlorid, vgl. S. 85.

⁴ Nitroverbindungen, vor allem Polynitroverbindungen, reagieren mit Phenylhydrazin. Vgl. VON WALTER: Über die Reaktion resp. Reduktion von Nitrokörpern mit Phenylhydrazin. J. prakt. Chem. 53, 433.

und 10—20 ccm konz. Salzsäure). Nach dem Zusatz von verdünnter, schließlich konz. Kalilauge unter Kühlung bis zur Lösung des Zinnniederschlags äthert man die primäre Base aus, die dann in etwas Salzsäure aufgenommen wird. Mit Benzoylchlorid wird sie durch Überführung in ein Benzoylderivat charakterisiert, ohne isoliert zu werden.

ε) Polynitroverbindungen (Polynitraniline)¹ sind in der Regel gut krystallisiert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe zu identifizieren.

3. Nitrile. Flüssig oder tiefschmelzend. Geruch! Zur Identifizierung verseift man durch Kochen mit 20proz. Schwefelsäure oder mit 10proz. methylalkoholischem Natron. Im letzteren Fall entweicht Ammoniak. Der Alkohol wird zum Nachweis der Säure vertrieben, diese nach Zusatz von Wasser durch Ansäuern frei gemacht. Bei den einfachen Nitrilen, die in Betracht kommen, fällt die Säure aus oder läßt sich in Äther leicht aufnehmen und nach S. F. I A identifizieren; evtl. Reduktion der Nitrile zu primären (alkalisch reagierenden) Aminen und deren Identifizierung. (Unterscheidung von aromatischen Nitroverbindungen.)

4. Azoverbindungen usw. Es kommen nur aromatische Derivate in Betracht, die fest sind und durch die Farbe auffallen (Azoxykörper, schwachfarbig), endlich aromatische Hydrazokörper, die im reinen Zustand farblos sind; die Laboratoriumspräparate sind mehr oder weniger zu Azoverbindungen autoxydiert. Alle diese Produkte können durch den Schmelzpunkt identifiziert werden und lassen sich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Amine überführen. Man beachte die Benzidinumlagerung der Hydrazokörper mit konz. Salzsäure.

5. Säureamide, Säureanilide und Derivate. Diese Verbindungen sind alle gut krystallisiert, fest, oft in Äther und Wasser schwer löslich, so daß sie in der Gruppe IV vorhanden sind. Manche Säureanilide haben schwachbasischen Charakter, bilden, wie Acetanilid, mit konz. Salzsäure Salze (vgl. S. 97). Viele Produkte sind durch den Schmelzpunkt zu identifizieren; doch sind gerade hier viele Kombinationen möglich, z. B. aliphatische oder aromatische Säuren, verbunden mit verschiedenen Aminderivaten, bei denen die Identifizierung durch den Schmelzpunkt allein oft schwer gelingt. Solche Produkte können durch längeres, 5—10stündiges Kochen mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure gespalten werden. Bleibt das Produkt unverändert (Schmelzpunkt und Mischprobe), so

¹ Diese sind neutral, aber in Äther schwer löslich, gehören also vor allem in die Gruppe IV.

wiederhole man die Spaltung durch Erhitzen im Bombenrohr auf 150°. Beim Aufarbeiten können folgende Fälle eintreten:

α) Die Reaktionsprodukte sind nach Zusatz von Wasser löslich. Es wird dann die saure Lösung mit Äther extrahiert und die so gewonnene Säure, meist eine leichtflüchtige Fettsäure, nach S. 62 untersucht.

Zur Gewinnung der Base wird alkalisch gemacht; dabei kann sich dieselbe ausscheiden und wird in Äther aufgenommen (vgl. S. 82), oder sie bleibt gelöst und ist flüchtig. Prüfung der Dämpfe mit Curcumapapier, Charakterisierung der leichtflüchtigen Amine resp. des Ammoniaks als Nitrobenzoylderivate oder p-Toluolsulfamidderivate (vgl. S. 63, 118). Die Sulfamidderivate erlauben wieder eine Unterscheidung von primären und sekundären Basen (vgl. S. F. I C, S. 85, 86).

β) Das Reaktionsprodukt ist nach dem Zusatz von Wasser zum Teil ungelöst, dann kann eine schwerlösliche Säure oder ein schwerlösliches Chlorhydrat einer Base — evtl. ein Gemisch beider — vorliegen. Man schüttelt mit Äther und prüft, falls eine Säure der Gruppe S. F. I A in Lösung geht, die salzsaure Lösung wie oben auf die Base. Im anderen Fall zersetzt man das Chlorhydrat der Base mit Lauge, nimmt die freie Base in Äther auf und gewinnt weiter durch Ansäuern, evtl. Extrahieren, die Säure¹.

6. Säurehydrazide (Phenylhydrazide usw.). Für die Analyse dieser Körper gilt das für die Amidderivate Gesagte. Nach dem Spalten der Hydrazide mit Salzsäure läßt sich Hydrazin — resp. Hydrazinderivat — meist leicht charakterisieren. (Reduktion von Fehlingscher Lösung.)

7. Cyclische Verbindungen. Indolderivate. Geruch. (L.)

c) Enthält weiter Halogen.

Prüfung auf Art und Bindungsweise des Halogens durch Kochen mit einer ca. 2n-Lösung von methylalkoholischer Natronlauge (vgl. L. F. I, S. 58).

1. Halogen im aromatischen Kern substituiert, Halogen nicht abspaltbar. Geruch.

α) Halogen- und Polyhalogensubstitutionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe. Zum Teil flüssig, zum Teil fest. Sie können häufig durch Nitrieren in feste Halogen-nitroderivate oder Halogenpolynitroderivate verwandelt werden. Halogenderivate, die Seitenketten enthalten, z. B. Halogentoluole,

¹ Weitere Fälle brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, weil die komplizierteren Anilide in Äther und Wasser schwer löslich sind, also in Gruppe S. F. IV gehören.

lassen sich durch Kochen mit 5proz. Kaliumpermanganatlösung in Halogenbenzoesäuren überführen und so charakterisieren. Bei flüssigen Produkten Identifizierung durch spezifisches Gewicht und Refraktion.

β) Halogensubstituierte aromatische Aldehyde, Säureester, Alkohole und Phenoläther. Die Bindungsart des Sauerstoffs muß hier wie oben bei den kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen untersucht werden.

2. Halogen in der Seitenkette aromatischer Verbindungen substituiert. Schon durch den unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch¹ können diese Stoffe von den im Kern substituierten Halogenderivaten, die angenehm aromatisch riechen, unterschieden werden. Halogen abspaltbar. Beim Oxydieren dieser Verbindungen durch Kochen mit Kaliumpermanganat erhält man Benzoesäure resp. Substitutionsprodukte, z. B. halogensubstituierte Benzoesäure, wenn Halogen im Kern und in der Seitenkette vorhanden ist. Man untersucht die Produkte, die beim Kochen mit konzentrierter Pottaschelösung entstehen; Unterschied von Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid.

3. Rein aliphatische Halogenverbindungen. Halogen abspaltbar, Geruch. Beim Kochen mit Kaliumpermanganat erhält man keine aromatischen Säuren, sondern nur einfache Oxydationsprodukte: polyhalogensubstituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, ferner Halogensubstitutionsprodukte höhermolekularer aliphatischer oder alicyclischer Kohlenwasserstoffe. Die ersteren werden durch Schmelzpunkt oder durch spezifisches Gewicht und Refraktion identifiziert, letztere evtl. durch Verseifung zu Alkoholen und Oxydation derselben.

Ester von halogensubstituierten Fettsäuren: die Halogenessigester, die sehr unangenehm riechen, können mit Ammoniak in Halogenacetamide übergeführt und so charakterisiert werden.

d) Enthält weiter Halogen und Stickstoff.

Man prüfe wieder die Bindungsart des Halogens durch Kochen mit 2n-methylalkoholischem Natron. Folgende Körperklassen kommen in Betracht:

1. Halogennitroverbindungen. Man beachte, daß das Halogen durch Eintritt von Nitrogruppen, hauptsächlich in o- und p-Stellung, beweglich wird, so daß Polynitrohalogenverbindungen ein leicht abspaltbares Halogen besitzen; meist feste, schwachfarbige Substanzen, die durch Schmelzpunkt zu charakterisieren sind. Bei

¹ In diese Gruppe gehören einige Tränengase.

Mononitroverbindungen reduziert man die Nitrogruppe und stellt Amine her, die wieder durch die Benzoylderivate charakterisiert werden.

2. Halogensubstituierte aromatische Amine mit schwachbasischem Charakter. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung werden Salze abgeschieden, die durch Wasser hydrolysiert werden.

3. Säureanilidderivate von halogensubstituierten Aminen. Sie sind gut kristallisiert, die meisten Produkte schwer löslich und in der Gruppe S. F. IV enthalten. Durch Erhitzen mit Säuren werden sie gespalten.

4. Amid- resp. Anilidderivate aliphatisch-halogensubstituierter Säuren. Halogen hier leicht abspaltbar. Meist gut kristallisiert mit charakteristischem Schmelzpunkt. Durch Verseifen ist der basische Bestandteil (vgl. Zerlegung der Säureamidderivate S. 98) leicht zu charakterisieren, schwerer die Säure.

e) Enthält weiter Schwefel.

1. Thioäther, Thioester. Meist flüssig, am Geruch zu erkennen, mit konz. Salpetersäure heftige Reaktion. Zur Charakterisierung von Thioäthern Überführung in Sulfone, von Thioestern Verseifung mit alkoholischem Kali.

2. Ester der Schwefelsäure¹. Dimethylsulfat (giftig!), reaktionsfähig. Nach Verseifen durch Kochen mit Alkalien ist der Alkohol neben Schwefelsäure nachzuweisen.

3. Ester von aliphatischen und aromatischen Sulfosäuren¹. Dieselben sind leicht zu verseifen, so daß sie wie Dimethylsulfat neben Verbindungen der Gruppe S. F. I A, B und C nicht vorkommen können. Untersuchung durch Verseifen mit 20 proz. Kalilauge, Bestimmung eines flüchtigen Alkohols durch Abdestillieren; die Sulfosäure läßt sich durch Überführen in Sulfosäurechlorid und Amidderivate identifizieren (vgl. S. F. III A, c, S. 113).

f) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel.

1. Senföle. Flüssig oder tief schmelzend, Geruch. Zur Charakterisierung Überführung in Thioharnstoffderivate. (Sie können also in einer Mischung nur bei Abwesenheit von primären und sekundären Basen vorhanden sein.)

2. Sulfosäureamidderivate von sekundären Basen. Vielfach in Äther schwer löslich, so daß sie in Gruppe S. F. IV gehören. Sie sind gut kristallisiert. Um die Komponenten zu gewinnen, zersetzt man durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (vgl. S. 98).

¹ Gehören zu Gruppe V, da sie leicht zersetzt werden.

Trennungen in Gruppe D.

In Gemischen dieser Gruppe liegen die verschiedenartigsten Substanzen vor, die rein organischen Charakter, also ähnliches physikalisches Verhalten zeigen. Ein allgemeiner, für viele Mischungen gültiger Trennungsgang findet sich in Tabelle 5. Bei der Benutzung dieser Tabelle beachte man, daß nicht mit jedem Gemisch alle Operationen, die in der Tabelle bezeichnet sind, vorgenommen werden müssen. Ist das Gemisch z. B. stickstofffrei, so können schwache Basen, ebenso Nitrokörper nicht vorliegen. Betreffende Operationen, die zur Abtrennung dienen sollen, bleiben selbstverständlich weg.

Gerade bei Flüssigkeiten dieser Gruppe wird man oft schwer erkennen können, ob eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch vorliegt, wenn die Flüssigkeiten annähernd die gleichen physikalischen Eigenschaften haben (z. B. wird man leicht einen Gehalt von Oxalester in Malonester übersehen, wenn man nicht quantitativ arbeitet); deshalb untersucht man in solchen Fällen die Refraktion von Vor- und Nachlauf (vgl. S. 45) oder führt in feste Derivate über.

Auf folgende wichtige Trennungsmethoden sei noch besonders eingegangen:

1. Aldehyde und einige Ketone (besonders hydroaromatische) lassen sich von allen anderen Verbindungen dadurch abtrennen, daß man ätherische Lösungen des Gemischs mit einer konz. Natriumbisulfitlösung schüttelt. Die Bisulfitadditionsprodukte scheiden sich dabei meist fest aus und werden durch Abfiltrieren von der wässerigen und ätherischen Lösung getrennt und mit Äther gut ausgewaschen. Aus diesen Additionsprodukten können die Aldehyde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Sodalösung in Freiheit gesetzt und durch Aufnehmen in Äther isoliert werden.

Die ursprüngliche ätherische Lösung enthält die übrigen Neutralverbindungen und wird weiter verarbeitet. Die wässrige Bisulfitlösung wird ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert, um zu prüfen, ob noch lösliche Bisulfitadditionsprodukte enthalten sind.

2. Zur Abtrennung von höheren primären und sekundären Alkoholen von anderen neutralen Verbindungen wird das Gemisch 3—4 Stunden mit Phthalsäureanhydrid am Steigrohr auf 130° erhitzt. Dann wird in Äther aufgenommen, mit 2n-Sodalösung die sauern Phthalsäureester von anderen Neutralstoffen getrennt.

Zur Gewinnung der Alkohole wird die alkalische Lösung der sauern Phthalsäureester durch Erhitzen verseift, der Alkohol in Äther aufgenommen und durch Derivate (z. B. durch p-Nitro-

benzoate) charakterisiert. Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid können auch schwachbasische Amine reagieren und weiter leicht zersetzliche Ester verändert werden.

3. Schwachbasische Amine, Säureamide und Säureanilide lassen sich von den übrigen neutralen Körpern dadurch abtrennen, daß man in die trockene ätherische Lösung Chlorwasserstoff einleitet. Dabei scheiden sich Chlorhydrate dieser schwachen Basen in fester Form aus, die abfiltriert und mit trockenem Äther nachgewaschen werden. Diese Chlorhydrate werden durch Zusatz von Wasser hydrolysiert; die ätherische Lösung wird dann weiter verarbeitet. Diese Trennungsmethode ist natürlich nur mit großer Vorsicht zu gebrauchen, da beigemengte Ester sehr leicht verseift werden, hauptsächlich bei Zutritt von Feuchtigkeit.

4. Zum Abtrennen von Estern wird mit wässriger oder alkoholischer Alkalilauge verseift. Dabei werden auch Halogenderivate verändert, soweit das Halogen in der Seitenkette sich befindet und in Alkohole, Ketone, Aldehyde oder Säuren verwandelt. Diese Verseifung der Ester mit Alkalilauge ist deshalb nur dann auszuführen, wenn nach der Vorprobe kein abspaltbares Halogen vorhanden ist. Die Verseifung verläuft leichter in alkoholischer Lösung als in wässriger, aber in ersterem Fall kann nur auf Säuren geprüft werden und nicht auf flüchtige Alkohole. Nach dem Verseifen mit alkoholischer Alkalilauge (am besten arbeitet man mit Methylalkohol als Lösungsmittel) vertreibt man vorsichtig einen Teil des Lösungsmittels auf dem Wasserbad, verdünnt durch Zusatz von Wasser und nimmt die neutralen, unverseiften Teile in Äther auf. Die alkalische Lösung wird auf Säuren geprüft, wobei sich die auf S. 93 geschilderten Fälle ergeben können.

Zur Prüfung auf flüchtige Alkohole muß mit 25proz. Kalilauge verseift werden. Die flüchtigen Alkohole werden abdestilliert, durch Destillation gereinigt und in Form der p-Nitrobenzoate charakterisiert (vgl. S. 64). Höhsiedende Alkohole, die sich unter den neutralen Teilen befinden, müssen mit Phthalsäureanhydrid abgetrennt werden.

Beim Vorliegen von Halogenderivaten verseift man durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, nimmt in Äther auf und trennt die entstandenen Säuren ab. In einer besonderen Probe muß durch Verseifen mit Alkalilauge auf die flüchtigen Alkohole geprüft werden. Man beachte, daß bei beiden Verseifungsmethoden Säureamide und Nitrile ebenfalls gespalten werden.

5. Nitroverbindungen werden durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die wasserlöslichen Salze von aromatischen Aminen

verwandelt. So lassen sie sich von indifferenten Bestandteilen, die von dieser Reaktion nicht angegriffen werden, also von Kohlenwasserstoffen, beständigen aromatischen Ketonen und Phenoläthern trennen. Ester werden gleichzeitig verseift und müssen vorher entfernt werden.

Zum Aufarbeiten macht man nach der Reaktion das Gemisch stark alkalisch und nimmt mit Äther auf. Man erhält so im Äther ein Gemisch von primären Basen mit indifferenten Bestandteilen, das durch Schütteln mit Salzsäure getrennt wird (vgl. Trennung von S. F. I C und S. F. I D).

6. Zur Abtrennung der Ketone von indifferenten Bestandteilen, von Phenoläthern und Kohlenwasserstoffen, kann man erstere in schwerlösliche Derivate überführen, in Phenylhydrazone, Semicarbazone, und dann die indifferenten Bestandteile in Äther resp. Petroläther aufnehmen. Die Trennung ist meist nicht quantitativ. Am besten stellt man ein Oxim des Ketons her, nimmt dasselbe und die anderen Neutralbestandteile in Äther auf, entzieht es durch Schütteln mit Natronlauge und trennt so Ketone von den Neutralbestandteilen ab.

Zur Darstellung der Oxime wird das Gemisch in alkohol. Lösung mit $1\frac{1}{2}$ —2 Mol Hydroxylaminchlorhydrat und $4\frac{1}{2}$ —6 Mol Ätzkali versetzt. (Dabei muß man das Molekulargewicht des Ketons aus den physikalischen Eigenschaften ungefähr abschätzen und nimmt an, daß das ganze Gemisch nur aus Ketonen bestände.) Nach ca. 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Alkohol verdampft und nach Zusatz von Wasser wird angesäuert und ausgeäthert. Beim Schütteln mit 20proz. Natronlauge werden die Oxime abgetrennt, dabei muß wegen des schwach sauren Charakters der Oxime diese Behandlung mehrmals, zuletzt mit 40proz. Lauge fortgesetzt werden. Nach dem Ansäuern fallen entweder die Oxime fest aus oder werden in Äther aufgenommen. Statt die Oxime mit Natronlauge der ätherischen Lösung zu entziehen, kann man auch nach dem Trocknen der letzteren mit Glaubersalz Chlorwasserstoff einleiten, wobei die salzsauren Salze der Oxime häufig quantitativ ausfallen. Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure wird das Keton regeneriert und durch Überführung in andere Derivate charakterisiert.

7. Gemische von Phenoläthern und Kohlenwasserstoffen werden mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure behandelt, evtl. im Zeiselapparat unter Auffangen des Methyl- resp. Äthyljodids. Der Inhalt des Zeiselapparates wird durch Zusatz von Natriumbisulfitleösung entfärbt. Das durch Spaltung entstandene Phenol und die Kohlenwasserstoffe werden in Äther aufgenommen. Durch

Schütteln mit Natronlauge wird das Phenol vom Kohlenwasserstoff abgetrennt.

8. Gemische von Kohlenwasserstoffen¹ und aromatischen Halogenderivaten können dadurch getrennt werden, daß man die Seitenketten der Kohlenwasserstoffe durch Kochen mit Permanganat oder Chromsäurelösung oxydiert. Halogenderivate, die keine Seitenkette haben, bleiben dabei unverändert.

9. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Halogenaryle können durch Sulfurierung der beiden letzteren und Eingießen in Wasser, worin die Sulfosäuren leicht löslich sind, getrennt werden. Aus letzteren ist die Sulfogruppe durch überhitzten Wasserdampf wieder abspaltbar (s. L.).

S. F. II. In Wasser und in Äther leichtlösliche Substanzen.

A. Säuren: Mittlere aliphatische Säuren, Oxysäuren usw.

B. Phenole: Mehrwertige Phenole.

C. Basen: Aliphatisch-aromatische Amine, Diamine, Aminophenole.

D. Neutralstoffe: Hydroxylverbindungen, Säureamide usw. (nicht Kohlenwasserstoffe).

Die Substanzen liegen nach Abtrennung der Gruppe S. F. I in der Regel in wässrigen Lösungen vor; geringe Mengen der Gruppe S. F. I können natürlich darin enthalten sein, sind aber hier nicht weiter zu untersuchen.

Zur Gewinnung der Verbindungen kann die wässrige Lösung im Vakuum eingedampft werden; dabei sind aber Verluste möglich, da einige Substanzen wasserdampflich sind.

Einfacher wird man deshalb die wässrige Lösung in einem Spiralextraktionsapparat mit Äther einige Stunden extrahieren, den Äther mit Natriumsulfat trocknen und vorsichtig auf dem Wasserbad abdestillieren.

Die auf die eine oder andere Methode gewonnene Substanz kann entweder fest oder flüssig sein. Bei festen Verbindungen tritt in manchen Fällen, hauptsächlich wenn dieselben nicht rein sind, langsam Krystallisation ein. Man lasse dann einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Zum Umkrystallisieren können neben Wasser die meisten organischen Lösungsmittel in Betracht

¹ Da die aromatischen Halogenderivate weit höher als Benzol siedend, kommen hier nur die höheren Homologen in Betracht.

kommen; in Alkohol sind die Substanzen dieser Gruppe meist sehr leicht löslich. Flüssigkeiten können häufig durch Destillation gereinigt werden; dabei muß man in der Regel im Vakuum arbeiten, da diese hydroxylhaltigen Verbindungen zersetzlicher sind als die der Gruppe S. F. I. Man prüfe die Substanz auf Elemente und ihre wässrige Lösung auf saure oder alkalische Reaktionen, ferner ihr Verhalten gegen Eisenchlorid. Ferner untersucht man, ob eine oder mehrere Substanzen vorliegen.

A. Säuren.

Die wässrige Lösung reagiert sauer.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

I. Die wässrige Lösung zeigt keine ausgesprochene Eisenchloridreaktion.

1. **Aromatische Oxysäuren** (Mandelsäure). Beim Kochen mit Kaliumpermanganat entstehen aromatische Säuren; Charakterisierung durch das Anilid.

2. **Aliphatische Säuren.** α) **Ketoncarbonsäuren** (Brenztrauben- und Lävulinsäure). Die wässrige Lösung reagiert leicht mit Kaliumpermanganat. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung, besser mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin, scheiden sich die Phenylhydrazone als gut kristallisierte Produkte ab.

β) **Ungesättigte aliphatische Säuren** (Crotonsäure). Die Lösung des Natronsalzes wird mit Kaliumpermanganat in der Kälte momentan oxydiert.

γ) **Fettsäuren** (Buttersäure, Valeriansäure). Flüssig; Geruch. Gegen Kaliumpermanganat beständig. Darstellung von Säurechloriden mit Thionylchlorid und Überführung in Anilide usw. (S. 62).

δ) **Dicarbonensäuren** (Malonsäuren, Glutarsäure). Malonsäure reagiert, hauptsächlich in der Wärme, leicht mit Kaliumpermanganat sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung; Glutarsäure ist dagegen in der Kälte beständig. Substituierte Malonsäuren identifiziert man, außer durch den Schmelzpunkt, am einfachsten dadurch, daß man durch Destillation die Essigsäuren herstellt, diese durch Kochen mit Thionylchlorid in Säurechloride überführt und als Anilide oder Toluidide charakterisiert.

ε) **Oxysäuren** (Glykolsäure). Gegen Kaliumpermanganat hauptsächlich beim Erwärmen unbeständig. Calciumsalz zum Unterschied von malonsauren Salzen löslich; Derivate: Phenylhydrazid.

II. Die wässrige Lösung zeigt Eisenchloridreaktion.

3. Polyoxybenzolcarbonsäuren (evtl. in Gruppe I oder IV).
Reagieren mit Kaliumpermanganat. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid resp. Chlorkohlensäuremethylester und Natronlauge tritt keine Ausscheidung ein (vgl. S. 75).

b) Enthält weiter Stickstoff.

Aromatische Aminosäuren, zum Teil in Wasser ziemlich schwer löslich (s. S. F. I A, S. 76).

c) Enthält weiter Halogen.

Halogensubstituierte Fettsäuren und Dicarbonsäuren. Die Halogenessigsäuren lassen sich durch Überführen in Säurechloride und Anilide, ferner Amide charakterisieren.

B. Phenole.

Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer und zeigt Eisenchloridreaktion.

1. Mehrwertige Phenole. Die Phenole dieser Gruppe zeigen schon ziemlich stark sauren Charakter, so daß die Unterschiede gegenüber schwachen Säuren weniger hervortreten. Da die Säuren S. F. II A meist stark sauer sind, ist evtl. eine Unterscheidung mit Bicarbonat möglich (vgl. Tab. 4). Dieselben lassen sich in wässriger Lösung durch Benzoylchlorid und Natronlauge oder Benzol- resp. p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren in unlösliche Derivate überführen und so charakterisieren¹. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch dunkel. Unterscheidung von o-, m- und p-Dioxybenzolen durch Eisenchloridreaktion (L.). Trennung von Resorcin, Hydrochinon mit Natriumbicarbonat (dabei tritt Carboxyl in den Benzolkern) (L.).

2. Enolverbindungen. Aliphatische oder aliphatisch-aromatische Verbindungen.

C. Basen.

Enthält Stickstoff.

Verbindungen mit basischem Charakter, nach Zusatz von n-Salzsäure nicht ausätherbar.

a) Aliphatisch-aromatische Amine. Benzylamin, evtl. höhermolekulare aliphatische Amine und Aminoalkohole. Die wässrige

¹ Vgl. Liebigs Ann. **254**, 252 (1889).

Lösung reagiert alkalisch; primäre und sekundäre Amine sind als Benzoylderivate resp. p-Toluolsulfochloridderivate zu charakterisieren.

b) Aromatische Diamine. Dieselben sind stärker basisch als die aromatischen Monamine. Das m-¹ und p-Produkt zeigt gegen Lackmus alkalische Reaktion; die Salze reagieren sauer. Meist feste, zum Teil unbeständige² Verbindungen, die durch Verharzungsprodukte dunkel gefärbt sind. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge lassen sich die primären (und sekundären) Amine in feste Benzoylderivate³ überführen, die in Säuren unlöslich sind. Mit Benzol- resp. p-Toluolsulfochlorid erhält man aus primären Aminen in Natronlauge lösliche Sulfamidderivate⁴.

Gemischte primäre, tertiäre Verbindungen, z. B. p-Aminodimethylanilin, geben in alkalischer Lösung unlösliche Monobenzoylprodukte, die noch basische Eigenschaften besitzen und sich zum Unterschied von den neutralen Dibenzoylprodukten in verdünnter Säure auflösen.

Unterscheidung von o-, m- und p-Derivaten: z. B. mit salpetriger Säure. (L.)

c) Aminophenole. Meist durch Verharzungsprodukte stark dunkelfarbig, die alkalische Lösung ist sehr empfindlich. Sie sind sehr schwer rein herzustellen und deshalb als Benzoylderivate resp. Benzolsulfochloridderivate zu isolieren und zu charakterisieren (vgl. S. 81, 109).

D. Neutralstoffe.

(Kohlenwasserstoffe kommen in dieser Gruppe nicht vor, da sie wasserunlöslich sind.)

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Hydroxylverbindungen. In Betracht kommen hier nur einige Derivate mehrwertiger Alkohole, z. B. Pinakon und Äther und Ester des Glycerins mit freier Hydroxylgruppe, ferner Lactone (Valerolacton), von Aldehyden Furfurol.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Säureamide, -anilide, Oxime. Aus einer n-Salzsäurelösung ausätherbar.

¹ Vgl. Anm. 1, S. 85. Verhalten gegen salpetrige Säure.

² Die Salze (Gruppe S. F. III) sind haltbarer.

³ Vgl. O. HINSBERG u. UDRANSKY: Liebigs Ann. **254**, 252 (1889).

⁴ Vgl. O. HINSBERG: Liebigs Ann. **265**, 178 (1891).

Säureamidderivate, wie Formanilid, höhere Fettsäureamide¹, Urethanderivate. Diese Produkte sind zum Teil kristallisiert; zu charakterisieren durch Spalten beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder Natronlauge (vgl. S. 98). Über Eigenschaften der Verbindungen vgl. S. 100.

c) Enthält weiter

1. Neutrale Verbindungen. Chlorhydrate von mehrwertigen Alkoholen.

Trennungen in der Gruppe S. F. II.

Hier liegen meist feste Substanzen vor; man überzeugt sich durch Behandeln mit Lösungsmittel, weiter durch Umkrystallisieren und Prüfung des Schmelzpunktes der einzelnen Fraktionen, ob die Substanz einheitlich ist, oder ob ein Gemisch vorliegt.

Die Trennung eines Gemisches von Verbindungen der Gruppe S. F. II gelingt leicht bei Substanzen verschiedenen Charakters, also beim Vorliegen von Säuren, Basen und neutralen Bestandteilen; falls Aminophenole resp. mehrwertige Phenole vorhanden sind, wird die Trennung erschwert, da die alkalische Lösung, vor allem der Aminophenole, sehr stark verharzt.

1. Ein Gemisch trennt man nach der Tabelle 6. Auch hier überzeugt man sich zuerst, ob das Gemisch stickstoffhaltig ist oder keinen Stickstoff enthält, weil man im letzteren Fall die die Trennung von Basen betreffenden Operationen nicht durchzuführen braucht.

2. Zur Trennung von Säuren, mehrwertigen Phenolen, basischen und neutralen Anteilen löst man in 2n-Natronlauge und extrahiert die basischen und neutralen Teile mehrere Stunden im Extraktionsapparat. Diese Trennungsmethode ist aber nur bei Abwesenheit mehrwertigen Phenolen und vor allem Aminophenolen anwendbar, da diese verharzen, also nur wenn sich die Substanz in Luft nicht oder nur in dunkler Flüssigkeit lösen kann — bei Abwesenheit Stickstoffatmosphäre in Stickstoffatmosphäre abdestilliert werden.

3. Säuren und mehrwertigen Phenolen wird nach der Trennung die alkalische Lösung angesäuert und die Säuren und mehrwertigen Phenole mit Äther extrahiert und nach Absatz 5 getrennt.

3. Aminophenole sind in alkalischer Lösung so empfindlich, daß sie stark zersetzt werden. Zur Trennung derselben von Säuren resp. von mehrwertigen Phenolen löst man das Gemisch in 2n-Salzsäure, extrahiert die salzsaure Lösung und gewinnt so Säuren,

¹ Acetamid ist in Äther unlöslich (S. F. III).

mehrwertige Phenole und neutrale Verbindungen, die dann weiter zu trennen sind. Die salzsaure Lösung, welche die Aminophenole enthält, wird sofort unter vorsichtigem Zusatz von Natronlauge mit Benzoylchlorid behandelt und so die Aminophenole als feste Benzoylderivate isoliert und charakterisiert.

Die Trennung der mehrwertigen Phenolen und Säuren erfolgt durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Phenole werden in unlösliche, neutrale Benzoylprodukte übergeführt, während die Säuren in Lösung bleiben. Nach dem Abfiltrieren der neutralen Benzoylderivate fällt beim Ansäuern Benzoesäure aus. Beim Extrahieren mit Äther erhält man die wasserlöslichen Säuren mit etwas Benzoesäure verunreinigt, die mit Petroläther entfernt werden kann.

Gute Dienste leistet ferner folgendes Verfahren: Man leitet in die alkalische Lösung Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein und extrahiert aus der bicarbonat-alkalischen Lösung die Phenole mit Äther, während die Säuren als Natriumsalze in der wässrigen Lösung zurückbleiben.

5. Aminosäuren (z. B. p-Aminobenzoesäure) sind von den übrigen Säuren und den Phenolen am besten dadurch zu trennen, daß man die trockne ätherische Lösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff sättigt. Dabei fallen die Chlorhydrate der Aminosäuren aus, die durch Natriumacetatlösung zersetzt werden. Durch Ausäthern im Kutscher-Steudel werden die Aminosäuren isoliert.

6. Zur Trennung von mehreren Säuren können natürlich Unterschiede in ihrer Löslichkeit (Lösungsmittel: Petroläther, Benzol) resp. in der ihrer Salze, speziell der Calciumsalze, verwandt werden.

7. Basen und Neutralstoffe können dadurch getrennt werden, daß man die ätherische Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt; dabei fallen die unlöslichen Chloride der Basen und Säuren aus. Letztere lassen sich durch Erhitzen in 200°C im Extraktionsapparate mit Petroläther aus der salzsauren Lösung zurückziehen.

S. F. III. In Wasser leicht- oder schwer- oder nichtlösliche Substanzen.

In dieser Gruppe befinden sich die Verbindungen mit anorganischem Verhalten.

Infolge des Auftretens von Salzen in dieser Gruppe wird die Zahl der Untergruppen noch um eine erhöht. Es können also folgende Substanzen vorliegen:

A. Säuren, insbesondere Oxy-, Amino- und Sulfosäuren.

B. Phenole sind in dieser Gruppe nicht vorhanden, da auch mehrwertige Phenole ätherlöslich sind (S. F. II).

C. Basen, insbesondere Oxyamine und Polyamine.

D. Neutralstoffe, z. B. Glycerin, Zucker.

E. Salze.

1. Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen.
2. Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren.
3. Salze von organischen Säuren mit organischen Basen.
4. Innere Salze: Betaine.

Die Salze von organischen Säuren und Basen werden in der Analyse nicht als solche charakterisiert, sondern durch ihre Komponenten, die natürlich allen Hauptgruppen angehören können. Sind freie Säuren oder Basen neben Salzen bzw. mehrere Salze anwesend, so läßt sich häufig nicht entscheiden, welche Salze ursprünglich aneinandergebunden vorlagen. In manchen Fällen läßt sich dies durch Vergleich der molekularen Mengen feststellen.

Nach Abtrennung der in Äther leichtlöslichen Verbindungen der Gruppe S. F. I und S. F. II liegen die Substanzen dieser Gruppe, falls keine Trennung der Gruppe S. F. IV nötig war, in fester Form, evtl. als Flüssigkeiten, vor; dagegen liegen sie in wässriger Lösung vor, wenn noch wasserunlösliche Substanzen der Gruppe S. F. IV vorhanden waren.

Im letzteren Fall dampft man eine Probe auf dem Wasserbad evtl. im Vakuum ein, um die Eigenschaften der Substanz kennenzulernen; infolge der Flüchtigkeit einzelner Substanzen (Glycol, Milchsäure) können dabei Verluste eintreten. Zu Reaktionen und Trennungen wird die wässrige Lösung benutzt.

Für die Reinigung der festen Verbindungen hat man in der Regel nur wenig Lösungsmittel zur Auswahl, zum Unterschied von der Gruppe S. F. I und S. F. II. Die in Äther unlöslichen Substanzen sind auch in den meisten typisch organischen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich, so daß außer Wasser wesentliche Alkohole, evtl. Eisessig oder Pyridin, als Lösungsmittel nicht kommen. Bei Polyhydroxylverbindungen (Polyaminoverbindungen) hat man es häufig mit hygroskopischen, schlecht krystallisierenden Substanzen zu tun; zur Krystallisation muß man oft längere Zeit im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure stehen lassen.

Viele feste Körper haben keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich beim Erhitzen, weil der Schmelzpunkt weit über dem Zersetzungspunkt liegt. Der Zersetzungspunkt kann je nach der Schnelligkeit der Temperatursteigerung ziemlich

stark variieren. Die Prüfung auf Reinheit und die Identifizierung ist deshalb erschwert; evtl. wird die Substanz unter dem Mikroskop auf Einheitlichkeit geprüft.

Die Substanzen lassen sich meist nicht durch Destillation reinigen, da hier nur schwerflüchtige, in der Hitze zersetzliche Verbindungen vorliegen. Auch Flüssigkeiten dieser Gruppe sind entweder nicht oder nur im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Um diese Verbindungen zu charakterisieren, wird man sich hier in allen Fällen bemühen, durch Einführung typisch organischer Gruppen das durch Hydroxyl- oder Aminogruppen bedingte anorganische Verhalten abzuschwächen und den organischen Charakter zu erhöhen. Dies geschieht hauptsächlich durch Einführung von Benzoyl-, Nitrobenzoyl- oder Benzolsulforeste mittels der Säurechloride nach der Schotten-Baumannschen Methode. Gerade für solche Verbindungen wurde dieselbe ausgearbeitet. Die in Wasser schwerlöslichen Derivate sind infolge der relativ großen Molekulargewichte auch in Äther wenig löslich, lassen sich aber vielfach aus anderen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Alkohol) umkristallisieren und reinigen.

Die vorliegende Substanz wird wieder auf Bestandteile geprüft, hauptsächlich auch auf das Vorhandensein von Metallen. Weiter stellt man fest, ob sich in der wässrigen Lösung Sulfat- oder Halogenionen auffinden lassen. Man beachte dabei, daß aliphatische Halogenverbindungen mit Silbernitrat in wässriger Lösung reagieren und so das Vorliegen von Halogenionen vortäuschen können.

A. Säuren.

Die wässrige Lösung reagiert sauer.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Gesättigte und ungesättigte aliphatische Di- und Polycarbonsäuren, Oxy Säuren. Oxalsäure, Bernsteinsäure und Tricarballoylsäure, Maleinsäure. Oxy monocarbonsäuren, Milchsäure, Oxypolycarbonsäuren, wie Äpfelsäure, Citronensäure und Polyoxycarbonsäuren (Weinsäure, Schleimsäure). Eine allgemeine Trennungs- und Unterscheidungsmethode für diese zum Teil sehr ähnlichen Verbindungen wird hier nicht angeführt. Man prüfe das Verhalten beim Erhitzen, ferner die Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat in alkalischer und saurer Lösung; die Bernsteinsäure ist beständig, die Unbeständigkeit wächst meist mit der Zahl der OH-Gruppen¹. Man stelle endlich die Löslichkeit von

¹ Citronensäure ist infolge der tertiären Hydroxylgruppe beständiger als Weinsäure.

Salzen, speziell der Calciumsalze, fest, evtl. der Zink- und Bleisalze (s. L.). Ein charakteristisches Verhalten zeigen weiter die Silber- salze, die in manchen Fällen sehr zersetzlich sind.

Säurechloride von Oxysäuren, die zur Überführung in Säure- anilide dienen sollen, lassen sich mittels Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid nicht gewinnen, da meist kompliziertere Reaktionen stattfinden.

Manche Oxysäuren lassen sich leicht in die Phenylhydrazide überführen¹.

2. Zeigt Eisenchloridreaktion. Z. B. Dihydroresorcin. Höher- wertige Phenole sind trotz der Hydroxylgruppen zum Unterschied von mehrwertigen Alkoholen in Äther löslich.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Aliphatische Aminosäuren. Meist zu charakterisieren durch Kupfersalze, ferner durch Überführen in Benzoyl- oder Benzol- resp. p-Toluolsulfoderivate, die schwer löslich sind². Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fallen die Säuren aus (evtl. mit Benzoesäure gemischt). Nachweis und Trennung von verschiedenen Aminosäuren, z. B. durch Eiweißspaltung (s. L.).

c) Enthält weiter Schwefel.

Sulfosäuren, speziell aromatische. Zur Charakterisierung können sie in vielen Fällen durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Säurechloride übergeführt werden, die sich darauf mit Ammoniak oder primären Aminen in gut kristallisierte Amid- oder Anilid- derivate überführen lassen, die schwach sauren Charakter haben und deshalb in Alkalien löslich sind, mit sekundären Aminen aber neutrale, alkaliunlösliche Verbindungen geben. Schließlich können durch Erhitzen mit konz. Salzsäure oder 20proz. Phosphor- säure die Sulfosäuren (evtl. im Bombenrohr bei 150—180°) ge- spalten und die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe hergestellt werden³. Hierher gehören auch die Phenol- resp. Naphtholsulfo- säuren (Eisenchloridreaktion), deren Charakterisierung schwieriger ist, da diese sich nicht in die Säurechloride überführen lassen und deshalb andere Methoden (z. B. Abspaltung der Sulfogruppe durch Erhitzen mit Säure) neben speziellen Operationen (Kuppelung zu Farbstoffen) zur Untersuchung angewandt werden müssen.

¹ Vgl. EMIL FISCHER: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2728 (1889).

² Über den Schmelzpunkt der Aminosäurederivate vgl. KEMPF-KUTTER, S. 602.

³ Vgl. dazu P. FRIEDLÄNDER: Über die Festigkeitsverhältnisse einiger Naphthalinsulfosäuren. Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 3028 (1893).

B. Phenole.

Sind hier nicht vorhanden (vgl. S. 111).

C. Basen.

Enthält Stickstoff.

Die wässrige Lösung reagiert alkalisch. Aliphatische Polyamine und Aminoalkohole: Äthylendiamin, Oxyäthylamin, Cholin, Guanidin, Piperazin, Hexamethylentetramin¹. Zu charakterisieren als Benzoylderivate, Pikrate.

D. Neutralstoffe.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

(Kohlenwasserstoffe können in dieser Gruppe nicht vorkommen.)

1. Polyhydroxyverbindungen: Die wässrige Lösung reagiert neutral und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Flüssig. Glykol, Glycerin. Fest. Hexite (Mannit) usw. Diese Verbindungen lassen sich durch Behandeln mit Benzoylchlorid und starker Natronlauge als feste Benzoylderivate charakterisieren², die zum Zerstören des überschüssigen Benzoylchlorids, das anhaftet, mit Alkohol ausgekocht werden.

2. Zucker: neutral. Monosen und Biosen mit freien Carbonylgruppen reagieren sofort mit Fehlingscher Lösung.

Biosen ohne Carbonylgruppe. Die Reduktion tritt erst nach dem Aufkochen mit verdünnten Säuren ein. Als Derivate werden Osazone, weiter Benzoylderivate nach dem Schotten-Baumanschen Verfahren hergestellt³ (weiteres s. L.).

b) Enthält weiter Stickstoff.

Die wässrige Lösung reagiert neutral oder schwach sauer. Säureamidderivate. Meist gut krystallisiert, zum Teil in Wasser mäßig löslich. (Formamid flüssig, Acetamid, Harnstoff und Derivate, Coffein, Antipyrin.) Zu identifizieren durch Pikrate; Verhalten beim Erhitzen und gegen Alkalien. (L.)

c) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel.

Thioharnstoff gibt Komplexverbindungen mit Metallsalzen (L.).

¹ Schwachbasisch gegen Lackmus.

² Vgl. BAUMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 3221 (1886); ferner Hoppe-Seylers Z. **11**, 472.

³ Über den Schmelzpunkt von Zuckerderivaten s. KEMPF-KUTTER, S. 606.

E. Salze.

1. Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen.

Hier können Salze von Basen der verschiedensten Gruppen vorliegen. Zur Orientierung prüfe man die Reaktion der wässrigen Lösung; die Salze von Basen mit aliphatischem Charakter reagieren neutral, die von schwachbasischen Stoffen, meist aromatischen Basen, sauer. Zur Untersuchung und Gewinnung der Base wird in der Regel mit 2n-Natronlauge in geringem Überschuß versetzt, dabei können folgende Fälle eintreten:

I. Die Base scheidet sich aus.

α) Sie ist in Äther löslich, Salze einfacher aromatischer Basen von Gruppe S. F. I C (S. 84).

β) Sie ist in Äther unlöslich, Salze höhermolekularer aromatischer Basen von Gruppe S. F. IV C (S. 125).

II. Es tritt keine Ausscheidung ein.

α) Die Base ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, das Destillat reagiert alkalisch, Salze von flüchtigen aliphatischen Aminen der Gruppe L. F. II C (S. 63).

β) Die Base ist schwer flüchtig, aber mit Äther extrahierbar, Salze von Basen der Gruppe S. F. II (S. 107). (Aromatische Diamine.)

γ) Die Base ist in Wasser löslich, aber nicht extrahierbar.

γ_1) Außer Basen der Gruppe S. F. III C (S. 114) können Salze von quaternären Ammoniumbasen vorliegen; man versucht, durch Zugabe von Pikrinsäure und sonstigen Fällungsreagenzien charakteristische Salze auszuscheiden.

Zur Darstellung der freien Base schüttelt man beim Vorliegen eines halogenwasserstoffsäuren Salzes mit frisch gefälltem Silberoxyd und filtriert dann vom Halogensilber ab. Bei Vorhandensein eines Sulfates versetzt man mit der zur Fällung der Schwefelsäure nötigen Menge Barytwasser und filtriert vom Bariumsulfat ab. Die wässrige Lösung der quaternären Ammoniumbase wird eingedampft; charakteristische Zersetzung. (L.)

γ_2) Salze von Aminosäuren. Bei Zusatz von Natronlauge bilden sich Alkalisalze. Nach Einführung von Benzoylgruppen mittels Benzoylchlorid wird der basische Charakter des Stickstoffs und damit der amphotere Charakter der Verbindung aufgehoben, durch Ansäuern der alkalischen Lösung kann die benzylierte Aminosäure, verunreinigt mit etwas Benzoesäure, ausgefällt werden (vgl. S. 75, β_1).

γ_3) Salze von Aminophenolen. Bei Zusatz von Natronlauge färbt sich die Lösung dunkel und verharzt. Über die Charakterisierung von Aminophenolen als Benzoylderivate vgl. S. F. II (S. 109).

γ_4) Salze von löslichen Farbstoffen.

2. Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren, evtl. Phenolen.

Es ist zu prüfen, welche anderen Elemente neben den Metallen enthalten sind. Man untersucht die Reaktion der wässrigen Lösung; ferner, ob durch Zusatz von Salzsäure eine Ausscheidung eintritt. Bei Vorliegen von in Wasser schwerlöslichen aromatischen Aminosäuren tritt beim Ansäuern zuerst Ausscheidung, dann wieder Lösung ein.

a) Enthält neben Metall nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

I. Beim Ansäuern fällt die Säure (resp. das Phenol) fest oder flüssig aus.

α) Die Säure ist in Äther löslich: Salze der Säuren und Phenole von S. F. I A oder B (S. 73 und 79).

β) Die Säure ist in Äther nicht löslich: Salze der Säuren (Phenole) von S. F. IV (S. 123).

II. Beim Ansäuern tritt keine Ausscheidung ein.

α) Die Säure ist mit Äther extrahierbar.

α_1) Salze von leichtflüchtigen Fettsäuren; zu deren Gewinnung wird der Äther vorsichtig abdestilliert (vgl. L. F. II A, S. 62).

α_2) Salze von schwerflüchtigen Säuren der Gruppe S. F. II A (S. 106), evtl. von S. F. III A (S. 112), wenn sie schwer extrahierbar sind.

β) Die Säure ist nicht extrahierbar. Man versucht, die löslichen Salze direkt durch Überführen in unlösliche zu charakterisieren. Zur Darstellung der freien Säuren stellt man das Bariumsalz her, das mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt wird; oder das Bleisalz, aus dem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter häufigem Umschütteln die freie Säure zu gewinnen ist. Nach Abfiltrieren wird die wässrige Lösung im Vakuum eingedampft und die Säure, häufig erst durch längeres Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure, zur Krystallisation gebracht (vgl. S. 112).

b) Enthält neben Metall noch Stickstoff.

I. Beim Ansäuern scheiden sich die Säuren resp. Phenole aus.

α) In Äther löslich: Salze von stickstoffhaltigen Säuren und Phenolen der Gruppe S. F. I A oder B (S. 76 und 80).

β) In Äther unlöslich: Salze von Säuren von S. F. IV A (S. 123).

II. Die Säuren resp. Phenole scheiden sich nicht aus.

α) Salze von aliphatischen Aminosäuren, zu charakterisieren durch Kupfersalze und Benzoylprodukte (S. 113).

β) Salze von aromatischen Aminosäuren. Häufig erhält man beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Essigsäure die freie Aminosäure (S. 76).

γ) Metallsalze von Aminophenolen sind so unbeständig, daß sie kaum in Betracht kommen.

δ) Cyanide usw.

c) Enthält neben Metall noch Schwefel.

α) Beim Ansäuern Geruch nach Mercaptanen oder Schwefelwasserstoff. Salze von Mercaptanen, Thiophenolen, Thiosäuren, Xanthogenate.

β) Beim Ansäuern Geruch nach schwefliger Säure. Bisulfitverbindungen von Aldehyden und aliphatischen Ketonen. Diese werden durch Erhitzen mit Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aromatische Aldehyde scheiden sich dabei aus und werden in Äther aufgenommen. Tritt keine Ausscheidung ein, so kann ein Derivat eines aliphatischen Aldehyds oder Ketons vorliegen (s. S. 64). Beim Abdestillieren muß dabei die Vorlage gekühlt werden, um Verluste zu vermeiden. Oder es kann weiter ein Bisulfitderivat eines nichtflüchtigen, wasserlöslichen Aldehyds sein (Glyoxal, evtl. Formaldehyd¹). Man prüft dann direkt die wässrige Lösung mit Phenylhydrazin resp. Nitrophenylhydrazin.

γ) Alkylschwefelsäure Salze. Dieselben werden beim Kochen mit 2n-Salzsäure oder Natronlauge verseift; in der Lösung sind dann Sulfationen. Bariumsalze des alkylschwefelsäuren Salzes sind löslich. Zum Nachweis des Alkohols wird abdestilliert (vgl. L. F. II, S. 64).

δ) Salze von Sulfosäuren. Dieselben können in gleicher Weise wie die Sulfosäuren behandelt werden; man läßt Phosphorpentachlorid einwirken und stellt Sulfosäurechloride her, die in Amid-derivate übergeführt werden (vgl. S. 113). Hierher gehören auch Salze von Oxyulfosäuren. R-Salz usw.

d) Enthält neben Metall noch Stickstoff und Schwefel.

Hierher gehören die Salze des Saccharins, weiter aromatischer Aminosulfosäuren (vgl. S. 124), ferner Rhodanate, endlich die Salze von Sulfosäuren der Azofarbstoffe und vieler anderen Farbstoffe.

3. Lösliche Salze von organischen Säuren mit organischen Basen, ferner Ammoniaksalze.

Dieselben können durch Salzsäure, besser aber durch Natronlauge zersetzt werden. Im ersteren Fall können sich außer Säuren

¹ Formaldehyd ist mit Wasser nur wenig flüchtig, läßt sich aber mit stärkerer Salzsäure als Chlormethyläther leicht übertreiben.

schwerlösliche Chlorhydrate der Basen abscheiden. Mit Natronlauge geht dagegen die Säure als Natronsalz in Lösung¹, und nur die Base scheidet sich ab, falls sie in Wasser schwer löslich ist.

Für die Isolierung der Basen können die Fälle eintreten, die unter S. F. III E 1. (S. 115) erwähnt sind; nur ist zu beachten, daß außer flüchtigen organischen Aminen auch Ammoniak als flüchtige Base auftreten kann. Dasselbe wird nach dem Abdestillieren (Auffangen der Basen in verdünnter Salzsäure in einer Volhardschen Vorlage) genau so wie flüchtige, primäre oder sekundäre Basen durch Schütteln mit p-Nitrobenzoylchlorid und Überführung in p-Nitrobenzamid charakterisiert. Trennung des Ammoniaks von flüchtigen, aliphatischen Basen durch Löslichkeit der Salze (s. L.).

Die alkalische Lösung, die die Säure als Natronsalz enthält, wird nach Entfernung der Base, wie unter Abschnitt S. F. III E 2. (S. 116) beschrieben, aufgearbeitet.

Schwierigkeiten treten bei der Analyse solcher Salze dann ein, wenn wasserlösliche, ätherunlösliche Säuren mit wasserlöslichen, nichtflüchtigen, ätherunlöslichen Basen, also Säuren und Basen der Gruppe S. F. III kombiniert sind; dann müssen beide durch Fällungsreaktionen identifiziert werden. (Vgl. Tab. 7 S. 138).

4. Innere Salze.

Betaine. Pikrate, Nachweis durch Doppelsalze.

Trennungen in der Gruppe S. F. III.

Die Trennungen in dieser Gruppe haben besonders praktische Bedeutung bei der Untersuchung wässriger Extrakte von Naturprodukten. Sie sind häufig schwierig, da hier die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Stoffe nur wenig voneinander abweichen. Entsprechend dem anorganischen Charakter dieser Gruppe können Trennungen und Isolierungen durch fraktionierte Destillation meistens nicht ausgeführt werden, weil diese Substanzen zu hoch siedend und sich vorher zersetzen. Zur fraktionierten Krystallisation kann man außer Wasser nur Eisessig, Pyridin und hauptsächlich Alkohole (auch Amylalkohol) benutzen, selten indifferente Lösungsmittel, da sie diese Verbindungen mit anorganischem Verhalten zu wenig lösen. Man untersuche aber auch die Löslichkeit in Aceton, Essigester und Chloroform, in welchem auch manche Salze löslich sind. In manchen Fällen gelingt auch

¹ Fast alle Natriumsalze organischer Säuren sind in Wasser leicht löslich; wichtige Ausnahmen sind besonders die Seifen.

die Trennung eines Gemisches durch mehrtägiges Extrahieren mit Äther.

Von chemischen Trennungsmethoden kommen hauptsächlich Fällungsreaktionen in Betracht, da es sich hier vielfach um organische Ionen handelt; also man verfährt mit dem Stoffgemisch in wässriger Lösung ähnlich wie mit einem Gemisch anorganischer wasserlöslicher Stoffe, nur sind bei anorganischen Stoffen die Unterschiede in den Ionenreaktionen weit größer als bei diesen organischen.

Schwierig ist hier in vielen Fällen, festzustellen, ob ein einheitlicher Stoff vorliegt oder ein Gemisch, da viele Substanzen keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern unter Zersetzung schmelzen. Deshalb muß hier die Löslichkeit des Stoffes sorgfältig geprüft werden. Weiter wird die Substanz unter dem Mikroskop auf Einheitlichkeit geprüft.

Die Stoffe liegen in wässriger Lösung vor, hauptsächlich wenn Trennung von der Gruppe S. F. I und IV vorgenommen wurde.

1. Ein allgemeiner Trennungsgang eines Stoffgemisches von Säuren, Basen, Neutralstoffen und Salzen der Gruppe S. F. III wird in Tabelle 7 gegeben. Doch sind hier Mischungen möglich, bei denen der Trennungsgang nicht zum Ziel führt. Vor allem können durch einen Trennungsgang häufig nicht alle Stoffe getrennt und isoliert werden, sondern es sind nur einzelne Stoffe zu gewinnen, während die anderen verloren gehen. Zu deren Gewinnung muß man ein anderes Verfahren einschlagen, bei dem wieder die zuerst isolierten Stoffe unberücksichtigt bleiben. Auch hier prüft man ein Stoffgemisch vor allem auf Stickstoff, weil bei Abwesenheit desselben eine ganze Reihe Stoffe nicht vorkommen können und die entsprechenden Trennungsvorgänge wegfallen.

2. Liegt ein Gemisch von Salzen, Säuren, Basen und Neutralstoffen vor, so säuert man mit verdünnter Salzsäure an. Dabei scheiden sich Säuren und Phenole der Gruppe S. F. I und IV, die aus den Salzen in Freiheit gesetzt worden sind, aus. Nach dem Abfiltrieren werden dieselben durch Äther getrennt.

Die angesäuerte Lösung wird im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert und so Säuren der Gruppe S. F. II und ebenso die leichtflüchtigen der Gruppe L. F. II gewonnen. Nach dem Vertreiben des Äthers (s. auch S. 62) können dieselben durch Destillation getrennt werden.

In der ausgeätherten wässrigen Lösung können wasserlösliche, ätherunlösliche Säuren der Gruppe S. F. III, ferner Neutralstoffe der Gruppe S. F. III und Salze von Basen enthalten sein.

Um diese zu trennen, versetzt man mit Barytwasser im Überschuß, dabei werden die Bariumsalze der meisten Säuren der

Gruppe S. F. III ausgefällt. Bei Anwesenheit von Sulfationen fällt dabei Bariumsulfat aus. Endlich scheiden sich unlösliche Basen der Gruppe S. F. I fest oder ölig aus. Diese sind aber in Äther löslich. Erfolgt also nach Zusatz von Barytwasser eine Ausscheidung, so wird mit Äther geschüttelt. Geht die Ausscheidung dabei in Lösung, so rührt sie von Basen her. Bleibt sie ganz oder teilweise ungelöst, so wird sie abfiltriert, mit Wasser und Äther nachgewaschen und so die ausgeschiedenen Bariumsalze gereinigt.

In der ätherischen Lösung befinden sich die Basen der Gruppe L. F. II und S. F. I und II. Um die wasserlöslichen Basen völlig zu gewinnen, wird die wässrige Lösung im Extraktionsapparat mehrere Stunden mit Äther extrahiert und die ätherischen Lösungen vereinigt.

Beim Abdestillieren des Äthers können leichtflüchtige, insbesondere bei Zimmertemperatur, gasförmige Basen, wie Ammoniak, Methylamin, mit überdestillieren und verlorengehen. Sind solche vorhanden, so verfährt man daher besser nach Absatz 3. Zum Nachweis derselben prüft man den Äther auf Geruch und alkalische Reaktion. Um die leichtflüchtigen Basen völlig zu entfernen, wird nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand bis auf 140° erhitzt und die übergelassenen Basen unter Kühlung oder in einer Vorlage mit verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Die über 140° siedenden Anteile enthalten die Basen der Gruppe S. F. I und II, die durch Wasser getrennt werden müssen.

Aus dem Gemisch der ausgefallenen Bariumsalze, das evtl. Bariumsulfat enthält, werden durch Zusatz von Salzsäure die organischen Säuren in Freiheit gesetzt. Sehr viele derselben lassen sich durch langes Extrahieren der wässrigen Lösung im Kutscher-Stuedel-Apparat gewinnen. Dabei werden Bernsteinsäure und Oxalsäure zuerst extrahiert. Außerordentlich schwer extrahierbar sind die hydroxytreichen Citronen- und Weinsäuren¹.

Die Bariumsalze können auch mit der genau zu ihrer Zersetzung nötigen Menge Schwefelsäure zerlegt werden, und dies ist nötig, wenn nicht extrahierbare Säuren, wie Sulfosäure, vorliegen. Die in Freiheit gesetzten Säuren werden dann durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen.

In der wässrig-alkalischen Lösung finden sich, nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Bariumsalze und Entfernen der Basen durch Ausäthern, lösliche Bariumsalze von Säuren, ferner Basen, Säureamide und vor allem Neutralstoffe der Gruppe S. F. III, also mehrwertige Alkohole und Zucker.

Der Nachweis und die Trennung dieser Verbindungen ist in der Lösung, die reichlich anorganische Salze enthält, nicht einfach.

¹ Vgl. ferner Rosenthaler S. 362, 2. Aufl.

Ein allgemeiner Trennungsgang läßt sich hier, wie schon einleitend bemerkt, häufig kaum mehr befolgen.

Am besten dampft man, wie in Tabelle 7 angegeben, die Lösung im Vakuum auf dem Wasserbad ein. Dazu ist vorheriges Neutralisieren notwendig, weil Säureamide und Kohlehydrate durch Kochen mit Barytlauge zersetzt werden würden. Der Eindampfrückstand wird erschöpfend mit 96proz. Alkohol (evtl. absolutem) ausgekocht, wobei Basen, Säureamide und Polyhydroxylverbindungen mit Ausnahme einiger Zucker in Lösung gehen. Ungelöst bleiben die anorganischen Salze, die wasserlöslichen Bariumsalze einiger Säuren der Gruppe S. F. III, insbesondere diejenigen der Milchsäure, der Äpfelsäure und der Sulfosäuren, ferner einige Zucker. Milchsäures Barium bleibt manchmal beim Eindampfen schmierig zurück und ist dann in Alkohol löslich.

Aus den in Alkohol unlöslichen Salzen lassen sich Milchsäure und Äpfelsäure durch verdünnte Salzsäure in Freiheit setzen und durch 1—3tägiges Extrahieren im Extraktionsapparat gewinnen. Dagegen ist die Isolierung der Sulfosäuren und der Zucker sehr schwierig. Letztere lassen sich evtl. als Osazone nachweisen.

Aus der alkoholischen Lösung der Basen, Säureamide und Hydroxylverbindungen lassen sich die beiden ersteren durch alkoholische Pikrinsäurelösung ausfällen. Zur vollständigen Abscheidung verdampft man den Alkohol und zieht mit wenig Wasser die Polyhydroxylverbindungen aus, wobei auch die in Alkohol löslichen Pikrate der niederen Säureamide (z. B. die von Harnstoff und Acetamid) zurückbleiben.

Die Basen und Säureamide lassen sich entweder durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate oder besser — nach der Zerlegung der Pikrate mittels verdünnter Salzsäure — durch Spaltung der Säureamide mit Hilfe von Alkalien oder Säuren trennen. Die entstandenen Säuren sind dann leicht aus der angesäuerten Lösung mit Äther zu extrahieren; bei Harnstoff Kohlensäureentwicklung. Das aus den Säureamiden in Freiheit gesetzte Ammoniak ist als Benzamid zu charakterisieren.

Die schließlich übrigbleibenden Polyhydroxylverbindungen können am besten aus der wässerigen Lösung nach dem Extrahieren der Pikrinsäure mit Äther als Benzoylverbindungen abgeschieden werden (S. 114). Zucker — hier liegen nur die in Alkohol mehr oder weniger leichtlöslichen Zucker, wie z. B. Trauben- und Fruchtzucker, vor — sind außerdem noch als Osazone zu charakterisieren.

3. Beim Vorliegen eines Gemisches von Salzen, Säuren, Basen und Neutralstoffen kann man auch, besonders wenn die Salze leicht-

flüchtige Basen enthalten, zuerst alkalisch machen, dadurch die Basen und Ammoniak in Freiheit setzen, die leichtflüchtigen Basen durch Erhitzen entfernen und in einer Vorlage mit verdünnter Salzsäure auffangen. Durch Ausäthern werden die weiteren Basen der Gruppe L. F. II und die der Gruppe S. F. I und II entfernt. Die wässrige Lösung wird dann mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Säuren der Gruppe S. F. I und IV abfiltriert; das Filtrat wird ausgeäthert und so die Säuren der Gruppe L. F. II und S. F. II entfernt.

In der alkalischen Lösung sind dann wieder nur Substanzen der Gruppe L. F. III enthalten, also wasserlösliche, ätherunlösliche Säuren, Basen und Neutralstoffe, deren Trennung wie oben erfolgt. Von letzteren sind allerdings Kohlehydrate und Säureamide durch das Kochen mit Alkali zum Teil zersetzt worden.

4. Statt die wasserlöslichen, ätherunlöslichen Säuren mit Bariumhydroxyd abzuschneiden, kann man auch die neutralisierte Lösung mit Bleiacetat versetzen; dieses Verfahren ist in vielen Fällen sehr geeignet. Dabei werden die Bleisalze der Säuren ausgefällt, die abfiltriert werden. Aus diesen Bleisalzen werden durch Behandeln der wässrigen Suspension mit Schwefelwasserstoff die Säuren in Freiheit gesetzt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen.

Die von den Bleisalzen abfiltrierte Lösung, die Basen und Neutralstoffe enthält, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gleichfalls von Blei befreit. Dann wird der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen vertrieben. In dieser Lösung können die wasserlöslichen Basen als Pikrate ausgefällt werden.

Nach dem Entfernen der Pikrinsäure durch Ausäthern werden mehrwertige Alkohole wieder durch Benzoylieren, Zucker als Osazone nachgewiesen.

S. F. IV. In Äther und Wasser schwer- oder nichtlösliche Substanzen.

Die Einteilung ist hier die gleiche wie in der Gruppe S. F. III. Es können also außer rein organischen Verbindungen auch Salze der unter E genannten Verbindungen vorliegen:

A. Säuren: Polycarbonsäuren, Gallussäure, Hippursäure, Harnsäure usw.

B. Phenole: Oxyanthrachinon.

C. Basen: Aminoanthrachinon, höhermolekulare aromatische Basen.

D. Neutralstoffe: Kondensierte und hochmolekulare Kohlenwasserstoffe und Ketone, Säureamide und -anilide, Phenylhydrazone usw.

E. Salze: 1. Unlösliche Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen.

2. Unlösliche Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren.

3. Unlösliche Salze organischer Säuren mit organischen Basen (z. B. Pikrate).

In dieser Gruppe liegen nur feste Substanzen vor. Viele der typisch organischen Verbindungen sind durch den Schmelzpunkt zu identifizieren und auf Reinheit zu prüfen.

Man untersuche wieder auf Bestandteile und auf evtl. Vorhandensein von schwerlöslichen Salzen anorganischer Säuren oder Basen. Dazu kocht man die Substanz mit 2n-Sodalösung kurz auf, filtriert ab und prüft das Filtrat auf anorganische Anionen. Durch Ansäuern und evtl. durch Ausäthern der Sodalösung erfährt man, ob Säuren der Gruppe S. F. I oder II in Lösung gegangen sind.

Da die Unterscheidung zwischen löslichen und unlöslichen Verbindungen keine scharfe ist, so können in dieser Gruppe Substanzen vorkommen, die schon zum Teil in den Gruppen S. F. I, II und III beobachtet sind.

Zur Reinigung können die Substanzen aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkristallisiert werden, entweder aus viel heißem Wasser, aus Alkohol (Verbindungen mit mehr anorganischem Verhalten) oder aus höhersiedenden organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Essigester, Chloroform (Verbindungen mit organischem Charakter). Gute Lösungsmittel für höhermolekulare Körper sind auch Eisessig und Pyridin, nur ist zu beachten, daß ionogene Verbindungen dabei verändert werden können. In einigen Fällen kommt zur Reinigung Destillation oder Sublimation in Frage.

A. Säuren.

In Sodalösung löslich (s. auch Gruppe B).

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und evtl. Sauerstoff.

α) Aliphatische und alicyclische Polycarbonsäuren, Fumarsäure, Adipinsäure, evtl. Bernsteinsäure, Camphersäure.

β) Aromatische Säuren (Phthalsäuren, Gallussäure, Cinnamylmalonsäure).

Die Säuren sind häufig durch ihr Verhalten beim Erhitzen zu charakterisieren: Kohlensäureabspaltung, Anhydridbildung, Ver-

halten gegen Kaliumpermanganat. Zur Gewinnung von Derivaten stellt man bei sehr hoch und unter Zersetzung schmelzenden Säuren die Methylester her, die häufig fest sind (evtl. nach der Fischerschen Methode durch Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure oder durch Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther).

Die Methylester schmelzen sehr viel tiefer als die Säuren, und zwar meist ohne Zersetzung, so daß Mischproben ausgeführt werden können. Ihr Schmelzpunkt ist dagegen höher als der der Äthylester.

b) Enthält weiter Stickstoff.

α) Höhermolekulare stickstoffhaltige Säuren: Hippursäure, Tyrosin, evtl. aromatische Nitrocarbonsäuren.

β) Phenolderivate, wie Polynitrophenole und Nitronaphthole, Oxyazoderivate. Farbe und Farbumschlag bei Zusatz von Alkali. Aufarbeitung durch Reduktion.

γ) Säureamid- und Säureimide. (Phthalamid, ferner eine Reihe von schwerlöslichen Säureanilinderivaten lösen sich in Natronlauge auf.) Hexanitrodiphenylamin.

δ) Die verschiedensten heterocyclischen Verbindungen: Isatin, Barbitursäure, Harnsäure, Coffein, Pyrazalonderivate, Cyanursäure.

c) Enthält weiter Halogen.

Chloranilsäure, ferner Halogensubstitutionsprodukte von Säuren S. F. IV. Bei vielen schwerlöslichen Substanzen, z. B. Phthalsäure, erhöht der Eintritt von Halogen die Löslichkeit in Äther, bei aliphatischen (Bernsteinsäure) in manchen Fällen die in Äther und Wasser.

d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff.

α) Amidobenzol- und Amidonaphtholsulfosäuren, Sulfanilsäure, Naphthionsäure.

β) Saccharin, in Soda löslich. Sulfamidderivate von primären Aminen, in Natronlauge löslich (vgl. S. 81).

B. Phenole.

In Natronlauge löslich.

Ein scharfer Unterschied zwischen den nur in Natronlauge löslichen von den stärker sauren, auch in Sodalösung löslichen Produkten ist hier noch weniger möglich als bei den einfachen Verbindungen der Gruppe S. F. I A und B, weil hier bei dem komplizierten Bau mehr Übergänge vorhanden sind.

Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Oxyanthrachinone: Alizarin; Farbe und Farbenumschlag mit Alkalien.

Enthält weiter Stickstoff.

Aminophenole, speziell das p-Derivat (vgl. S. 81 und 108). Amphoter.

C. Basen.

Enthält Stickstoff.

Evtl. löslich in Salzsäure; sehr häufig sind auch die Salze schwer löslich; die Salzbildung kann man oft an der Farbänderung beobachten, oder es tritt Lösung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ein.

Höhermolekulare Basen, Michlersches Keton, Benzidin-derivate, Aminoanthrachinon, ferner Aminoazoverbindungen und viele Farbstoffe.

D. Neutralstoffe.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und evtl. Sauerstoff.

α) Hochmolekulare und kondensierte Kohlenwasserstoffe: Anthracen, weiter Polymerisationsprodukte ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Polystyrol, Kautschuk. Meistens in siedendem Benzol oder Toluol löslich. Verhalten beim Erhitzen.

β) Hochmolekulare Ketone: Anthrachinon usw., Farbe, Derivate. (L.)

γ) Anhydride (Phthalsäureanhydrid). In Natronlauge beim Erwärmen löslich.

δ) Polymerisationsprodukte von Aldehyden: Paraformaldehyd, Metaldehyd, Polyakrolein; Verhalten beim Erhitzen: zum Teil Entpolymerisation, zum Teil Zersetzung.

b) Enthält weiter Stickstoff.

α) Aromatische Nitroverbindungen (Nitroanthrachinone) und Polynitroverbindungen, weiter Polynitraniline, die neutral sind und beim Erhitzen mit konz. Alkalien Ammoniak abspalten.

β) Säureamide, Säureanilide und Säurehydrazide (vgl. S. 98). Zahlreiche gut kristallisierte Produkte. Zum Charakterisieren werden sie durch Erhitzen mit 20proz. Salzsäure auf dem Wasserbad, evtl. im Bombenrohr, auf 150° gespalten. Die Säure ist in manchen Fällen nicht leicht nachzuweisen, z. B. bei Diphenylharnstoffderivaten (Druck im Bombenrohr durch Kohlendioxyd).

γ) Phenylhydrazone, Osazone, Ketazine¹. Dieselben, ebenso Semicarbazone von Aldehyden und Ketonen, lassen sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, evtl. konz. Salzsäure, spalten; die Carbonylverbindung wird in Äther aufgenommen. Zur Gewinnung der Base wird die saure Lösung, evtl. das ausgeschiedene Salz mit Lauge zersetzt.

δ) Cyclische Verbindungen. Carbazol, Isatinderivate.

c) Enthält weiter Halogen.

Chloranil, ferner Halogensubstitutionsprodukte der vorher angeführten Neutralstoffe (S. F. IV).

d) Enthält weiter Schwefel.

Sulfone, gut kristallisiert, wenig reaktionsfähig, ferner polymere Thioaldehyde.

e) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff.

Sulfamidderivate von sekundären Aminen. Thiosäureamid-derivate, Diphenylthioharnstoff.

E. Salze.

1. Unlösliche Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen.

Eine ganze Reihe, hauptsächlich aromatische Basen, bilden schwerlösliche Salze mit anorganischen Säuren. Zur Untersuchung dieser Salze wird mit Natronlauge erwärmt und die Base frei gemacht; dieselbe ist entweder in Äther löslich und nach S. F. I C (S. 85) zu untersuchen oder unlöslich (vgl. S. F. IV C, S. 125).

2. Unlösliche Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren.

Diese Salze können durch Behandeln mit Salzsäure zerlegt werden; dabei tritt, wenn es sich um eine Säure der Gruppe S. F. II oder S. F. III handelt, Lösung ein; bei Salzen von Säuren der Gruppe S. F. I oder S. F. IV erfolgt nur eine Zersetzung derselben, ohne daß Lösung eintritt. Man untersucht dann, ob die in Freiheit gesetzte Säure in Äther löslich ist, also zu Gruppe S. F. I oder S. F. II gehört.

¹ Die in Äther leichtlöslichen Produkte werden meist leicht durch Säuren gespalten. Vgl. S. F. V.

Unlösliche Salze der Säuren von Gruppe S. F. III, also von wasserlöslichen, in Äther unlöslichen Säuren, werden mit der berechneten Menge Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, so die Säure frei gemacht und nach dem Abfiltrieren der Erdalkalisulfate durch Eindampfen im Vakuum gewonnen. Weiter kann auch durch Kochen mit Soda ein lösliches Natronsalz hergestellt werden, dessen Lösung dann entsprechend den Angaben auf S. 116 untersucht wird. Hierher gehört auch Calciumcyanamid.

3. Unlösliche Salze von organischen Säuren mit organischen Basen.

Die Verarbeitung der Salze geschieht in der Regel durch Zusatz von Natronlauge, wobei die Base in Freiheit gesetzt und die Säure als Natronsalz gewonnen wird. Diese Untersuchung hat entsprechend der Gruppe S. F. III (S. 116) zu erfolgen (z. B. Pikrate).

Trennungen in der Gruppe S. F. IV.

1. Ein allgemeiner Trennungsgang ist in Tabelle 8 angegeben.
2. Die in Wasser und Äther unlöslichen Säuren sind meistens in Sodalösung löslich und können auf diese Weise von den übrigen Stoffen getrennt werden.
3. Die Phenole sind hier meistens ebenfalls schon in Sodalösung löslich. Zu ihrer vollständigen Abscheidung wird man sie jedoch besser gemeinsam mit den Säuren S. F. IV durch Natronlauge in Lösung bringen und von diesen evtl. durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung oder durch physikalische Methoden zu trennen versuchen.
4. Die Basen dieser Gruppe bilden meistens auch in Wasser schwerlösliche Salze, deren Löslichkeit jedoch in der Siedehitze häufig so weit zunimmt, daß man die Basen durch erschöpfendes Auskochen der Substanz mit verdünnter Salzsäure extrahieren kann. Gelingt dies nicht, so müssen physikalische Methoden zur Trennung angewandt werden.
5. Stickstoffhaltige Neutralstoffe, wie Säureamide und -anilide, Phenylhydrazone, können ferner mit 20—50proz. Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure gespalten, Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure reduziert werden, um sie in lösliche Spaltprodukte bzw. Derivate zu überführen.
6. Schwerlösliche Salze sind durch Erwärmen mit Salzsäure bzw. Natronlauge zu zersetzen. Diejenigen ihrer Komponenten, die anderen Gruppen als der Gruppe S. F. IV angehören, lassen

sich dann leicht auf Grund ihrer Wasser- bzw. Ätherlöslichkeit abtrennen. Die genauere Art und Weise der Trennung ist aus Tabelle 8 ersichtlich, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

7. Die übrigbleibenden Neutralstoffe werden am besten auf physikalischem Wege getrennt. Als Lösungsmittel zur Trennung werden neben Alkohol, Essigester, Aceton, Benzol hauptsächlich die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, verwendet, ferner Eisessig und Pyridin; dadurch können vielfach Verbindungen der Gruppen A, B und C von denen der Gruppen D getrennt werden. Trennungen durch Destillation oder Sublimation kommen hier kaum in Betracht.

S. F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen oder solche, die durch Alkalien und Säuren verändert werden.

Solche Substanzen können nicht gemischt mit organischen Säuren, Phenolen und Basen vorliegen, da sie dabei zersetzt werden. Es sind also nur Gemische von indifferenten Substanzen mit Verbindungen obengenannter Gruppen möglich.

Zur Trennung solcher Gemische kommen entweder rein physikalische Methoden in Betracht, hauptsächlich die fraktionierte Destillation, evtl. auch fraktionierte Krystallisation aus indifferenten Lösungsmitteln.

Weiter können aus den empfindlichen Körpern durch Einwirkung von Wasser, Basen, vor allem von Anilin, evtl. Phenylhydrazin, Derivate hergestellt werden, deren nachherige Abtrennung möglich ist.

Im folgenden soll nur auf einige der wichtigsten Substanzen, die in dieser Gruppe in Betracht kommen können, aufmerksam gemacht werden.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Ester (vgl. die Zusammenstellung von Estern, die schon durch Wasser zersetzt werden¹).

Anhydride. Die Anhydride aromatischer Säuren sind relativ beständig.

¹ Vgl. HOUBEN, 2, 514.

Lactone.

Chinone (vgl. S. 91) werden besonders durch Alkalien verändert.

b) Enthält weiter Stickstoff.**Isocyanate.**

Oxime, Schiffsche Basen, Aldazine, Ketazine usw. werden durch Säuren meist leicht gespalten (s. S. 126).

c) Enthält weiter Halogen, evtl. Schwefel und Stickstoff.

Säurehaloide, Triphenylchlormethan, Säureimidchloride, Pikrylchlorid, Sulfosäureester, Dimethylsulfat, Sulfosäurechloride, Senföle.

Tabelle 1. Trennung in Hauptgruppen.

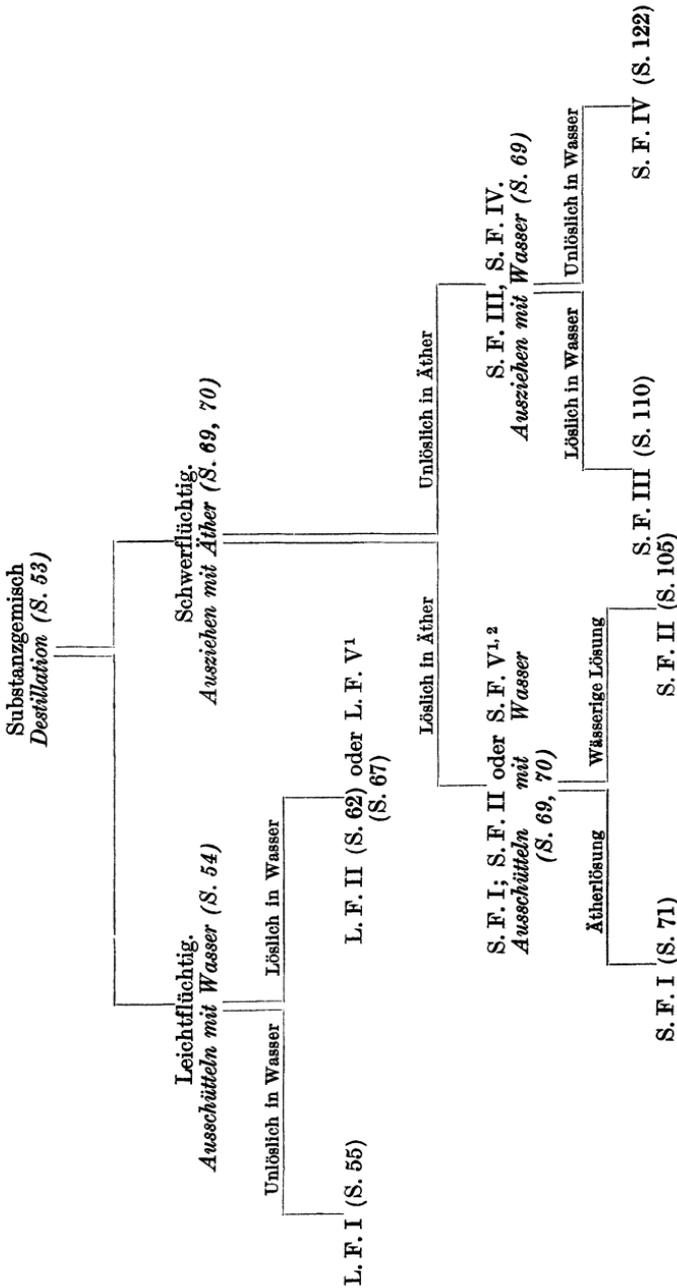
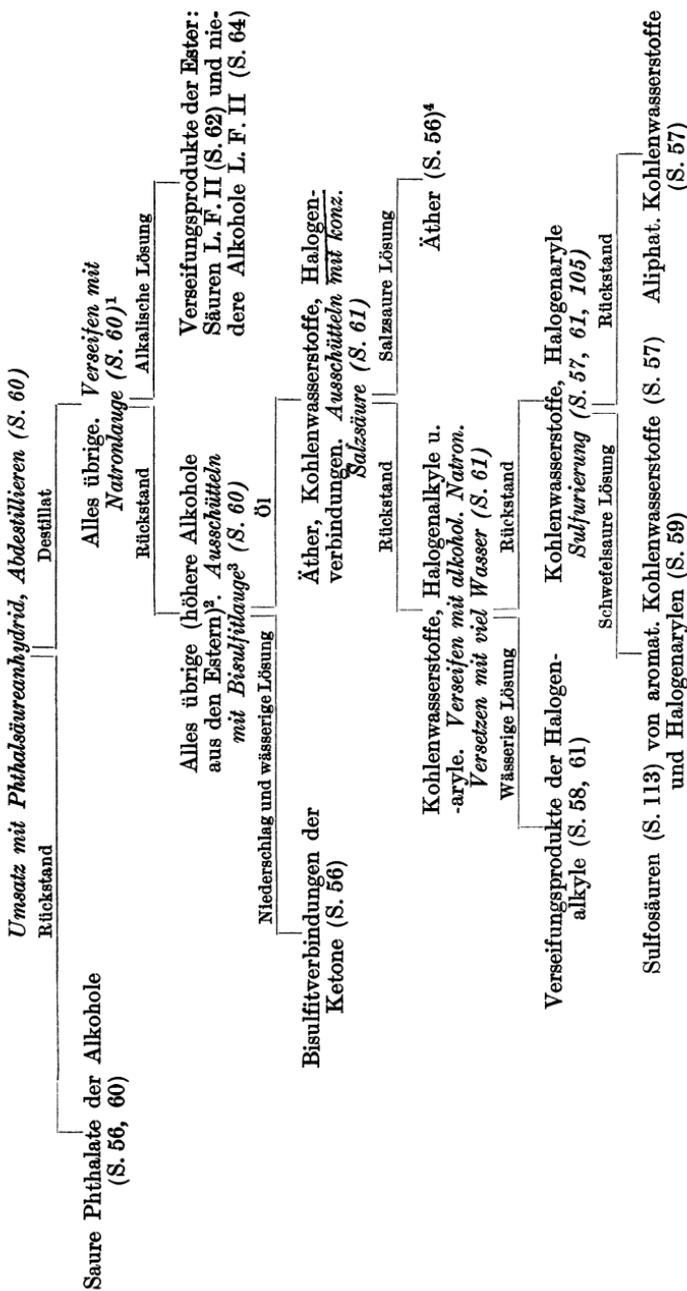
¹ Unter Zersetzung.² S. F. V ist von S. F. I nur durch Spezialmethoden zu trennen (S. 69, 128).

Tabelle 2. L. F. I. In Äther löslich, in Wasser schwerlöslich. (Vgl. S. 60 ff.)

Höhere Alkohole, Ester, höhere Ketone, Äther, Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle und -aryle.



¹ Bei Gegenwart von Halogenalkylen (Probe! S. 58) verseift man mit konz. Salzsäure.

² Entfernung wie oben.

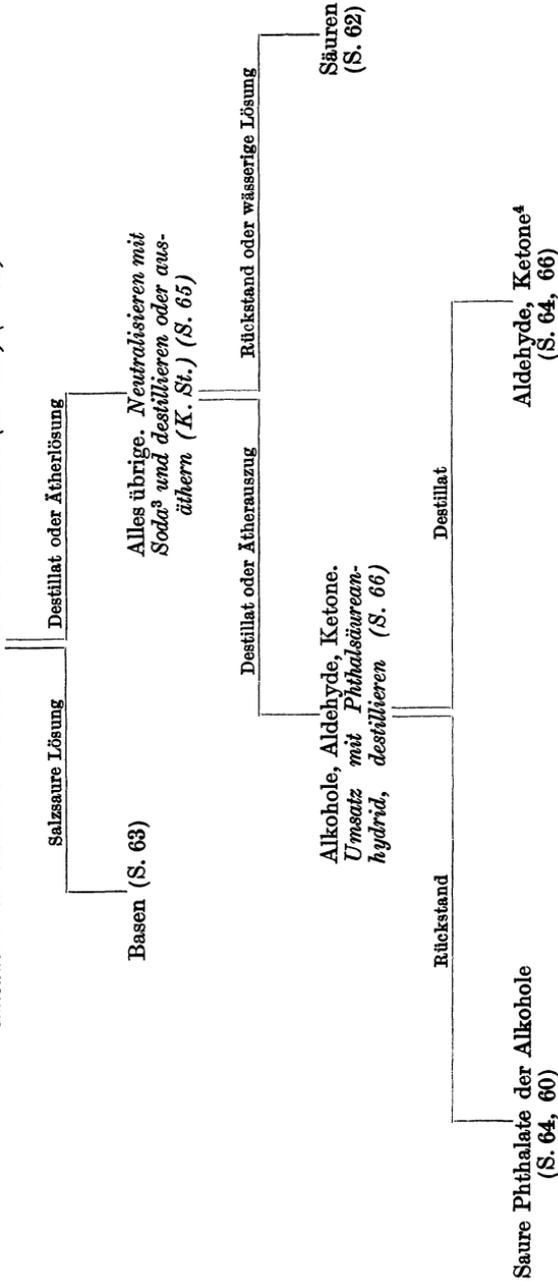
³ Ist Äther abwesend, so nimmt man zur Vermeidung von Verlusten zuvor in Äther auf. Im Falle seiner Anwesenheit trennt man ihn von den höheren Ketonen möglichst vorher durch Destillation.

⁴ Höhere Äther lösen sich nicht in konz. Salzsäure.

Tabelle 3. L. F. II. In Äther und Wasser löslich. (Vgl. S. 65 ff.)

Säuren, Basen¹, Aldehyde, Ketone, Alkohole.

Ansäuern mit Salzsäure und Destillieren oder Ausäthern (K. St.²) (S. 65)



¹ Säuren und Basen können hier nicht gleichzeitig vorhanden sein.

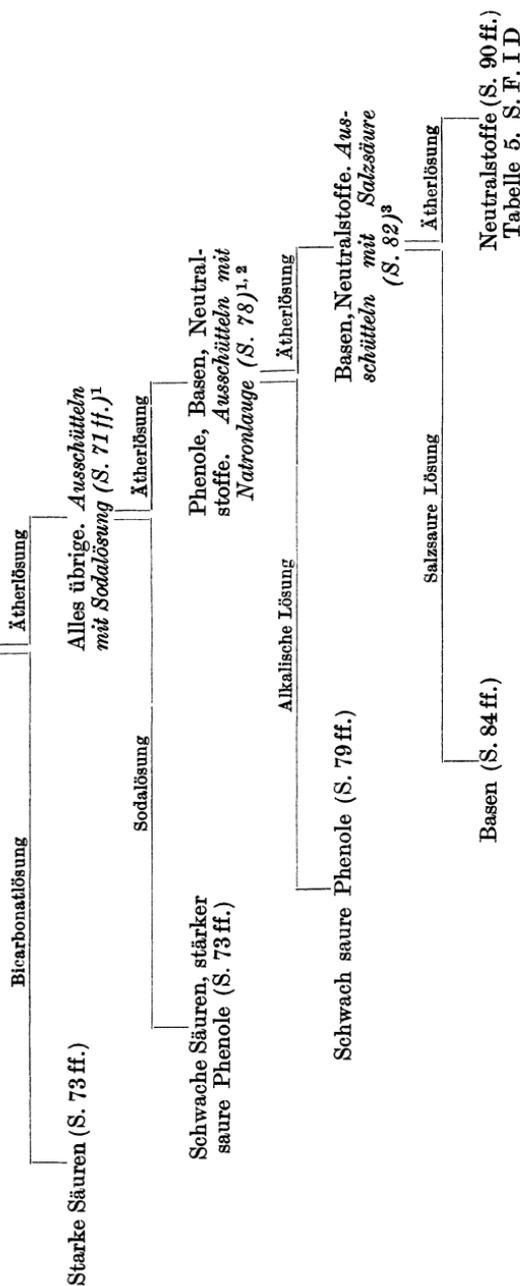
² Im Extraktionsapparat (KUTSCHER-STREUBEL).

³ Alkalische Reaktion ist zu vermeiden, da sie bei Aldehyden Aldolkondensation verursacht.

⁴ Hier kann ferner Acetonitril vorliegen. In diesem Falle vermeidet man oben die Destillation der sauren Lösung.

Tabelle 4. S. F. I. In Äther löslich, in Wasser unlöslich. (Vgl. S. 71 ff.)

Säuren, Phenole, Basen, Neutralstoffe.

Ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung ausschütteln (S. 71)

¹ Dabei können Ester und z. T. Halogenverbindungen verseift werden, z. B. Oxalester bzw. Benzalchlorid usw. Man säuert daher die alkal. Lösung an, filtriert Säuren und Phenole ab (Ausäthern) und macht mit Barytwasser alkalisch. Niederschlag untersuchen nach S. 120. (Vgl. ferner S. 128, a.)

² Die alkalische Lösung ist sogleich anzusäuern (S. 78).

³ Dabei können Säureamide und -anilide teilweise verseift werden, z. B. Formanilid.

Tabelle 5. S. F. I. D. Neutralstoffe. (Fortsetzung von Tabelle 4.) (Vgl. S. 102.)

Aldehyde, Alkohole, schwach basische Amine, Säureamide und -anilide, Ester, Halogenalkyle, Nitroverbindungen, Ketone, Äther, Kohlenwasserstoffe, Halogenaryle usw.

*Ätherische Lösung ausschütteln mit Bisulfidlauge (S. 102)*¹

Bisulfidlösung + Niederschlag	Ätherlösung	Alles übrige. <i>Umsatz mit Phthalsäureanhydrid², lösen in Äther, ausschütteln mit Soda-lösung (S. 102)</i>	Sodalösung	Saure Phthalate der Alkohole S. F. I (S. 95, 97, 100)
	Ätherlösung	Alles übrige. <i>Eindeiten von Chlorwasserstoffgas (S. 103)</i>	Äther	
Niederschlag	Ätherlösung	Chlorhydrate der schwachen ³ Basen, der Säureamide und -anilide (S. 97-101)	Äther	Ester, Halogenalkyle usw. <i>Verseifen mit Natronlauge^{4,5} bzw. konzentrierter Salzsäure (S. 103), ausschütteln mit Äther</i>
	Ätherlösung	Halogenalkyle, Nitroverbindungen usw. Alkohole L. F. I, S. F. I aus Estern ⁶ <i>Verseifen mit Pottaschelösung (S. 100)</i> ⁷	Alkalische Lösung	Säuren L. F. II, S. F. I-IV, Phenole, Alkohole L. F. II, S. F. III aus Estern (S. 92-94, 97, 100)
Säuren, Aldehyde, Alkohole aus Halogenalkylen (S. 100)		Nitroverbindungen, Ketone usw. <i>Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Ätherzusatz (S. 103)</i> ⁸		

Oxime der Ketone (S. 91)	Alkalische Lösung	Ketone, Äther usw. <i>Umsatz</i> mit <i>Hydroxylaminchlorhydrat</i> und <i>Natronlauge</i> . <i>Atherzusatz</i> (S. 104)	Ätherlösung	Salzsäurelösung	Amine aus Nitroverbindungen (S. 97, 100)
Kohlenwasserstoffe, Halogen- aryle (S. 105, 96, 95)	Ätherlösung	Phenoläther, Kohlenwasser- stoffe usw. <i>Verseifen mit Jod-</i> <i>wasserstoffsäure (Zeisel)</i> , <i>Ather-</i> <i>zusatz, ausschütteln mit Natron-</i> <i>lauge (S. 104)</i>	Alkalische Lösung	Flüchtig	Alkylijodid aus Äthern (S. 95)

¹ Chinone (Geruch, Farbe) werden durch Bisulfit reduziert (Chinon zu Hydrochinon).

² Tertiäre Alkohole geben mit Phthalsäureanhydrid keine Ester.

³ Einige Amine bzw. Säureamidderivate sind so schwach basisch, daß sie nicht ausfallen; letztere werden dann beim Verseifen der Ester ganz oder teilweise gespalten. Abscheidung der ersteren evtl. als Pikrate (zusammen mit einigen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern), der letzteren durch Spaltung (S. 98). Chlorwasserstoff kann evtl. mit tertiären Alkoholen reagieren oder sich an Doppelbindungen anlagern; bei Hydrazokörpern Benzidinumlagerung.

⁴ Ist mit methylalkoholischem Natrium Halogen abspaltbar, so wählt man die saure Verseifung. Sehr schwer verseifbare Ester sind mit methylalkoholischem Natrium zu verseifen. Säureanhydride (S. 94), Schwefelsäureester (S. 101).

⁵ Dabei können Nitroverbindungen verändert werden, ferner werden Nitrile verseift (Ammoniakentwicklung). Reaktionen mit konzentrierter Salzsäure s. Anm. 3.

⁶ Abscheidung wie oben.

⁷ Man schüttelt mit Äther aus; Säuren S. F. I (z. B. aus Benzotrichlorid) und Alkohole S. F. III bleiben in der Pottaschelösung zurück; Aldehyde S. F. I und Alkohole S. F. I sind wie oben abzuschneiden.

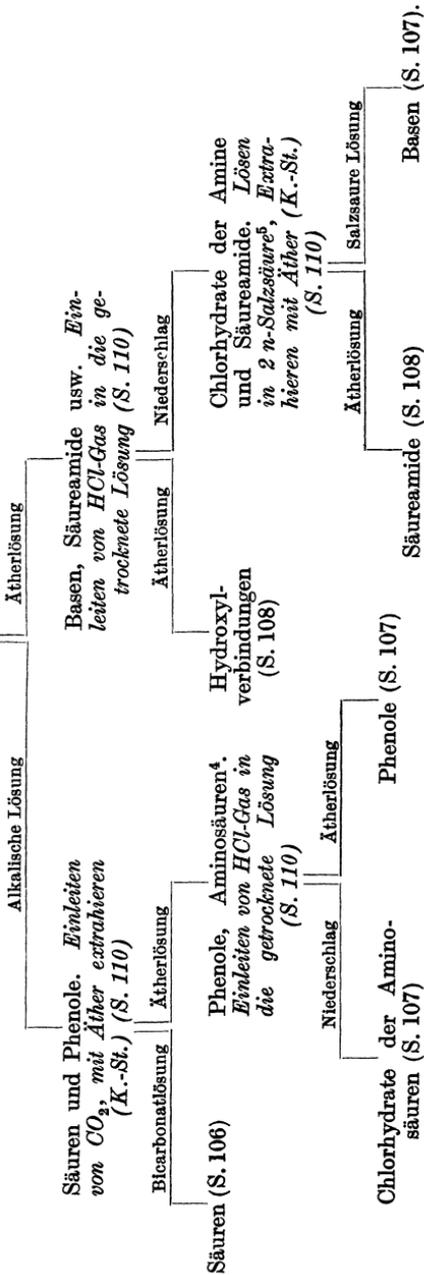
⁸ Hier werden auch Azoverbindungen usw. zu primären Aminen reduziert (S. 98).

⁹ Hier kommen im wesentlichen nur aromatische Äther in Betracht. Diphenyläther wird nicht gespalten.

Tabelle 6. S. F. II. In Äther und Wasser löslich. (Vgl. S. 109.)

Säuren, arom. Aminosäuren, mehrwertige Phenole, Amine, Aminophenole¹, Säureamide, Hydroxyverbindungen.

Lösen in 2 n-Natronlauge², Extrahieren mit Äther (K.-St.) (S. 109)³

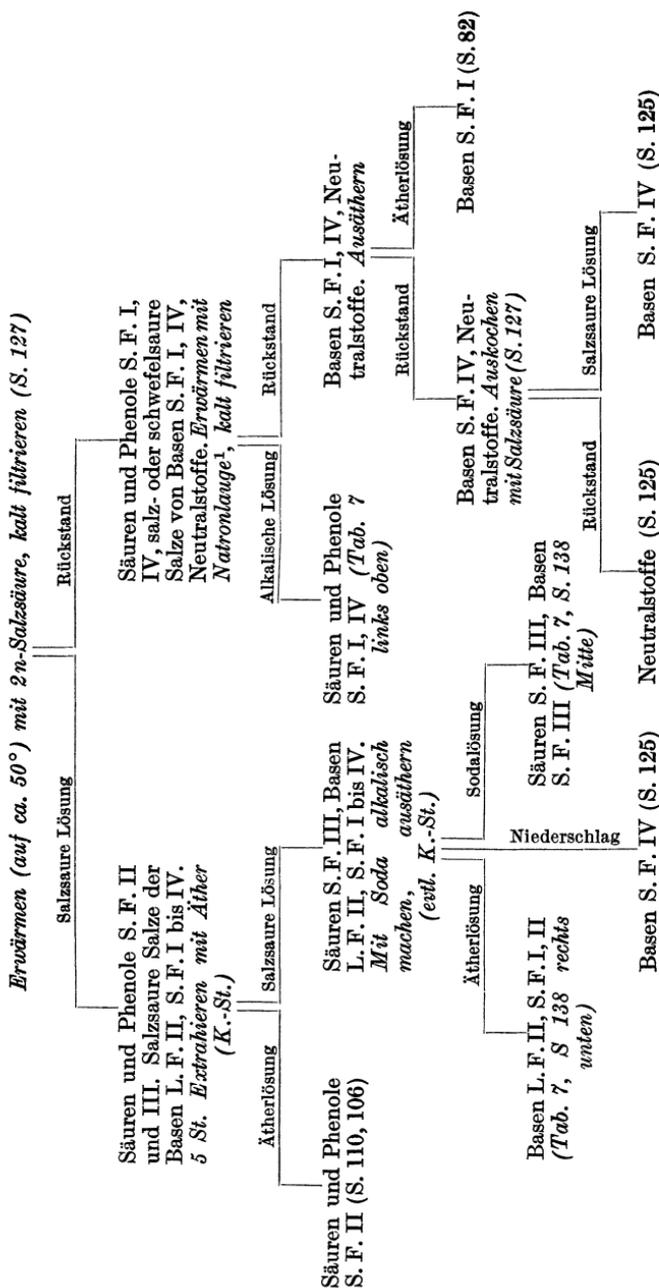


¹ Bei Gegenwart von Aminophenolen (starke Dunkelfärbung und Verharzung mit Alkali) löst man zuerst in Salzsäure und äthert Säuren, Phenole usw. aus (S. 109).
² Ist die Alkalikonzentration zu gering, so gehen die Phenole mit in den Äther. Bei Dunkelfärbung extrahiert man in Stickstoffatmosphäre.

³ Hier könnten auch Oxime auftreten, die z. T. vom Äther aufgenommen, z. T. in der alkalischen Lösung verbleiben würden. Der erstere Teil scheidet sich dann später zusammen mit den Säureamiden aus, der zweite Teil mit den Aminosäuren. Dabei können die Oxime z. T. durch die Salzsäure zersetzt werden.

⁴ Sollten Aminosäuren anwesend sein, so ist es evtl. besser, man säuert an, extrahiert mit Äther, trocknet und fällt mit gasförmigem Chlorwasserstoff die Chlorhydrate der Aminosäuren aus.
⁵ Dabei tritt häufig teilweise Zersetzung der Säureamide ein (Formanilid).

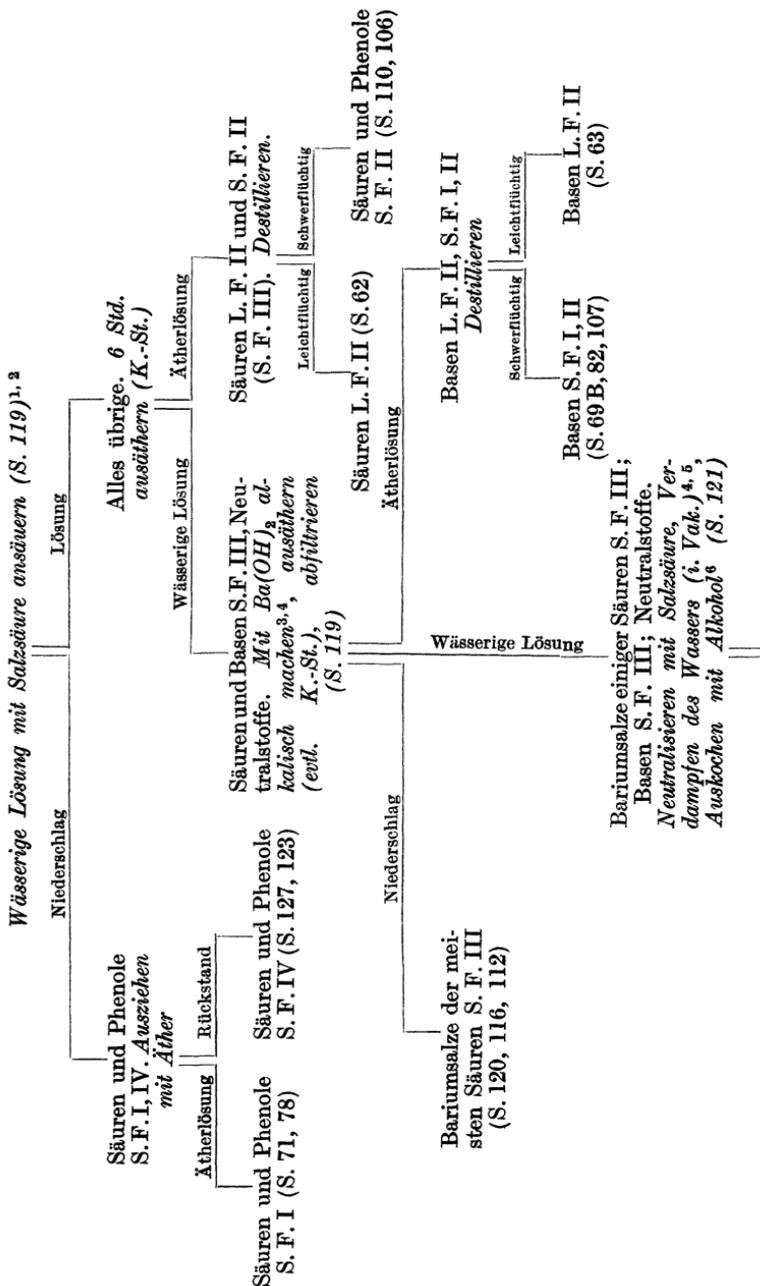
Tabelle 8. S. F. IV. In Äther und Wasser schwer oder unlöslich. (Vgl. S. 127.)
Säuren, Phenole, Basen, Neutralstoffe, Salze von Basen und Säuren aus allen Gruppen (ausgenommen Säuren L. F. II).

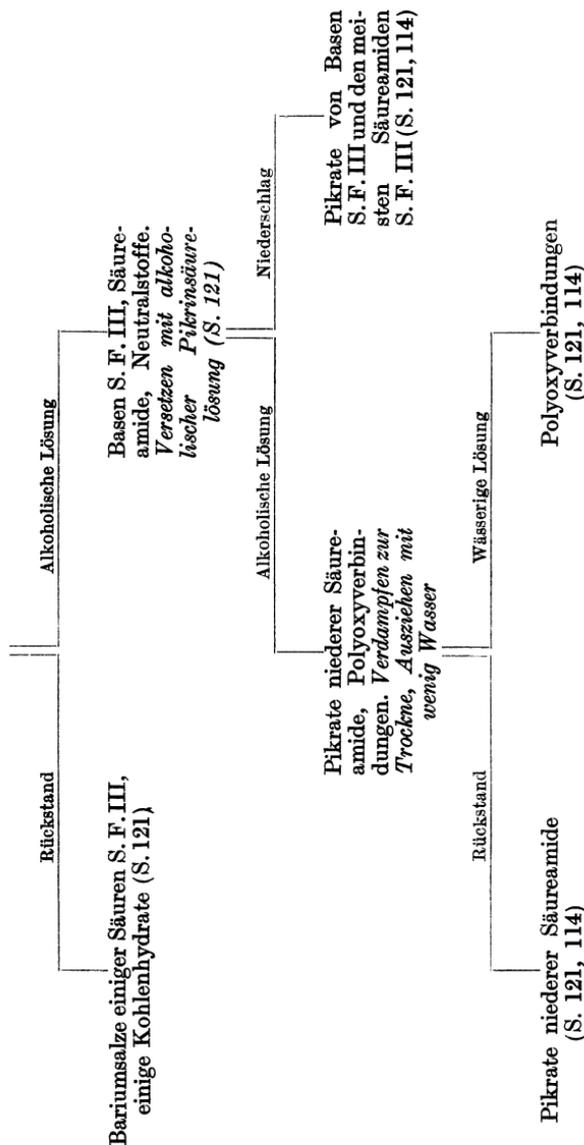


¹ Dabei werden Säureanhydride verseift, z. B. Phthalsäureanhydrid.

Tabelle 7. S. F. III. In Äther unlöslich, in Wasser löslich. (Vgl. S. 118.)

Oxy-, Polycarbonsäuren, Aminosäuren, Basen, Säureamide, Polyhydroxyverbindungen, Salze von Säuren und Basen aus allen Gruppen.





¹ Polysaccharide (z. B. Rohrzucker) werden dabei invertiert.

² Sind Calciumsalze anwesend, so nimmt man statt $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Soda, wobei CaCO_3 mit den Basen S. F. I und S. F. IV ausfällt. Andernfalls würde später CaCl_2 in den Alkohol gehen. Nach dem Ausäthern bzw. Abfiltrieren der Basen und des CaCO_3 säuert man zur Zersetzung der Natriumsalze der org. Säuren die wässrige Lösung mit Salzsäure an und macht mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ alkalisch. Weiter wie oben.

³ Bei Anwesenheit von sehr leicht (unter 80°) flüchtigen Basen (Geruch) verfähre man nach Seite 121, 3.

⁴ Über die Fällung der Säuren mit Bleiacetat siehe S. 122.

⁵ Glykol und Glycerin gehen infolge Flüchtigkeit mit Wasserdampf z. T. verloren.

⁶ Dabei kann evtl. milchsaures Barium in Lösung gehen (vgl. S. 121).

Sachverzeichnis¹.

- Acetale, aliphat. 56.
Acetamid 114.
Acetanilid 97, 98, 103.
Acetessigester 79.
Aceton s. Ketone, niedere aliphat. L. F.
Acetonitril s. Nitrile.
Acetophenon s. Ketone, aliphat. aromat.
Acridin 87.
Adipinsäure 123.
Äpfelsäure 112, 121.
Äther, niedere aliphat. L. F. 56, 61.
—, höhere aliphat. S. F. 95.
—, aromat. 95, 104.
Äthersäuren, aromat. 74.
Aldazine 129.
Aldehyde, niedere aliphat L. F. 64, 66.
—, höhere aliphat. S. F. 90, 102.
—, aromat. 90, 102.
Alizarin 75, 125.
Alkalisalze s. Salze anorgan. Basen.
Alkohole, niedere aliphat. L. F. II 64, 66.
—, höhere aliphat. L. F. I 56, 60, 61.
—, höhere aliphat. S. F. I 95, 102.
—, aliphat.-aromat. 95, 102.
—, mehrwertige 114.
Ameisensäure 62.
Amidsäuren 76.
Amine, niedere aliphat. L. F. 63, 65, 66.
—, höhere aliphat. und hydroaromat. S. F. I, II 84, 89, 107.
—, aliphat.-aromat. S. F. I, II 84, 89, 107.
—, aromat. S. F. I. C 84ff., 87ff.
—, schwach basische S. F. I. D 97, 103.
Amine, Unterscheidung mit salpetriger Säure 84, 88.
—, Trennungen von primären, sekundären und tertiären 88.
Amino-alkohole 107, 114.
—-anthrachinon 125.
—-azoverbindungen 85, 125.
—-benzolsulfosäure 124.
—-gruppe, Einfluß auf Flüchtigkeit und Löslichkeit 20.
—-naphtholsulfosäure 124.
—-phenole 81, 108, 109, 125.
—-phenoläther 85.
—-säuren, aliphat. 113.
— —, aromat. 73, 76, 78, 107, 110.
—-säureester 85.
Ammoniak 118.
Ammoniaksalze 118, 120ff.
Amylalkohol 56.
Anilin 85.
Anisol s. Phenoläther.
Anissäure s. Äthersäuren, aromat.
Anthracen 125.
Anthrachinon 125.
Anthranilsäure 76, s. Aminosäuren.
Antipyrin 114.
Arsenverbindungen, organ. 49.
Ausschütteln 42.
Azine 126, 129.
Azoverbindungen 98.
Azoxyverbindungen 98.
Basen s. auch Amine.
— L. F. II 63, 65, 66.
— S. F. I 82ff.
— S. F. II 107, 110.
— S. F. III 114, 120ff.
— S. F. IV 125, 127.

¹ Die im Sachverzeichnis nicht aufgeführten Stoffe suche man unter den ihnen entsprechenden Sammelnamen, z. B. Toluol unter Kohlenwasserstoffe, aromat. L. F.; Brombenzol unter Halogenkohlenwasserstoffe; Phenetol unter Äther, aromat.; p-Aminodimethylanilin unter Diamine, aromat. usw.

- Barbitursäure 124.
 Benzalchlorid 100.
 Benzaldehyd s. Aldehyde, aromat.
 Benzidin 83, 85.
 Benzidinderivate 125.
 Benzoessäure s. Säuren, aromat.
 Benzoessäureanhydrid s. Säureanhydride.
 Benzol 57.
 Benzonitril s. Nitrile S. F.
 Benzophenon s. Ketone, aromat.
 Benzoylierung von Aminen 85.
 Benzylalkohol s. Alkohole, aliphat.-aromat.
 Benzylamin 84, 107.
 Benzylchlorid 100.
 Bernsteinsäure 112, 120, 123.
 Betaine 118.
 Buttersäure 106.
 Butylalkohol 56.

 Campher 92.
 Camphersäure 123.
 Carbazol 126.
 Chinolin 87, 89.
 Chinon 91, 129.
 Chloralhydrat 109.
 Chlorameisensäureester 59.
 Chloranil 126.
 Chloranilsäure 124.
 Chloressigsäureester 59.
 Chlorhydrine 109.
 Chlorkohlensäureester 59.
 Chloroform 59.
 Chlorpikrin 59.
 Cholin 114.
 Citronensäure 112, 120.
 Coffein 114, 124.
 Crotonsäure 106.
 Cyanursäure 124.
 Cyclohexan 57.
 Cyclohexanon 92.

 Decahydrochinolin 84.
 Decahydronaphthalin 96.
 Destillation, fraktionierte 41.
 Diamine, aliphat. 114.
 —, aromat. 85, 108.
 Dicarbonsäuren, aliphat. 106, 112, 123.
 Dihydroresorcin 113.
 Diketone (α) 92.
 — (β) 79.
 Dimethylanilin 86, 89.
 Dimethylsulfat 101, 129.

 Diphenylamin 83, s. ferner Amine, schwach basische S. F. I D.
 Diphenylharnstoff 125.
 —-thioharnstoff 126.

 Einheitlichkeit, Prüfung auf 43, 45.
 Einteilung der organ. Verbindungen 26, 28.
 Enolverbindungen 78, 79.
 Epichlorhydrin 59.
 Essigsäure 62.
 Essigsäureanhydrid 67.
 Ester, aliphat. L. F. 55, 60.
 —, aliphat. und aromat. S. F. 92ff., 103.
 —, durch Wasser zersetzliche 128.
 Estersäuren, aromat. 74.
 Eugenol 80.

 Fette 94.
 Fettsäuren s. Säuren, aliphat.
 Filtrieren 40.
 Flüchtigkeit, Prüfung auf 50.
 Formaldehyd s. Aldehyde, niedere aliphat.
 Formamid 114.
 Formanilid 109, (97, Anm. 1).
 Fumarsäure 123.
 Furfurol 108.

 Gallussäure 72, 123.
 Glutarsäure 106.
 Glycerin 114.
 Glycerinmono-(di-)acetat 108.
 Glycerinmono-(di-)methylläther 108.
 Glykol 111, 114.
 Glykolsäure 106.
 Guajacol 80.
 Guanidin 114.

 Halogen, Prüfung auf 50.
 —-aniline 86, 101.
 —-benzoessäuren 77.
 —-carbonsäuren, aliphat. S. F. I 74, 77.
 — —, aliphat. S. F. II 107.
 — —, aliphat. S. F. IV 124.
 — —, aromat. 77, 124.
 —-carbonsäureamide 101.
 —-carbonsäureanilide 101.
 —-essigsäuren 107.
 —-essigester 100.
 —-kohlenwasserstoffe, aliphat. L. F. 59, 61.

- Halogenkohlenwasserstoffe, aliphat. L. F. II 62ff., Trennungen 65ff.
 S. F. 100.
 — —, arom. L. F. 59.
 — —, arom. S. F. 99, 100, 105.
 — -nitroverbindungen 100.
 — -phenole 74, 76, 81.
 — -wasserstoffsäure Salze s. Salze, anorgan. Säuren.
 Harnsäure 124.
 Harnstoff 114, 121.
 Harnstoffderivate 114.
 Hauptprüfung 51—139.
 Hexamethylentetramin 114.
 Hippursäure 124.
 Hydrazinderivate 84, 87.
 Hydroxylverbindungen s. auch Alkohole, Phenole.
 —, Flüchtigkeit und Löslichkeit 15.
 — S. F. II 108.
 — S. F. III 114.
 Identifizierung organ. Verbindungen 32, 43, 44, 45.
 Indol 99.
 Isatin 124.
 Isocyanate L. F. 67.
 — S. F. 129.
 Kaliumsalze s. Salze anorgan. Basen.
 Kautschuk 125.
 Ketazine 126, 129.
 Ketocarbonsäuren, aliph. 106.
 —, arom. 74.
 β -Ketocarbonsäureester 79.
 Ketone, niedere aliph. L. F. II 64, 66.
 —, höhere aliph. L. F. I 56, 60.
 —, höhere aliph. S. F. I 91, 102, 104.
 —, aliph. arom. 92, 104.
 —, arom. 91, 104, 125.
 Kohlenwasserstoffe L. F. 57, 61.
 — S. F. I 96, 105.
 — S. F. IV 125.
 Kohlenhydrate 114, 120ff.
 Kresot 80.
 Kresole 80, 82.
 KUTSCHER-STEUDEL 55.
 Lactone 94, 108, 129.
 Leichtflüchtige Verbindungen 52ff.
 — —, Trennung von schwerflüchtigen 53.
 — —, Trennung in die Hauptgruppen L. F. I, II, V 54.
 L. F. I 55ff., Trennungen 60ff.
- L. F. II 62ff., Trennungen 65ff.
 L. F. V 67.
 Literatur 35.
 Maleinsäure 112.
 Malonsäure 106.
 Mandelsäure 106.
 Mercaptane 55.
 Metaldehyd 125.
 Metalle, Prüfung auf 50.
 Metallorganische Verbindungen 49.
 Metallsalze s. Salze anorgan. Basen.
 Methoxylbestimmung 95.
 Methylal 56.
 Methylanilin 86.
 Methylsulfid 59.
 Michlersches Keton 125.
 Milchsäure 111, 112, 121.
 Mischprobe 33, 44.
 Naphthalin 96.
 Naphthionsäuren 124.
 Naphthole 78ff., 82.
 Naphtholäther 95.
 Naphtholsulfosäuren 113.
 Naphthylamin 85.
 Natriumsalze s. Salze von anorgan. Basen.
 Neutralstoffe L. F. I 55ff.
 — L. F. II 64ff.
 — S. F. I 90ff.
 — S. F. II 108.
 — S. F. III 114.
 — S. F. IV 125ff.
 Nitrile L. F. 65.
 — S. F. 98.
 Nitro-aldehyde, arom. 97.
 — -alkohole 97.
 — -aniline 86, 97.
 — -anthrachinone 125.
 — -benzoesäuren 76.
 — -benzoesäureester 97, Darstellung 64.
 — -benzol s. Nitrokohlenwasserstoffe S. F.
 — -carbonsäuren, arom. 76, 124.
 — -carbonsäureester 97.
 — -kohlenwasserstoffe L. F. 58.
 — — S. F. I 97, 103.
 — — S. F. IV 125.
 — -naphthole 124.
 — -phenole 76, 77, 80.
 Ölsäure 74, (72).
 Osazone 126.

- Oxalsäure 112, 120.
 Oxanilsäure 76.
 Oxime 108, 129.
 —, Darstellung 104.
 Oxy-anthrachinone 80, 125.
 —-azoverbindungen 80, 124.
 —-benzoesäurens. Oxysäuren, arom. —
 —-polycarbonsäuren 112.
 —-säuren, aliph. 106, 112.
 — —, arom. 74, 75, 77, 106.
 —-verbindungen s. Hydroxylverbindungen.
- Paraffine** 57, 61, 96.
Paraformaldehyd 125.
Paraldehyd 56.
Phenole, stark saure S. F. I. A 71ff., 75, 77.
 —, schwach saure S. F. I. B 78ff.
 — S. F. II 107, 109.
 — S. F. IV 124.
 —, mehrwertige 81, 82, 107, 109, 110.
Phenol-äther 95, 104.
 —-aldehyde 79, 82.
 —-carbonsäuren 75, 77, 78.
 —-carbonsäureester 80, 82.
 —-ester 94.
 —-sulfosäuren 113.
Phenylendiamine 85, 108.
Phenylhydrazide 99, 125.
Phenylhydrazin 83, 85, 87.
Phenylhydrazone 126.
 —, Darstellung 90, 91.
Phosphorverbindungen, organ. 49.
Phthalanilsäure 76.
Phthalimid 124.
Phthalsäuren 123, s. a. arom. Säuren.
Phthalsäureanhydrid 125.
Phthalsäureestermethode 60, 102.
Physikalische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe 8ff.
 — — von organ. Verbindungen mit anorgan. Substituenten 13ff.
Pikrate 127.
Pikrinsäure 76, 77, (72).
Pikrylchlorid 129.
Pinakon 108.
Piperazin 114.
Piperidin 63.
Polyamine, aliph. 111, 114.
Polycarbonsäuren, aliph. 112, 120, 123.
Polyhydroxylverbindungen S. F. III 114, (111).
- Polynitraniline** 125.
Polynitrophenole 76, 124, (72).
Polynitroverbindungen 98, 125.
Polyoxybenzoesäuren 107.
Polyoxycarbonsäuren, aliph. 112, 120.
Polyoxyverbindungen s. Polyhydroxylverbindungen.
Propionsäure 62.
Pyrazolonderivate 124.
Pyridin 63.
Pyrrol 58.
- Quantitative Trennung** 42, 52.
 — Bestimmung 43, 52.
- Reagentien** 39.
- Säuren**, niedere aliph. L. F. II 62, 65.
 —, mittlere aliph. S. F. I 73, 74.
 —, mittlere aliph. S. F. II 106, 110.
 —, höhere aliph. S. F. I 73, 74.
 —, aliph.-arom. 73, 74.
 —, arom. 74, 75.
 — S. F. I 71ff., Trennungen 77.
 — S. F. II 106, 110.
 — S. F. III 112, 113, 119ff.
 — S. F. IV 123, 127.
- Säure-amide** S. F. I 98, 103.
 — — S. F. II 108, 110.
 — — S. F. III 114, 121.
 — — S. F. IV 124, 125.
 —-anhydride L. F. 67.
 — — S. F. 94, 125, 128.
 —-anilide S. F. I D 97, 98, 99, 103.
 — — S. F. II 108, 110.
 — — S. F. IV 124, 125.
 —-anilidderivate, schwach sauer S. F. I. B 81, S. F. IV 124.
 —-halogenide L. F. 67.
 — — S. F. 129.
 —-hydrazide 99, 125.
 —-imidchloride 129.
 —-imidderivate, sauer 81, 124.
- Saccharin** 124.
Salicylsäure s. Phenolcarbonsäuren.
Salpetersäureester 58.
Salpetrigsäureester 58.
Salze (S. F. III) anorgan. Säuren mit organ. Basen 111, 115, 119ff.
 — (S. F. III) anorgan. Basen mit organ. Säuren und Phenolen 111, 116, 119ff.

- Salze (S. F. III) organ. Säuren mit organ. Basen und Ammoniak 111, 117, 119ff.
 — (S. F. IV) anorgan. Säuren mit organ. Basen 123, 126.
 — (S. F. IV) anorgan. Basen mit organ. Säuren 123, 126.
 — organ. Säuren mit organ. Basen 123, 127.
 Schiffsche Basen 129.
 Schleimsäure 112.
 Schwefel, Prüfung auf 50.
 Schwefelkohlenstoff 59, 61.
 Schwefelsäureester 101, 129.
 Schwefelsaure Salze s. Salze anorgan. Säuren.
 Schwerflüchtige Verbindungen 67ff.
 — —, Trennung in die Hauptgruppen 69, 70.
 — — S. F. I 68, 71ff.
 — — S. F. II 68, 105ff.
 — — S. F. III 68, 110ff.
 — — S. F. IV 68, 122ff.
 — — S. F. V 69, 128.
 Seifen 72, s. Salze anorg. Basen.
 Semicarbazone 126.
 —, Darstellung 90, 91.
 Senföle L. F. 60.
 — S. F. 101, 129.
 Stickstoff, Prüfung auf 49.
 Stilben 96.
 Sulfamidderivate 81, 101, 124, 126.
 Sulfanilidderivate 81, 101, 124, 126.
 Sulfanilsäure 124.
 Sulfide 59, 101.
 Sulfone 126.
 Sulfosäuren 113.
 Sulfosäure-chloride 129.
 —-ester 101, 129.
- Tetrachlorkohlenstoff 59, 61.
 Tetrahydrochinolin 86.
 Tetrahydronaphthylamin 84.
 Tetralin 96.
 Thio-äther 101.
 —-ester 101.
 —-harnstoff 114.
 —-naphthole 77.
 —-phen 59.
 —-phenol 74.
 —-säuren 63.
 —-säureamide 81, 126.
 —-säureanilide 81, 126.
 —-salicylsäure 77.
 Thymol 79.
 Toluidine 85, 89.
 Tricarballysäure 112.
 Triphenylchlormethan 129.
 Tyrosin 124.
- Umkristallisieren 40.
 Urethanderivate 109.
- Valeriansäure 106.
 Vanillin 75, (72).
 Voranalyse 51.
 Vorprüfung 48.
- Weinsäure 112, 120.
- ZEISEL, Methoxylbestimmung 95.
 Zersetzlichkeit, Prüfung auf 50.
 — mit Wasser, Prüfung auf 54, 69.
 Zimmtsäure 75.
 Zucker 114, 120ff.
 Zusammenstellung der Analysen 37.