

Hermann Staudinger

**Anleitung zur organischen
qualitativen Analyse**

Vierte Auflage



Anleitung zur organischen qualitativen Analyse

Von

Dr. Hermann Staudinger

o. ö. Professor der Chemie
Direktor des Chemischen Universitätslaboratoriums
und der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
in Freiburg i. Br.

Vierte Auflage

unter Mitarbeit von

Dr. Werner Kern

Dozent für organische Chemie
Frankfurt a. M.-Höchst



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1944

ISBN 978-3-662-01966-5 ISBN 978-3-662-02262-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-02262-7

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

Copyright 1929 and 1939 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag OHG. in Berlin 1939

Vorwort zur vierten Auflage.

Im Vorwort zur ersten Auflage wurde auf die Notwendigkeit hingewiesen, die qualitative organische Analyse in den praktischen Unterricht der organischen Chemie einzuführen, da der Studierende bei der Durchführung derartiger Analysen einen besseren Überblick über die wichtigsten Reaktionen der organischen Chemie erhält als bei der früher ausschließlich üblichen Ausbildung durch präparative Arbeiten.

Auf diese Gedankengänge braucht heute nicht mehr eingegangen zu werden, nachdem die organische Analyse, wie das Erscheinen einer vierten Auflage zeigt, in zahlreichen Laboratorien eingeführt ist und nachdem auch im Ausland dieser Analysengang Eingang gefunden hat, wie aus den Übersetzungen des vorliegenden Buches ins Englische, Französische, Japanische und Spanische hervorgeht.

Nachdem die zweite Auflage gegenüber der ersten vor allem durch Einführung der Tabellen am Schluß des Buches durch Herrn Dr. W. FROST eine wesentliche Erweiterung erfahren hat, sind in der dritten und vierten Auflage keine wesentlichen Änderungen vorgenommen worden. Herr Dozent Dr. W. KERN, der die Bearbeitung der beiden letzten Auflagen übernahm, hat dabei die neue Literatur berücksichtigt und in die vorliegende Auflage ist so auch die wichtige Mikromethode von L. KOFLEK zur Identifizierung organischer Verbindungen aufgenommen worden.

Herrn Dozenten Dr. KERN danke ich für seine Bemühungen um das Zustandekommen der vierten Auflage herzlich. An die Fachgenossen möchte ich die Bitte richten, mich auch fernerhin derart zu unterstützen, daß Anregungen zur Erweiterung, Verbesserung und Ergänzung des Analysenganges gegeben werden.

Freiburg i. Br., den 22. Oktober 1943.

H. STAUDINGER.

Inhaltsverzeichnis¹.

Allgemeiner Teil.		Seite
Der Unterschied zwischen anorganischer und organischer Analyse . . .		1
Characteristicum der anorganischen Analyse		1
Characteristicum der organischen Analyse		2
Unterschiede im Bau der organischen und anorganischen Verbindungen		6
Physikalische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe		9
1. Flüchtigkeit		9
2. Schmelzpunkt		11
3. Löslichkeit		13
Ableitung der organischen Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen		13
Physikalische Eigenschaften von organischen Verbindungen mit anorganischen Substituenten		15
1. Organische Verbindungen mit typisch organischem Charakter		15
2. Organische Verbindungen mit anorganischem Verhalten		16
3. Verbindungen mit gemischt anorganischem und organischem Verhalten		19
a) Flüchtigkeit und Löslichkeit von hydroxylhaltigen Verbindungen		20
b) Vergleich von sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen		23
c) Einfluß der Aminogruppe auf die Flüchtigkeit und Löslichkeit		24
4. Höhermolekulare Verbindungen: Organische Verbindungen mit großem organischem Rest		25
5. Makromolekulare Verbindungen		28
Einteilung der organischen Verbindungen nach Löslichkeit und Flüchtigkeit		30
Trennungsgang für ein Gemisch organischer Verbindungen		32
Schwierigkeiten bei der organischen Analyse		37
Identifizierung organischer Verbindungen		38
Spezieller Teil.		
Einleitung		44
1. Zusammenstellung der Analysen		44
2. Reagenzien		46
3. Arbeitsmethoden		47
a) Prüfung auf Löslichkeit		47
b) Reinigung fester Stoffe durch Umkrystallisieren		47
c) Filtrieren		48
d) Fraktionierte Destillation		48
e) Ausschütteln		49
f) Quantitative Trennung		50

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

Inhaltsverzeichnis.	V
	Seite
4. Prüfung der Einzelbestandteile auf Einheitlichkeit und Identifizierung derselben	50
a) Feste Stoffe	50
b) Flüssige Substanzen	53
5. Analysengang	55
Vorprüfung.	
I. Beschreibung der physikalischen Eigenschaften	56
II. Prüfung auf Elemente	57
III. Prüfung auf Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit	58
IV. Prüfung auf Löslichkeit	59
Hauptprüfung.	
L.F. Leichtflüchtige Verbindungen (organische Lösungsmittel)	60
Trennung der leichtflüchtigen von den schwerflüchtigen Verbindungen	60
Trennung der leichtflüchtigen Verbindungen in die Hauptgruppen L.F. I und L.F. II	62
Trennungen der Gruppe L.F. V von Verbindungen der Gruppe L.F. I	62
L.F. I. In Äther lösliche, in Wasser schwerlösliche Verbindungen	63
A. Säuren (S-haltig: Mercaptane)	63
B. Phenole	} sind hier nicht vorhanden.
C. Basen	
D. Neutralstoffe	63
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff, evtl. Sauerstoff	63
1. Aliphatische Ester	63
2. Aliphatische Acetale und Paraldehyd, höhermolekulare Ketone (von C ₄ —C ₆)	64
3. Aliphatische Äther	64
4. Höhermolekulare aliphatische Alkohole	64
5. Kohlenwasserstoffe	65
a) Ungesättigte aliphatische bzw. hydroaromatische Kohlenwasserstoffe	65
β) Aromatische Kohlenwasserstoffe	65
γ) Paraffinkohlenwasserstoffe und Cycloparaffine	66
b) Enthält weiter Stickstoff	66
Ester der salpetrigen Säure und der Salpetersäure. Aliphatische Nitroverbindungen	66
c) Enthält weiter Halogen	66
1. Jodhaltig: Alkyljodide	66
2. Chlor- oder bromhaltig	67
a) Kein Halogen nachweisbar: aromatische Halogenverbindungen	67
β) Halogen nachweisbar: aliphatische Halogenverbindungen	67
d) Enthält weiter Chlor und Stickstoff	68
e) Enthält weiter Schwefel	68
f) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff: Senföle	68
Trennung verschiedener in Wasser schwerlöslicher Verbindungen L.F. I	68

	Seite
L. F. II. In Äther und Wasser leichtlösliche Verbindungen . . .	71
A. Säuren	71
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Niedere Fettsäuren	71
b) Enthält weiter Schwefel: Thiosäuren	72
B. Phenole kommen hier nicht vor	72
C. Basen: Enthält Stickstoff	72
1. Die wässrige Lösung reagiert neutral: Pyridin und Homologe	73
2. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch: Aliphatische Amine, Piperidin	73
D. Neutralstoffe	73
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	73
1. Niedere aliphatische Aldehyde und Ketone	73
2. Niedere aliphatische Alkohole	73
3. Niedere aliphatische Ester	75
b) Enthält weiter Stickstoff: Niedere aliphatische Nitrile	75
Trennung verschiedener wasserlöslicher Verbindungen L. F. II	75
L. F. III. In Äther unlösliche, in Wasser lösliche Verbindungen	76
L. F. IV. In Äther und Wasser unlösliche Verbindungen (kommen hier nicht vor)	76
L. F. V. Durch Wasser zersetzliche Verbindungen	77
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Essigsäureanhydrid	77
b) Enthält weiter Halogen: Aliphatische Säurehaloide	77
c) Enthält weiter Stickstoff: Isocyanate	77
Trennungen in der Gruppe L. F. V	77
S. F. Schwerflüchtige Verbindungen	77
1. Es liegen nur Substanzen einer Hauptgruppe vor	78
S. F. I. Die Substanz ist in Äther leicht, in Wasser nicht oder schwer löslich	78
S. F. II. Die Substanz ist in Äther und Wasser leicht löslich	78
S. F. III. Die Substanz ist in Wasser leicht, in Äther schwer oder nicht löslich	78
S. F. IV. Die Substanz ist in Äther und Wasser schwer oder nicht löslich	79
S. F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen	79
2. Es liegen Substanzen aus verschiedenen Hauptgruppen vor	79
Trennung der Gruppe S. F. (Schwerflüchtige Verbindungen) in die Hauptgruppen	79
A. Trennung von Gemischen der Gruppen I, III und IV	79
B. Trennung von Gemischen der Gruppen I und II	80
C. Trennung von Gemischen der Gruppen I, II, III und IV	80
D. Trennung der Gruppe V von anderen Gruppen	81
S. F. I. In Äther leicht-, in Wasser schwer- oder nichtlösliche Substanzen	81
A. Säuren und Phenole mit stark saurem Charakter	82
1. Die Säure ist flüssig oder tiefschmelzend (unter 100°)	84
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	84
α) Gesättigte Säuren: Fettsäuren von mittlerem Molekulargewicht und aliphatisch-aromatische Säuren	84
β) Ungesättigte Säuren	85

	Seite
b) Enthält weiter Halogen: Halogensubstituierte höhere Fettsäuren und Halogenphenole	86
c) Enthält weiter Schwefel: Thiophenol	86
2. Feste, höherschmelzende (über 100°) Säuren	86
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	86
α) Zeigt keine Eisenchloridreaktion	86
Gesättigte und ungesättigte aromatische Säuren	86
β) Die Säure gibt Eisenchloridreaktion	86
Phenolcarbonsäuren und sauer reagierende Phenole	87
b) Enthält weiter Stickstoff	87
Aromatische Aminocarbonsäuren; aromatische Nitrocarbonsäuren, ferner schwachbasische Aminocarbonsäuren. Nitrophenole und Nitronaphthole. Amid- und Anilinderivate von Di-, evtl. Polycarbonsäuren	87
c) Enthält weiter Halogen	88
Halogensubstituierte Phenole und halogensubstituierte Säuren	88
d) Enthält weiter Schwefel: Thiosalicylsäure, Thionaphthole	88
3. In Äther sehr leicht, in Wasser lösliche Säuren bzw. Phenole (s. Gruppe S. F. II A, S. 120)	88
Trennungen in der Gruppe A	89
B. Phenole, Naphthole und Enolverbindungen sowie Säureimidderivate mit saurem Charakter	90
1. Beim Ansäuern tritt eine Ausscheidung ein	91
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	91
α) Reagiert mit Phenylhydrazin: Phenolaldehyde und Enolverbindungen	91
β) Reagiert nicht mit Phenylhydrazin	91
Phenole, Naphthole, Phenolcarbonsäureester	91
b) Enthält weiter Stickstoff	92
α) Nitrophenole	92
β) Einfache Oxyverbindungen	92
γ) Säureanilinderivate	92
c) Enthält weiter Halogen: Halogenphenole	92
d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff: Sulfamidderivate	93
2. Beim Ansäuern erfolgt keine Ausscheidung: Aminophenole	93
Trennungen in der Gruppe B	93
C. Basen	94
1. Starkbasische Amine, in Wasser schwer löslich	96
2. Schwachbasische Amine, in Wasser schwer löslich	96
a) Primäre aromatische Amine	96
α) Enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, evtl. Sauerstoff: Anilin und Homologe, Nitroaniline usw.	97
β) Enthält weiter Halogen: Halogenaniline	98
b) Sekundäre aromatische Amine	98
c) Tertiäre aromatische und cyclische Amine	98
d) Phenylhydrazin und dessen Substitutionsprodukte mit freier NH_2 -Gruppe	99
3. Amine, die in Wasser und in Äther leicht löslich sind (s. Gruppe S. F. II C, S. 121 f)	99
Trennungen in der Gruppe C	100

	Seite
D. Neutrale organische Substanzen und sehr schwache Basen	102
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff, evtl. Sauerstoff	102
1. Reagiert sofort mit Phenylhydrazin: Aldehyde, Chinone	102
2. Reagiert nicht oder nur langsam mit Phenylhydrazin . . .	103
α) Ketone: Aromatische Ketone. Aliphatisch-aromatische Ketone. Cyclische Ketone. α -Diketone, γ -Diketone. Ungesättigte Ketone, spez. α , β -ungesättigte Ketone	103
β) Ester oder Lactone: Ester von in Wasser schwer löslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Ester von in Wasser und in Äther leichtlöslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Ester von in Wasser leicht-, in Äther schwerlöslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen. Ester von Säuren mit schwerflüchtigen, in Wasser nichtlöslichen, in Äther löslichen Alkoholen. Ester von Säuren mit Alkoholen, die in Wasser leicht-, in Äther schwerlöslich sind. Ester von Säuren mit Phenolen. Lactone. Säureanhydride	105
γ) Alkohole: aliphatische und aliphatisch-aromatische Alkohole, Terpenalkohole	107
δ) Äther: Phenoläther	108
ϵ) Kohlenwasserstoffe: Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Flüssige und feste aromatische Kohlenwasserstoffe. Feste und flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe ohne aromatischen Charakter	108
b) Enthält noch Stickstoff	109
1. Schwachbasische Verbindungen, die aber mit 2n-Salzsäure keine Salze bilden	109
2. Nitroverbindungen	110
3. Nitrile	110
4. Azoverbindungen	111
5. Säureamide, Säureanilide und Derivate	111
6. Säurehydrazide (Phenylhydrazide usw.)	112
7. Cyclische Verbindungen. Indolderivate	112
c) Enthält weiter Halogen	112
1. Halogen im aromatischen Kern substituiert	112
α) Halogen- und Polyhalogensubstitutionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe	112
β) Halogensubstituierte aromatische Aldehyde, Säureester, Alkohole und Phenoläther	112
2. Halogen in der Seitenkette aromatischer Verbindungen substituiert	112
3. Rein aliphatische Halogenverbindungen	113
d) Enthält weiter Halogen und Stickstoff	113
1. Halogennitroverbindungen	113
2. Halogensubstituierte aromatische Amine mit schwach-basischem Charakter	113
3. Säureanilinderivate von halogensubstituierten Aminen oder Säuren	113
4. Amid- bzw. Anilinderivate aliphatischer halogensubstituierter Säuren	114

	Seite
e) Enthält weiter Schwefel	114
1. Thioäther, Thioester	114
2. Ester der Schwefelsäure	114
3. Ester von aliphatischen und aromatischen Sulfosäuren	114
f) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel	114
1. Senföle	114
2. Sulfosäureamidderivate von sekundären Aminen	114
Trennungen in der Gruppe D	114
F. II. In Wasser und in Äther leichtlösliche Substanzen	119
A. Säuren	120
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	120
I. Die wässrige Lösung zeigt keine Eisenchloridreaktion	120
1. Aromatische Oxy Säuren: Mandelsäure	120
2. Aliphatische Säuren: Ketocarbonsäuren, ungesättigte Säuren, Fettsäuren, Dicarbonsäuren, Oxy Säuren	120
II. Die wässrige Lösung zeigt Eisenchloridreaktion	120
3. Polyoxybenzolcarbonsäuren	120
b) Enthält weiter Stickstoff: Aromatische Aminosäuren	121
c) Enthält weiter Halogen: Halogensubstituierte Fettsäuren und Dicarbonsäuren	121
B. Phenole: Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer und zeigt Eisenchloridreaktion	121
1. Mehrwertige Phenole	121
2. Enolverbindungen	121
C. Basen: Enthält Stickstoff	121
a) Aliphatisch-aromatische Amine	121
b) Aromatische Diamine	122
c) Aminophenole	122
D. Neutralstoffe	122
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Hydroxylverbindungen	122
b) Enthält weiter Stickstoff: Säureamide, -anilide, Oxime	122
c) Enthält weiter Halogen: Chloralhydrat	123
Trennungen in der Gruppe S.F. II.	123
S.F. III. In Wasser leicht-, in Äther schwer- oder nichtlösliche Substanzen	124
A. Säuren: Die wässrige Lösung reagiert sauer	126
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	126
1. Zeigt keine Eisenchloridreaktion: Gesättigte und ungesättigte aliphatische Di- und Polycarbonsäuren, Oxy Säuren	126
2. Zeigt Eisenchloridreaktion: Dihydroresorcin	127
b) Enthält weiter Stickstoff	127
Aliphatische Aminosäuren	127
c) Enthält weiter Schwefel	127
Sulfosäuren, speziell aromatische	127
B. Phenole sind hier nicht vorhanden.	
C. Basen: Enthält Stickstoff	128
Die wässrige Lösung reagiert alkalisch: Aliphatische Polyamine und Aminoalkohole	128

	Seite
D. Neutralstoffe	128
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	128
1. Polyhydroxyverbindungen: reduzieren FEHLINGSche Lösung nicht	128
2. Zucker: FEHLINGSche Lösung wird reduziert	128
b) Enthält weiter Stickstoff	129
Die wässrige Lösung reagiert neutral oder schwach sauer: Säureamidderivate	129
c) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel: Thioharnstoff	129
E. Salze	129
1. Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen	129
I. Die Base scheidet sich aus	129
α) Die Base ist in Äther löslich: Salze aromatischer Basen von Gruppe S.F. I, C (S. 96)	129
β) Die Base ist in Äther unlöslich: Salze höhermolekularer aromatischer Basen von Gruppe S.F. IV, C (S. 140)	129
II. Es tritt keine Ausscheidung ein	129
α) Die Base ist mit Wasserdampf leicht flüchtig: Salze von aliphatischen Aminen	129
β) Die Base ist schwerflüchtig, aber mit Äther extrahierbar: Salze von aromatischen Diaminen	129
γ) Die Base ist in Wasser löslich, aber mit Äther nicht extrahierbar	129
γ_1) Salze der Basen S.F. III C und Salze quaternärer Ammoniumbasen	130
γ_2) Salze von Aminosäuren	130
γ_3) Salze von Aminophenolen	130
γ_4) Salze von löslichen Farbstoffen	130
2. Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren, evtl. Phenolen	130
a) Enthält neben Metall nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	130
I. Beim Ansäuern fällt die Säure (bzw. das Phenol) fest oder flüssig aus	130
α) Die Säure ist in Äther löslich: Salze der Säuren und Phenole von S.F. I A oder B	130
β) Die Säure ist in Äther nicht löslich: Salze der Säuren von S.F. IV	130
II. Beim Ansäuern tritt keine Ausscheidung ein	131
α) Die Säure ist mit Äther extrahierbar	131
Salze von leichtflüchtigen Fettsäuren (L.F. II A, S. 71)	131
Salze von schwerflüchtigen Säuren der Gruppe S.F. II A (S. 120), evtl. von S.F. III A (S. 126)	131
β) Die Säure ist mit Äther nicht extrahierbar	131
b) Enthält neben Metall noch Stickstoff	131
I. Beim Ansäuern scheiden sich die Säuren bzw. Phenole aus	131
α) In Äther löslich: Salze der Säuren (Phenole) von S.F. I A oder B	131
β) In Äther unlöslich: Salze der Säuren (Phenole) von S.F. IV A oder B	131

	Seite
II. Die Säuren bzw. Phenole scheiden sich nicht aus	131
a) Salze von aliphatischen Aminosäuren	131
β) Salze von aromatischen Aminosäuren	131
γ) Metallsalze von Aminophenolen	131
c) Enthält neben Metall noch Schwefel	131
a) Mercaptanderivate	131
β) Bisulfitderivate von Aldehyden und Ketonen	131
γ) Alkylschwefelsäure Salze	132
δ) Salze von Sulfosäuren	132
d) Enthält neben Metall noch Stickstoff und Schwefel	132
3. Salze organischer Säuren mit organischen Basen, ferner Am- moniaksalze	132
4. Innere Salze: Betaine	133
Trennungen in der Gruppe S.F. III	133
S.F. IV. In Äther und Wasser schwer- oder nichtlösliche Substanzen	137
A. Säuren: In Sodalösung löslich	138
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	138
α) Aliphatische und alicyclische Polycarbonsäuren	138
β) Aromatische Säuren	138
b) Enthält weiter Stickstoff	139
α) Höhermolekulare stickstoffhaltige Säuren	139
β) Phenolderivate: Polynitrophenole	139
γ) Säureamid- und Säureimidderivate	139
δ) Heterocyclische Verbindungen	139
c) Enthält weiter Halogen	139
Halogensubstitutionsprodukte von Säuren S.F. IV	139
d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff	139
α) Aminobenzol- und Aminonaphthalinsulfosäuren	139
β) Saccharin	139
B. Phenole: In Natronlauge löslich	139
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Oxy- anthrachinone	139
b) Enthält weiter Stickstoff: Aminophenole	139
C. Basen: Enthält Stickstoff	140
Höhermolekulare Basen	140
D. Neutralstoffe	140
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und evtl. Sauerstoff	140
α) Höhermolekulare und kondensierte Kohlenwasserstoffe	140
β) Höhermolekulare Ketone	140
γ) Anhydride	140
δ) Polymerisationsprodukte von Aldehyden	140
b) Enthält weiter Stickstoff	140
α) Aromatische Nitroverbindungen und Polynitroverbin- dungen	140
β) Säureamide, Säureanilide und Säurehydrazide	140
γ) Phenylhydrazone, Osazone, Ketazine	140
δ) Cyclische Verbindungen	141

	Seite
c) Enthält weiter Halogen: Chloranil usw.	141
d) Enthält weiter Schwefel: Sulfone	141
e) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff Sulfamidderivate, Thiosäureamidderivate, Diphenylthioharnstoff	141
E. Salze	141
1. Unlösliche Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen	141
2. Unlösliche Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren	141
3. Unlösliche Salze organischer Säuren mit organischen Basen .	142
Trennungen in der Gruppe S.F. IV	142
S.F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen oder solche, die durch verdünnte Alkalien und Säuren verändert werden	143
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	143
Ester. Anhydride. Lactone. Chinone	143
b) Enthält weiter Stickstoff	143
Isocyanate. Oxime. Schiffsche Basen	143
c) Enthält weiter Halogen, evtl. Schwefel und Stickstoff	143
Säurehaloide. Triphenylchlormethan. Säureimidchloride. Pikrylchlorid. Sulfosäureester, Dimethylsulfat. Sulfosäure- chloride. Senföle	143
Trennungstabellen 1—8	144—153
Sachverzeichnis	154

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 Analyse.

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 getrennt und 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 Apparaturen und Trennungsmethoden notwendig, die bei der Gasanalyse behandelt werden.

Die analytische Chemie anorganischer Stoffe beschäftigt sich also größtenteils mit dem Nachweis der verschiedenen Ionenarten. Die Identifizierung der wichtigsten Ionenarten ist nach den bekannten Analysengängen leicht 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. Dies ist auch bei komplizierten Komplexverbindungen der Fall, wenn es sich darum handelt, nicht nur die Elemente kennenzulernen, sondern auch den Komplex selbst zu charakterisieren.

Liegt ein Gemisch von festen anorganischen Verbindungen vor, so können dessen Bestandteile wasserlöslich und wasserunlöslich sein. Man benutzt also in der Regel 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 vorlagen, 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 kaum in Betracht, da fast alle heteropolaren Stoffe sich in organischen Lösungsmitteln nicht auflösen.

Charakteristicum der organischen Analyse.

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

1. Analyse eines einheitlichen Stoffes.

Für die Identifizierung eines einheitlichen organischen Stoffes mit einem schon bekannten sagt die qualitative Untersuchung auf Elemente sehr wenig aus, da die meisten und wichtigsten organischen Verbindungen nur aus den vier Hauptelementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufgebaut sind. Zur

¹ Auch in Alkohol ist eine Reihe von Salzen löslich. Auf Löslichkeitsunterschieden in Alkohol beruht z. B. eine Trennung von Erdalkalisalzen. Manche Salze mit starker Ionendeformation sind in organischen Lösungsmitteln, wie Äther und Chloroform, löslich.

Kenntnis eines anorganischen Stoffes reicht dagegen die Kenntnis der Elemente bzw. der Ionenarten in der Regel aus.

Ionenreaktionen spielen in der organischen Chemie eine nur untergeordnete Rolle. Allerdings kennen wir auch dort Säuren, Basen und Salze; aber ihr wesentlicher Bestandteil, das organische Anion oder Kation, ist in der Regel kompliziert gebaut. Außerdem existiert eine große Zahl sehr ähnlicher Ionenarten, so daß durch Fällungsreaktionen, wie sie in der anorganischen Chemie üblich sind, die Charakterisierung organischer Ionen kaum möglich ist. Meist aber liegen indifferente Substanzen vor. Bei diesen können wir von den Reaktionen eines bestimmten Stoffes 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 oder 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 ein und dieselbe Ionenreaktion nachzuweisen ist.

Natürlich kann nach Zerstörung des organischen Restes z. B. durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure, mit Alkalimetallen 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 und der Beständigkeit der Elemente 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 Reaktionen für sich charakterisiert werden muß, während die anorganischen Verbindungen durch Ionenreaktionen identifiziert werden können, die unabhängig voneinander und von anderen Ionen 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 die Reaktionen und Eigenschaften jeder derselben einzeln kennen.

So erscheint die organische qualitative Analyse als eine Aufgabe, die kaum zu bewältigen ist, wenn man bedenkt, daß heute etwa $\frac{1}{2}$ Million Verbindungen des Kohlenstoffs bekannt sind, während von allen anderen Elementen bisher nur etwa 35000 Verbindungen hergestellt worden sind. Dazu kommt noch, daß durch die Entwicklung der makromolekularen Chemie die Zahl der organischen Verbindungen eine große Ausweitung erfahren hat, die gar nicht mehr abgeschätzt werden kann. Trotz der großen Zahl der organischen Verbindungen ist bei einfachen Substanzen die Identifizierung eines einzelnen einheitlichen Stoffes mit einem bekannten 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 einzelnen Verbindungen 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 fast immer durch Fällungsreaktionen; da Ionenreaktionen momentan verlaufen, wird meist eine praktisch vollständige Abscheidung einer bestimmten Ionenart erreicht. So können viele Reaktionen der qualitativen Analyse auch für eine quantitative Analyse nutzbar gemacht werden.

Bei der Trennung eines Gemisches organischer Stoffe treten Ionenreaktionen zurück. Es werden hier viel mannigfaltigere Trennungsmethoden benutzt als in der anorganischen Chemie. Während bei der anorganischen Analyse es sich in der Regel um die Untersuchung fester, hochschmelzender und schwerflüchtiger Metalle oder Salze handelt, liegen hier vielfach Flüssigkeiten neben festen Stoffen vor. Man kann solche Gemische durch Destillation und durch Behandeln mit Lösungsmitteln trennen, die in viel größerer Zahl als in der anorganischen Analyse angewandt werden.

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

In den Fällen, in denen eine Trennung auf physikalischem Weg nicht möglich ist, kann man durch chemische Reaktionen das Gemisch der organischen Substanzen dadurch zerlegen, daß man durch chemische Eingriffe die physikalischen Eigenschaften einzelner Bestandteile so verändert, daß nachher eine Trennung durch Destillation oder verschiedene Löslichkeit möglich ist. Hierbei handelt es sich aber wie bei den meisten organischen Umsetzungen um langsam verlaufende Reaktionen zwischen Molekülen; diese gehen außerdem sehr häufig nicht ausschließlich in einer Richtung vor sich, so daß sie schon deshalb nicht zu einer quantitativen Trennung führen. Deshalb muß sich die organische Analyse in vielen Fällen mit ungenaueren Resultaten als die anorganische begnügen. Dazu kommt, daß die getrennten Teile eines Gemisches organischer Stoffe 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 nichtflüchtigen Salzen leicht vermieden werden.

Ein allgemeingültiger Trennungsgang zur Analyse organischer Verbindungen existiert nicht, zum Unterschied von der anorganischen Analyse. Ein solcher Trennungsgang kann auch bei der großen Mannigfaltigkeit organischer Verbindungen kaum erwartet werden. 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 öfters 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 gute Kenntnis besitzen.

Die Bedeutung der qualitativen organischen Analyse liegt aber nicht nur in der Untersuchung von Gemischen, wie sie uns die Natur oder die Technik liefert; sie ist besonders wichtig für den präparativ arbeitenden Chemiker. Bei der Ausführung einer Synthese entsteht vielfach nicht ein Reaktionsprodukt, sondern

6. Der Unterschied zwischen anorganischer und organischer Analyse.

ein Gemisch von verschiedenen Reaktionsprodukten, denen noch unveränderte Ausgangsmaterialien beigemischt sein können. Zur Beherrschung einer solchen Reaktion gehört die Trennung der Reaktionsprodukte, die quantitative Bestimmung aller Umsetzungsprodukte und der unveränderten Ausgangsstoffe, und die Identifizierung der Haupt- und Nebenprodukte. Die Aufarbeitung und die Identifizierung der Reaktionsprodukte stellen also Aufgaben, wie sie in der organischen qualitativen Analyse behandelt werden.

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 schwer flüchtig und meist in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Sie lösen sich zum Teil in Wasser. In der wässrigen Lösung sind nicht Moleküle, sondern Ionen vorhanden. Diese Ionen sind auch die Bausteine der Krystalle. Mit der 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. Diese Stoffe haben im Gaszustand, in Lösung und im Krystall Moleküle derselben Größe. Das Molekül besteht aus der Summe der Atome, die durch normale Kovalenzen gebunden sind. Das Molekulargewicht läßt sich durch Bestimmung der Dampfdichte bzw. 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.

Die homöopolare Bindung der Kohlenstoffatome unter sich, ferner die des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Halogen und einigen anderen Elementen ist 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. J_2 , P_4 und S_8 . Diese homöo-

polaren, anorganischen Verbindungen sind in organischen Lösungsmitteln löslich. Durch Polymerisation können unlösliche, sehr hochmolekulare Stoffe entstehen, deren Molekulargewicht nicht bestimmt werden kann, z. B. amorpher Schwefel oder amorpher Phosphor; sie sind nicht unzersetzt löslich oder flüchtig.

Die typisch organischen, homöopolaren 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 vorher die Moleküle zersetzt werden.

Die typisch organischen Verbindungen zeigen andere Löslichkeitsverhältnisse als die anorganischen Salze; sie sind in Wasser praktisch unlöslich, lösen sich dagegen wie die genannten Metalloide in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Chloroform. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit häufig ab; doch ist diese auch von der Gestalt der Moleküle abhängig. Die normalen Paraffine werden mit wachsendem Molekulargewicht immer schwerer löslich, während entsprechende Paraffine mit Seitenketten noch flüssig oder leicht löslich sind¹.

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. Die Gitterkräfte, die die Moleküle im Krystall zusammenhalten, sind viel geringer als die Gitterkräfte, die die Ionen im Salzkristall binden. Die kristallisierten, homöopolaren organischen Stoffe besitzen ein Molekülgitter, die anorganischen Salze ein Ionengitter.

Die physikalischen Eigenschaften einer homöopolaren Verbindung sind also ganz andere als die einer heteropolaren, auch wenn beide die 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 lassen und in Wasser wenig löslich sind. Lithiumfluorid mit dem Molekulargewicht 26 ist dagegen ein Salz, das bei 842° schmilzt, sich sehr schwer verflüchtigt und sich in Wasser leicht löst. Dieses Beispiel zeigt deutlich den Unterschied zwischen homöopolaren und heteropolaren Verbindungen.

¹ Man vergleiche das schwer lösliche n-Tetrakosan $C_{24}H_{50}$ mit dem flüssigen, leicht löslichen Hydrosqualen $C_{30}H_{62}$, das dieselbe Kettenlänge besitzt, aber Methylseitengruppen enthält.

Für die Trennung eines Gemisches organischer Verbindungen ist es ganz wesentlich, daß außer den typischen homöopolaren organischen Verbindungen auch organische Substanzen mit heteropolarem Charakter existieren; das sind die Salze der organischen Säuren und Basen. Diese Salze haben ganz andere physikalische Eigenschaften wie die typisch organischen Verbindungen. Sie sind nicht flüchtig und in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, von wenigen Ausnahmen abgesehen, unlöslich; viele dieser Salze lösen sich dagegen in Wasser. Ein Gemisch von homöopolaren und heteropolaren organischen Verbindungen ist daher leicht durch Lösungsmittel oder durch Destillation zu trennen. Da es oft 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 vielfach bei anorganischen Säuren und bei einigen anorganischen Basen der Fall ist; dies wird in der organischen Analyse zur Abtrennung von Säuren und Basen weitgehend benützt. Eine besondere Komplikation tritt bei der Salzbildung von höhermolekularen Verbindungen mit großem organischem Rest durch die kolloide Löslichkeit dieser Salze in Wasser ein (Seifen); doch wird hierauf noch später eingegangen.

Im folgenden werden die homöopolaren organischen Verbindungen als typisch organische Verbindungen bezeichnet, die heteropolaren als organische Verbindungen mit anorganischem Charakter. Diese beiden Grundtypen sind durch Übergänge verbunden; hier handelt es sich um solche Verbindungen, die in bezug auf Löslichkeit und Flüchtigkeit eine Mittelstellung einnehmen, wie viele Säuren und Basen. So besitzen z. B. viele Monocarbonsäuren keinen rein heteropolaren Charakter; sie sind flüchtig und in Äther löslich. Umgekehrt sind Stoffe wie die Zucker und andere Polyhydroxylverbindungen nicht heteropolar gebaut; sie sind aber nicht flüchtig und in Äther unlöslich, zeigen also gewissermaßen „anorganisches Verhalten“.

Alle vorliegenden allgemeinen Betrachtungen haben nur Gültigkeit für die relativ einfachen, niedermolekularen, organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 1000. Es werden nur einheitliche Substanzen behandelt und keine Gemische von Polymerhomologen, wie sie für die Chemie der

makromolekularen Stoffe charakteristisch sind. Höhermolekulare Stoffe mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 5000 und makromolekulare Verbindungen, die ein Molekulargewicht von über 5000 aufweisen und kolloide Lösungen geben, werden nicht oder nur andeutungsweise berücksichtigt¹. Es handelt sich hier also darum, einen Trennungsgang für die einheitlichen, niedermolekularen Verbindungen zu geben.

Um die Grundlagen beurteilen zu können, auf denen die organische Analyse basiert, wird im folgenden 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 nehmen die zwischenmolekularen Kräfte mit wachsender Molekülgröße zu. Diese Kräfte (Molkohäsionen) müssen bei der Überführung in den Dampfzustand überwunden werden; mit zunehmender Molekülgröße steigt daher auch der Siedepunkt an.

Ist die Molkohäsion größer als die Energie der kovalenten Bindung, so tritt vor der Verdampfung Zersetzung des Moleküls ein. Deshalb liegt bei schwerflüchtigen hochmolekularen Verbindungen der Siedepunkt über dem Zersetzungspunkt. Die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe sind also nicht unzersetzt destillierbar; sie verkracken beim Destillieren.

Der Unterschied zwischen den Siedepunkten zweier benachbarter Glieder einer Reihe ist bei niedermolekularen Verbindungen

¹ Die Analyse makromolekularer Verbindungen verlangt auch ganz andere Methoden, die sich von denen niedermolekularer Verbindungen grundlegend unterscheiden. Die Abtrennung niedermolekularer Stoffe von hochmolekularen Verbindungen geschieht durch Dialyse oder Ultrafiltration; die dialysierenden bzw. filtrierenden Stoffe sind niedermolekular, während im Rückstand sich die hochmolekularen Anteile vorfinden. Man vergleiche in R. HOUWINK, Chemie und Technologie der Kunststoffe, 2. Aufl., Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1942, den Beitrag von G. BANDEL, Band I, S. 419.

viel größer als bei höhermolekularen, wie Tabelle I zeigt. Der Siedepunktunterschied nimmt bei höhermolekularen normalen Paraffinen, die noch etwa bis zum Heptakontan (im Hochvakuum) destillierbar sind, bis auf etwa 4—5° ab. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Löslichkeit vor. Nun beruht aber die Trennungsmöglichkeit in homologen Reihen auf Unterschieden in der Flüchtigkeit und Löslichkeit. Diese Unterschiede nehmen mit zunehmender Molekülgröße ab. Ein Maß hierfür ist bei den normalen Paraffinen der prozentuale Anteil einer CH₂-Gruppe im Verhältnis zum Gesamtmolekül oder, was gleichbedeutend ist, der prozentuale Zuwachs, den ein Molekül durch die Zunahme um eine CH₂-Gruppe, also durch Übergang zum nächsthöheren Homologen erfährt (Tabelle I). Beim Heptakontan (Molekulargewicht

Tabelle I. Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe.

Formel	Molekulargewicht M.	Anteil einer CH ₂ -Gruppe ¹	Siedepunkt	Differenz
CH ₄	16	87,5	—161,4°	72°
C ₂ H ₆	30	46,7	— 89°	45°
C ₃ H ₈	44	31,8	— 44°	45°
n-C ₄ H ₁₀	58	24,1	+ 1°	35°
n-C ₅ H ₁₂	72	19,5	+ 36°	33°
n-C ₆ H ₁₄	86	16,3	+ 69°	30°
n-C ₇ H ₁₆	100	14,0	+ 99°	27°
n-C ₈ H ₁₈	114	12,3	+ 126°	24°
n-C ₉ H ₂₀	128	10,9	+ 150°	23°
n-C ₁₀ H ₂₂	142	9,8	+ 173°	
n-C ₁₆ H ₃₄	226	6,2	+ 287°	16°
n-C ₁₇ H ₃₆	240	5,8	+ 303°	14°
n-C ₁₈ H ₃₈	254	5,5	+ 317°	13°
n-C ₁₉ H ₄₀	268	5,2	+ 330°	

982) beträgt dieser prozentuale Anteil nur noch 1,4%; die Trennungsmöglichkeit vom nächsthöheren oder nächstniederen normalen Paraffin ist also sehr gering.

Ein Gemisch homologer niedermolekularer Verbindungen ist also viel leichter zu trennen als ein Gemisch höhermolekularer; dies gilt auch für alle Derivate der Kohlenwasserstoffe. Dazu kommt noch, daß mit steigendem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe die Zahl der Isomeren wächst; diese haben annähernd den gleichen Siedepunkt, so daß die Trennung eines solchen Gemisches durch Destillation ausgeschlossen ist. Solche Gemische liegen z. B. in den höheren Fraktionen des Erdöls oder des Stein-

¹ Im Verhältnis zum Gesamtmolekül: $14 \cdot 100/M$.

kohlenteers vor; sie enthalten zahlreiche durch Destillation nicht trennbare Kohlenwasserstoffe ähnlichen Baues und ähnlicher Molekülgröße.

Kohlenwasserstoffe von niederem und mittlerem Molekulargewicht mit annähernd gleicher Molekülgröße, die ganz verschiedenen Reihen angehören und deshalb sehr verschiedenes chemisches Verhalten aufweisen, besitzen ungefähr den gleichen Siedepunkt, wie Tabelle II zeigt. Je komplizierter die Kohlenwasserstoffe sind, desto mehr kann der Siedepunkt aber auch vom Bau des Moleküls abhängig sein, jedoch nicht in so hohem Maße wie der Schmelzpunkt (vgl. den nächsten Abschnitt). Man vergleiche in Tabelle III (S. 12) Naphthalin und seine Hydrierungsprodukte mit den übrigen Kohlenwasserstoffen (vgl. ferner Tabelle IV, S. 13).

Tabelle II. Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen ähnlicher Molekülgröße.

Stoff	Formel	Molekulargewicht	Siedepunkt
Äthan	C_2H_6	30	— 89°
Äthylen	C_2H_4	28	— 104°
Acetylen	C_2H_2	26	— 84°
Hexan	C_6H_{14}	86	+ 69°
Hexen-(1)	C_6H_{12}	84	+ 63°
Hexin-(1)	C_6H_{10}	82	+ 71°
Cyclohexan	C_6H_{12}	84	+ 81°
Cyclohexen	C_6H_{10}	82	+ 83°
Cyclohexadien	C_6H_8	80	+ 81°
Benzol (Cyclohexatrien)	C_6H_6	78	+ 80°

Bei den niederen und mittleren Kohlenwasserstoffen wird also die Flüchtigkeit wesentlich durch die Molekülgröße und weniger durch den Bau bedingt. Gemische derselben mit ungefähr 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 An-

ordnung im Krystall ab. Die normalen Paraffine zeigen einen höheren Schmelzpunkt als solche mit Seitenketten. Höhermolekulare Kohlenwasserstoffe mit vielen Verzweigungen sind sogar häufig flüssig. So schmilzt das normale Tetrakosan bei $+54^{\circ}$, während das Perhydrosqualen, das dieselbe Kettenlänge aufweist, wegen der seitenständigen Methylgruppen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und einen Erstarrungspunkt von -80° hat. Der Schmelzpunkt von Verbindungen mit gleichem oder annähernd gleichem Molekulargewicht kann sehr verschieden sein, wie Tabellen III und IV zeigen.

Tabelle III. Schmelzpunkte und Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen ähnlicher Molekülgröße.

Stoff	Formel	Molekulargewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt
n-Decan	$C_{10}H_{22}$	142	-32°	173°
2,7-Dimethyloctan	$C_{10}H_{22}$	142	-53°	160°
p-Menthan	$C_{10}H_{20}$	140	flüssig	171°
p-Menthen	$C_{10}H_{18}$	138	flüssig	169°
Camphan	$C_{10}H_{18}$	138	$+158^{\circ}$	160°
Limonen	$C_{10}H_{16}$	136	flüssig	178°
Pinen	$C_{10}H_{16}$	136	-55°	156°
Camphen	$C_{10}H_{16}$	136	$+45^{\circ}$	159°
Tetralin	$C_{10}H_{12}$	132	-31°	206°
Δ_1 -Dihydronaphthalin	$C_{10}H_{10}$	130	-8°	207°
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128	$+81^{\circ}$	218°

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 der Moleküle ein hohes Molekulargewicht haben, während relativ niedermolekulare Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert sein können.

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

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

3. Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe sind als typisch organische Verbindungen nur in organischen Lösungsmitteln löslich; in Wasser sind sie praktisch unlöslich¹. Niedere Alkohole nehmen 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. Löslichkeit, Schmelz- und Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen ähnlicher Molekülgröße.

Stoff	Formel	Löslichkeit in Äther	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	mischbar	+ 6°	252°
n-Octylbenzol	$C_{14}H_{22}$	löslich	— 7°	257°
α β -Diphenyläthan	$C_{14}H_{14}$	löslich	+ 52°	284°
Stilben	$C_{14}H_{12}$	löslich	+ 124°	306°
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	löslich	+ 100°	340°
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	schwer löslich	+ 217°	340°

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,

¹ Die Löslichkeit von Acetylen in Wasser bildet eine Ausnahme.

COOMe-Gruppen der Fall, ebenso beim Eintritt einer SO_3H -Gruppe.

3. Substituenten, die zwar den homöopolaren Charakter nicht in den 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 Siedepunktes, wobei die Löslichkeit in Äther erhalten bleiben kann. Durch den Eintritt einer größeren Zahl solcher Gruppen wird der Siedepunkt organischer Verbindungen stark erhöht; Flüchtigkeit und Ätherlöslichkeit gehen verloren. Solche Stoffe zeigen also gewissermaßen anorganisches Verhalten.

Organische Verbindungen von annähernd gleichem Molekulargewicht zeigen, je nach den 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.

1. 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 der gleichen Art, wie sie eine Kohlenstoff-Wasserstoff Bindung bewirken. Diese Stoffe besitzen Moleküle, die im Gaszustand, in Lösung und im Krystall die gleiche Größe

haben. Außer den Kohlenwasserstoffen handelt es sich insbesondere um 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 Ketone, die freien Thioalkohole und die 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, wenn man von den niedersten Gliedern der homologen Reihen absieht, wie die Kohlenwasserstoffe in Wasser unlöslich oder schwer löslich, in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform, löslich oder mit ihnen mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ab. Äthylalkohol nimmt als Lösungsmittel eine Mittelstellung zwischen Wasser und Äther ein; sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Äther und Ester, sind in Alkohol leichter löslich als Kohlenwasserstoffe.

2. Organische Verbindungen mit anorganischem Verhalten.

Hierher gehören die Salze von Carbonsäuren, Sulfosäuren, Phenolen, Thioalkoholen und von organischen Basen. In diesen Verbindungen sind neben dem organischen Rest, der die Atome in kovalenter Bindung enthält, noch Atome vorhanden, die durch Elektrovalenzen gebunden sind. Diese Ladung des organischen Kations oder Anions gibt den Ausschlag für das physikalische Verhalten des betreffenden Stoffes. Es liegen feste Stoffe von salzartigem Charakter vor, die einen relativ hohen Schmelzpunkt haben, sehr schwer flüchtig sind und in der Regel nur unter 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.

Äthylalkohol 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 ähnliches Verhalten wie die Salze organischer Säuren und Basen mit anorganischen Ionen zeigen die Salze, die nur aus organischen Ionen aufgebaut sind, und ebenso 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 aus ihnen flüchtige basische 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.

Den organischen Salzen und den Poly- und Oxypolycarbonsäuren schließen sich endlich die Polyoxyverbindungen und die Kohlehydrate an, die ein ähnliches physikalisches Verhalten zeigen, wenn sie auch keine ionogenen Gruppen enthalten. Infolge ihrer zahlreichen Hydroxylgruppen lösen sich die Mono- und Disaccharide in Wasser und haben einen hohen Siedepunkt. Hexite und Zucker sind nicht mehr unzersetzt destillierbar, weil ihr Siedepunkt weit über dem Zersetzungspunkt liegt. Nach Tabelle VI müßte ein Hexit bei etwa 420—450° sieden.

Tabelle VI. Eigenschaften der Polyhydroxylverbindungen der Hexanreihe.

	C_6H_{14}	$C_6H_{13}OH$	$C_6H_{12}(OH)_2$	$C_6H_{11}(OH)_3$	$C_6H_{10}(OH)_4$	$C_6H_9(OH)_5$	$C_6H_8(OH)_6$
Siedep.	69°	158°	250°	257°	350° ¹	390° ¹	420-450° ¹
Schmelzpt.	—94°	—52°	+42°	+47°	+96°	+121°	+166°
Löslichkeit					(α -Hexylerythrit)	(Rhamnit)	(Mannit)
in Wasser	unlös.	schwerl.	löslich	löslich	l. löslich	l. löslich	l. löslich
in Äther	mischb.	mischb.	löslich	schwerl.	fast unl.	unlös.	unlös.

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.

¹ Diese drei Stoffe sind bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig; die Siedepunkte sind daher geschätzt. Mannit siedet unter 1 mm Druck bei 276—280°.

Tabelle VII. Einfluß der Aminogruppe auf die Eigenschaften organischer Verbindungen.

Ammoniakderivate	Siede- punkt	Löslichkeit	Ammoniumbasen	Stärke der Base	Ammoniumsalze	Verhalten und Reaktion der wässrigen Lösung		
$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{CH}_3\text{NH}_2 \\ (\text{CH}_3)_2\text{NH} \\ (\text{CH}_3)_3\text{N} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{gas-} \\ \text{förmig} \end{array}$	-33.4°	$\left. \begin{array}{l} \text{mit Wasser und} \\ \text{Äther mischbar} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser schwer} \\ \text{löslich, mit Äther} \\ \text{mischbar} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$	$\left[\text{NH}_4 \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3\text{NH}_3 \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3)_3\text{NH} \right]^+ \text{OH}'$ $\left[(\text{CH}_3)_4\text{N} \right]^+ \text{OH}'$	$\left. \begin{array}{l} \text{mäßig starke} \\ \text{Basen} \end{array} \right\}$ sehr starke Base	$\left[\text{NH}_4 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3\text{NH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{CH}_3)_3\text{NH} \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{CH}_3)_4\text{N} \right]^+ \text{Cl}'$	neutral " " " " " "		
	+184°		$\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser schwer} \\ \text{löslich, mit Äther} \\ \text{mischbar} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3 \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{NH}_2 \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3 \right] \text{NH}_2 \text{OH}'$ $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{NH} \text{OH}'$ $\left[(\text{CH}_3)_2 \right] \text{N} \text{OH}'$ $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{N} \text{OH}'$ $\left[(\text{CH}_3)_3 \right]$	$\left. \begin{array}{l} \text{sehr schwache} \\ \text{Basen; keine} \\ \text{OH}'\text{-Ionen} \\ \text{nachweisbar} \end{array} \right\}$ starke Base	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{NH}_2 \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3 \right] \text{NH}_2 \text{Cl}'$ $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{NH} \text{Cl}'$ $\left[(\text{CH}_3)_2 \right] \text{N} \text{Cl}'$ $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{N} \text{Cl}'$ $\left[(\text{CH}_3)_3 \right]$	sauer " " " " " " neutral	
	+196°			$\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{CH}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{OH}'$	$\left. \begin{array}{l} \text{Basen nicht} \\ \text{existierend} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$	in Wasser nicht beständig nicht existierend in Wasser nicht beständig
	+191°				$\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{CH}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{OH}'$	$\left. \begin{array}{l} \text{Basen nicht} \\ \text{existierend} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$
—	$\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{CH}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{OH}'$				$\left. \begin{array}{l} \text{Basen nicht} \\ \text{existierend} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$	in Wasser nicht beständig nicht existierend in Wasser nicht beständig
+302°		$\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{CH}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{OH}'$			$\left. \begin{array}{l} \text{Basen nicht} \\ \text{existierend} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$	in Wasser nicht beständig nicht existierend in Wasser nicht beständig
+302°			$\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{CH}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{OH}'$		$\left. \begin{array}{l} \text{Basen nicht} \\ \text{existierend} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$	in Wasser nicht beständig nicht existierend in Wasser nicht beständig
+302°				$\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{CH}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{OH}'$	$\left. \begin{array}{l} \text{Basen nicht} \\ \text{existierend} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$	in Wasser nicht beständig nicht existierend in Wasser nicht beständig
+302°	$\left. \begin{array}{l} \text{in Äther lösl., in} \\ \text{Wasser unlöslich} \end{array} \right\}$ — $\left. \begin{array}{l} \text{in Wasser löslich,} \\ \text{in Äther unlöslich} \end{array} \right\}$				$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{CH}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{OH}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{OH}'$	$\left. \begin{array}{l} \text{Basen nicht} \\ \text{existierend} \end{array} \right\}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH} \right]^+ \text{Cl}'$ $\left[\text{CH}_3\text{CONNH}_3 \right]^+ \text{Cl}'$	in Wasser nicht beständig nicht existierend in Wasser nicht beständig

Die Säureamide der niederen Fettsäuren lösen sich leicht in Wasser, aber kaum in Äther (vgl. Tabelle VII); auch haben sie auffallend hohe Siedepunkte¹.

Das Verhalten der Amine sowohl in bezug auf Flüchtigkeit wie Löslichkeit hängt sehr stark mit der ungesättigten Natur des dreiwertigen Stickstoffs zusammen, also mit der Fähigkeit, organische Ammoniumbasen und Ammoniumsalze zu bilden. Mit der Zunahme des basischen Charakters wächst bei den einfachen Aminen die Löslichkeit in Wasser (Tabelle VII).

3. 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 Stoffe haben Nebenvalenzen, „koordinative Kovalenzen“², so daß sie Doppel- oder Mehrfachmoleküle bilden³. Deshalb zeigen diese Verbindungen einen höheren Siedepunkt als homöopolare Verbindungen von gleichem Molekulargewicht, gerade so, wie Wasser und Ammoniak nach folgender Tabelle einen abnormen Siedepunkt haben.

Tabelle VIII. Siedepunkte von Wasserstoffverbindungen der Elemente aus der 4. bis 7. Gruppe des periodischen Systems.

4. Gruppe		5. Gruppe		6. Gruppe		7. Gruppe	
CH ₄	— 161,4°	(NH ₃) _x	— 33,4°	(H ₂ O) _x	+ 100°	(HF) _x	+ 19,6°
SiH ₄	— 112°	PH ₃	— 87,4°	H ₂ S	— 60,2°	HCl	— 33°
GeH ₄	— 90°	AsH ₃	— 54,8°	H ₂ Se	— 42°	HBr	— 68,7°
SnH ₄	— 52°	SbH ₃	— 17°	H ₂ Te	0°	HJ	— 35,7°

Bei den Stoffen, die Doppel- oder Mehrfachmoleküle bilden, lassen sich zwei Arten von Molekülen unterscheiden: das normale chemische Molekül, in dem alle Atome durch normale Kovalenzen gebunden sind, und das koordinative Molekül, das alle Atome umfaßt, die sowohl durch normale als auch durch koordinative Kovalenzen verknüpft sind. Das chemische Molekulargewicht der Palmitinsäure C₁₆H₃₂O₂ ist danach 256, das koordinative Molekulargewicht (C₁₆H₃₂O₂)₂ 512.

¹ Sie haben, wie Wasser, sehr hohe Dielektrizitätskonstanten.

² Vgl. SIDGWICK: Z. Elektrochem. 34, 445 (1928).

³ Über die Bildung von „Übermolekülen“ vgl. K. L. WOLF, H. DUNKEN u. K. MERKEL: Z. physikal. Chem. (B) 46, 287 (1940); ferner K. L. WOLF: Theoret. Chemie, Verlag J. A. Barth, 1942.

a) Flüchtigkeit und Löslichkeit von hydroxylhaltigen Verbindungen.

Die Nebenvalenzen der Alkohole sind schwächer als die des Wassers¹. Methyl- und Äthylalkohol haben nämlich trotz des höheren Molekulargewichts einen tieferen Siedepunkt als Wasser. Erst der Propylalkohol, der die dreifache Molekülgröße des Wassers hat, zeigt etwa denselben Siedepunkt wie dieses.

Tabelle IX. Vergleich der Siedepunkte von Wasser, Alkoholen und Äthern.

	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
Molgewicht .	18	32	46	60	46	102
Siedepunkt .	+ 100°	+ 65°	+ 78°	+ 97°	- 24°	+ 91°

Bei organischen Verbindungen vom Molekulargewicht 50—100 steigt bei Eintritt einer Hydroxylgruppe der Siedepunkt um etwa 100°. 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 der Säuren mit den entsprechenden Aldehyden.

Tabelle X. Vergleich der Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und ihren Hydroxylverbindungen.

Stoff	Formel	Siede- punkt	Stoff	Formel	Siede- punkt
Wasserstoff . . .	H ₂	- 253°	Wasser	HOH	+ 100°
Methan	CH ₄	- 161,4°	Methylalkohol . . .	CH ₃ OH	+ 65°
Äthan	C ₂ H ₆	- 89°	Äthylalkohol . . .	C ₂ H ₅ OH	+ 78°
Propan	C ₃ H ₈	- 44°	Propylalkohol . . .	C ₃ H ₇ OH	+ 97°
Hexan	C ₆ H ₁₄	+ 69°	Hexylalkohol . . .	C ₆ H ₁₃ OH	+ 156°
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	+ 81°	Cyclohexanol . . .	C ₆ H ₁₁ OH	+ 161°
Benzol	C ₆ H ₆	+ 80°	Phenol	C ₆ H ₅ OH	+ 182°
n-Decan	C ₁₀ H ₂₂	+ 173°	n-Decylalkohol . . .	C ₁₀ H ₂₁ OH	+ 231°
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	+ 218°	Naphthol	C ₁₀ H ₇ OH ^α _β	+ 280° + 286°
Acetaldehyd	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	+ 21°	Essigsäure	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+ 118°
Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	178°	Benzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+ 249°

Der Einfluß der Hydroxylgruppe auf die Flüchtigkeit der Alkohole zeigt sich besonders bei einem Vergleich ihrer Siedepunkte

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

mit denen der Äther (Tabelle XI). Diese siedend trotz des höheren Molekulargewichtes viel tiefer als Wasser und als die entsprechenden Alkohole. Erst der Dipropyläther, der ein fünfmal größeres Molekül als Wasser hat, siedet ungefähr bei der gleichen Temperatur wie Wasser (Tabelle IX). Die Methyläther sind in allen Fällen flüchtiger als die entsprechenden Hydroxylverbindungen.

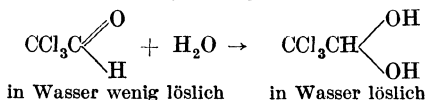
Tabelle XI. Siedepunkte der Alkohole und Äther.

Formel	Siedepunkt	Formel	Siedepunkt
CH ₃ OH	+ 65°	CH ₃ OCH ₃	- 24°
		CH ₃ OC ₂ H ₅	+ 11°
		n-CH ₃ OC ₃ H ₇	+ 40°
		n-CH ₃ OC ₄ H ₉	+ 71°
C ₂ H ₅ OH	+ 78°	C ₂ H ₅ OCH ₃	+ 11°
		C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	+ 35°
		n-C ₂ H ₅ OC ₃ H ₇	+ 63°
		n-C ₂ H ₅ OC ₄ H ₉	+ 91°
C ₆ H ₅ OH	+ 182°	C ₆ H ₅ OCH ₃	+ 154°
βC ₁₀ H ₇ OH	+ 286°	βC ₁₀ H ₇ OCH ₃	+ 271°

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 (vgl. Tabelle XII, S. 22).

Die hydroxylhaltigen Verbindungen sind in Wasser löslich, die hydroxylfreien meist nicht. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt bei den hydroxylhaltigen Verbindungen 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 Carbonylverbindungen, 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.

Die Äther und Ester sind infolge des Fehlens der Hydroxylgruppe typisch organische Verbindungen; sie sind in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser dagegen schwer löslich¹.

¹ Die Löslichkeit des Dimethyläthers in Wasser beruht auf der Bildung einer Oxoniumverbindung. Diese sind bei den Äthern mit höherem Molekulargewicht unbeständig.

Die Einführung mehrerer Hydroxylgruppen vermehrt das „anorganische Verhalten“ auf Kosten des organischen; die Verbindungen werden also in Wasser leichter löslich, die Löslichkeit in

Tabelle XII. Siedepunkte der Säuren und Ester.

Formel	Siedepunkt	Formel	Siedepunkt
$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+ 101°	$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	+ 32°
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+ 118°	$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 54°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+ 249°	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	+ 57°
$\text{SO}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	+ 338°	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 78°
$\text{O}=\text{N}-\text{OH}$	+ (20°) ¹	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	+ 200°
$\text{O}=\text{N}-\text{OH}$	+ 86°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 213°
		$\text{SO}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	+ 188°
		$\text{O}=\text{N}-\text{OCH}_3$	- 12°
		$\text{O}=\text{N}-\text{OCH}_3$	+ 65°

Äther nimmt dagegen ab. Beispiele bietet der Vergleich von ein- mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. vom Propylalkohol und Propylenglykol mit Glycerin (vgl. Tabelle XIII), von Hexylalkohol mit Hexit (vgl. Tabelle VI), von Mono- und Dicarbonsäuren² einerseits mit Tricarbonsäuren andererseits, von Propionsäure mit Milchsäure, von den ein- mit mehrwertigen Phenolen³ usw.

Das „anorganische Verhalten“ der Polyhydroxylverbindungen verschwindet wieder, wenn die Hydroxylgruppen veräthert oder

¹ Man kann durch Vergleich mit den Estern und homologen Säuren den Siedepunkt von Säuren, die im freien Zustand nicht bekannt sind, abschätzen. So müßte die Kohlensäure H_2CO_3 , 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 Dimethylesters (Sdp. 91°) liegen sollte.

² Bei Eintritt einer zweiten Carboxylgruppe wird häufig die Löslichkeit gegenüber der Monocarbonsäure herabgedrückt. So ist z. B. Buttersäure mit Wasser mischbar, Bernsteinsäure wenig löslich.

³ Die mehrwertigen Phenole sind zum Unterschied von den mehrwertigen Alkoholen auch in Äther löslich.

verestert werden. Die so erhaltenen Derivate sind in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich und viel leichter flüchtig als die Polyhydroxyverbindungen.

Tabelle XIII. Siedepunkte und Löslichkeit von Alkoholen und Äthern der Propanreihe.

CH_3 $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ Sdp. -44° unlös. in Wasser, lös. in Äther	CH_2OH $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ +97° lös. in Wasser, lös. in Äther	CH_2OH $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ +214° löslich in Wasser, unlös. in Äther	CH_2OH $\dot{\text{C}}\text{HOH}$ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ +290° leichtlös. in Wasser, unlös. in Äther
$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ $\dot{\text{C}}\text{HOH}$ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ Sdp. +230° lös. in Wasser, lös. in Äther	$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ $\dot{\text{C}}\text{HOH}$ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ +191° lös. in Wasser, lös. in Äther	$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ $\dot{\text{C}}\text{HOC}_2\text{H}_5$ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ +185° unlös. in Wasser, lös. in Äther	

b) Vergleich von sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen.

Der Einfluß der Hydroxylgruppe auf die physikalischen Eigenschaften zeigt sich besonders 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 XIV. Vergleich der Siedepunkte von strukturisomeren Alkoholen und Äthern bzw. Thioalkoholen und Thioäthern.

Formel	Molekulargewicht	Siedepunkt	Formel	Molekulargewicht	Siedepunkt
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. . .	46	+78°	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O H.}$. . .	74	+118°
CH_3OCH_3 . . .		-24°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. . .		+35°
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$. . .		+37°	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$. . .		+98°
CH_3SCH_3 . . .	62	+38°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$. . .	90	+93°

Die Thioalkohole sind in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln löslich; sie sieden tiefer als 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

Tabelle XV. Vergleich der Siedepunkte von sauerstoffhaltigen mit den entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen.

Formel	Mol.-Gew.	Siedepunkt	Formel	Mol.-Gew.	Siedepunkt
HOH	18	+ 100°	HSH	34	- 60,2°
CH ₃ OH	32	+ 65°	CH ₃ SH	48	+ 6°
C ₂ H ₅ OH	46	+ 78°	C ₂ H ₅ SH	62	+ 37°
(CH ₃ CO)OH	60	+ 118°	CH ₃ CO SH	76	+ 93°
C ₆ H ₅ OH	94	+ 182°	C ₆ H ₅ SH	110	+ 169°
(CH ₃) ₂ O	46	- 24°	(CH ₃) ₂ S	62	+ 38°
(C ₂ H ₅) ₂ O	74	+ 35°	(C ₂ H ₅) ₂ S	90	+ 93°
(CH ₃ CO)OC ₂ H ₅	88	+ 78°	(CH ₃ CO)SC ₂ H ₅	104	+ 116°

durch ein anderes derselben Gruppe des periodischen Systems mit höherem Atomgewicht substituiert wird (Tabelle XV).

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.

e) Einfluß der Aminogruppe auf die Flüchtigkeit und Löslichkeit.

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

Tabelle XVI. Vergleich der Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen, Hydroxylverbindungen und den entsprechenden Aminderivaten.

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt	Hydroxylverbindung	Siedepunkt	Aminverbindung	Siedepunkt
HH	-253°	HOH	+100°	HNH ₂	- 33,4°
CH ₃ H	-161,4°	CH ₃ OH	+ 65°	CH ₃ NH ₂	- 6°
C ₂ H ₅ H	- 89°	C ₂ H ₅ OH	+ 78°	C ₂ H ₅ NH ₂	+ 17°
C ₆ H ₅ H	+ 80°	C ₆ H ₅ OH	+ 182°	C ₆ H ₅ NH ₂	+ 184°
		o + 245°		o + 258°	
		C ₆ H ₄ (OH) ₂ m + 281°		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	+301°
(HCO)H	- 21°	(HCO)OH	+101°	(HCO)NH ₂	ca. 212° ¹
(CH ₃ CO)H	+ 21°	(CH ₃ CO)OH	+ 118°	(CH ₃ CO)NH ₂	+ 222°

¹ Siedepunkt: 110° bei 15 mm Hg.

Auf die Löslichkeit der organischen Verbindungen hat die Aminogruppe einen noch größeren Einfluß als die Hydroxylgruppe. Die einfachen Monoamine sind in Wasser und Äther leicht löslich. 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 teilweise löslich; dies hängt mit der geringen Basizität seiner Ammoniumbase zusammen.

4. Höhermolekulare Verbindungen; Organische Verbindungen mit großem organischem Rest.

Wie gesagt tritt der Einfluß anorganischer Substituenten auf das physikalische Verhalten bei niedermolekularen Verbindungen besonders deutlich hervor; es konnten hier drei Arten von Substituenten unterschieden werden. Im folgenden soll geschildert werden, wie sich das Verhalten der Stoffe ändert, wenn der organische Rest im Verhältnis zum anorganischen 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 nimmt ab. In den homologen Reihen z. B. der normalen Paraffine und der Fettsäuren nimmt die Löslichkeit ab; doch hängt die Löslichkeit wie der Schmelzpunkt sehr stark von der Molekülgestalt ab (vgl. S. 11 f.). Moleküle mit Seitenketten zeigen größere Löslichkeit als solche mit unverzweigten Ketten.

2. 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, von Micellen, die durch Assoziation der großen organischen Reste entstehen, und die ihre Beständigkeit den durch die Ionisation auftretenden elektrischen Aufladungen verdanken.

Die Alkalisalze der höhermolekularen 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, weil der organische Rest

¹ Vgl. KRAFT u. Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1747 (1894); ferner E. L. LEDERER: Kolloidchemie der Seifen, Verlag Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1932.

überwiegt, wie typisch organische Stoffe in Äther gelöst werden. In Äthylalkohol, 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 ein gewisses Lösungsvermögen für ionogene Stoffe. Solche höhermolekularen Verbindungen bieten wegen ihrer abnormen Eigenschaften bei der Analyse Schwierigkeiten, z. B. bei der Untersuchung von Naturprodukten.

3. Bei Verbindungen mit gemischt organisch-anorganischem Verhalten verschwindet mit steigendem Molekulargewicht der Einfluß der Hydroxyl- bzw. der Aminogruppe. Die physikalischen Eigenschaften werden wesentlich durch den organischen Rest bedingt. Mit steigendem Molekulargewicht werden die Unterschiede zwischen den Siedepunkten (Δ der Tabelle XVII) 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. Vergleich der Siedepunkte und Schmelzpunkte von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Säuren.

n	Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}	$\leftarrow \Delta \rightarrow$	Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$	$\leftarrow \Delta \rightarrow$	Säuren $C_nH_{2n}O_2$
Siedepunkte.					
2	— 89°	167	+ 78°	40	+ 118°
10	+ 173°	58	+ 231°	37	+ 268°
16	+ 157° ¹	32	+ 189° ¹	26	+ 215° ¹
Schmelzpunkte.					
2	— 172°	60	— 112°	129	+ 17°
10	— 32°	39	+ 7°	23	+ 30°
20	+ 38°	26	+ 64°	11	+ 75°
30	+ 69°	19	+ 88°	2	+ 90°

Die physikalischen Eigenschaften der höhermolekularen Verbindungen sind wesentlich von der Größe und dem Bau des Kohlenwasserstoffrestes abhängig. So sehen z. B. höhermolekulare aliphatische Verbindungen mit verschiedenen Substituenten unter sich ähnlich aus und haben ähnliches physikalisches Verhalten; ebenso verhalten sich z. B. verschiedene Anthrachinonderivate; vgl. Tabelle XVIII.

Die höhermolekularen aliphatischen Verbindungen sind aus Fadenmolekülen aufgebaut. Die Gitterkräfte zwischen diesen sind

¹ Bei 15 mm Hg.

Tabelle XVIII. Vergleich der Eigenschaften organischer Verbindungen mit großem organischem Rest.

Paraffinderivate (normale)	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Äther	Anthrachinonderivate (β)	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Äther
$C_{14}H_{30}$	+ 6°	löslich	$C_{14}H_8O_2$	+285°	fast unlösl.
$C_{14}H_{29}OH$	+38°	„	$(C_{14}H_7O_2)OH$	+302°	„ „
$C_{14}H_{29}NH_2$	+37°	schwerlösl.	$(C_{14}H_7O_2)NH_2$	+302°	„ „
$C_{14}H_{29}COOH$	+54°	löslich	$(C_{14}H_7O_2)COOH$	+292°	„ „

relativ gering im Vergleich zu den Gitterkräften zwischen den blättchenförmigen Molekülen der Anthrachinonderivate, so daß die Verbindungen mit gleicher Molekülgröße der beiden Stoffklassen große Unterschiede in Schmelzpunkt und Löslichkeit aufweisen.

In den Tabellen XIX und XX sind die Eigenschaften von Äthan- und Triakontanderivaten, die den verschiedenen besprochenen Gruppen angehören, zusammengestellt. Die Triakontanderivate haben alle gleiches Aussehen infolge ihrer langen Paraffinkette, während die Äthanderivate sich im Aussehen stark unterscheiden. Letztere sind sehr leicht zu trennen auf Grund der großen Unterschiede ihrer physikalischen Eigenschaften, im Gegensatz zu den Triakontanderivaten.

Tabelle XIX. Vergleich der Eigenschaften von Äthanderivaten.

Äthanderivate	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Äther	Löslichkeit in Wasser	Aussehen
$CH_3 \cdot CH_3$	-172°	- 89°	löslich	unlöslich	Gas
$CH_3(CH_2Cl)$	-139°	+ 12°	„	„	„
CH_3CH_2OH	-112°	+ 78°	„	löslich	Flüssigkeit
$CH_3CH_2NH_2$	- 81°	+ 17°	„	„	„
CH_3COOH	+ 17°	+118°	„	„	„
CH_3COONa	+320°	Zersetzung	unlöslich	„	Salz

Tabelle XX. Vergleich der Eigenschaften von Triakontanderivaten.

Triakontanderivate	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Äther	Löslichkeit in Wasser	Aussehen
$CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot H$	+66°	etw. löslich	unlöslich	} paraffin-artig
$CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot Cl$	+65°	„	„	
$CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot OH$	+88°	„	„	
$CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot NH_2$	—	„	„	
$CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot COOH$	+90°	„	„	
$CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot COONa$	—	unlöslich	kolloid-löslich	
Endgruppen die physikalischen Eigenschaften	Länge der Paraffinkette bedingt die physikalischen Eigenschaften	Endgruppen bedingen die chemischen Eigenschaften		

5. Makromolekulare Verbindungen.

Hierher gehören sehr viele Naturstoffe, wie Kautschuk, Cellulose, Stärke und Proteine, ferner viele synthetische Produkte, die durch Polykondensation oder Polymerisation aus niedermolekularen Verbindungen erhalten werden. Eine Polykondensation liefert z. B. aus Phenol und Formaldehyd die Phenoplaste; Polymerisation von Styrol ergibt Polystyrol, von Butadien Polybutadien (Buna).

Diese Stoffe sind aus Makromolekülen aufgebaut. Makromoleküle sind Moleküle, in denen 10^3 oder mehr Atome durch normale Kovalenzen (Hauptvalenzen) gebunden sind. Die untere Grenze für das Molekulargewicht von Makromolekülen liegt also bei 5000 bis 10000. Wegen der Größe der Makromoleküle sind solche Verbindungen nicht destillierbar. Man unterscheidet lösliche und unlösliche makromolekulare Stoffe. Die löslichen makromolekularen Stoffe geben kolloide Lösungen, in denen die Kolloidteilchen die Makromoleküle sind.

Makromolekulare Stoffe bestehen in der Regel im Gegensatz zu den niedermolekularen nicht aus Molekülen einheitlicher Größe, sondern aus Molekülgemischen; sie sind polymolekular. Ihre Untersuchung ist deshalb schwieriger als diejenige niedermolekularer Verbindungen.

Da synthetische makromolekulare Stoffe durch Verknüpfung aus einfachen Grundmolekülen entstehen, zeigen diese synthetischen Produkte einen relativ einfachen Bau, der sie zur Untersuchung als Modellsubstanzen geeignet macht.

Die Zahl der Grundmoleküle, die zu einem Makromolekül verbunden sind, nennt man Polymerisationsgrad. Makromoleküle, die aus demselben Grundmolekül aufgebaut sind, und sich nur im Polymerisationsgrad unterscheiden, bezeichnet man in Anlehnung an die homologen Reihen als polymerhomolog. Makromolekulare Stoffe bestehen aus Gemischen von solchen Polymerhomologen. Die Trennung polymerhomologer Gemische in einheitliche Verbindungen ist wegen der geringen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften nicht möglich. Man kann sie lediglich durch Lösungs- bzw. Fällungsmittel in Fraktionen von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht (Durchschnittspolymerisationsgrad) zerlegen.

Wie bei den niedermolekularen organischen Verbindungen kann man auch bei den makromolekularen Stoffen im Hinblick auf

ihre Löslichkeit solche mit typisch organischem, mit typisch anorganischem und einige mit gemischt organisch-anorganischem Verhalten unterscheiden. Zu den typisch organischen, makromolekularen Stoffen gehören die ausgesprochen homöopolar gebauten Verbindungen (Polystyrol, Kautschuk). Durch Einführung von OH- oder COOH-Gruppen werden Stoffe mit typisch anorganischem Charakter erhalten (Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure); hierher gehören auch die Salze makromolekularer polyvalenter Säuren und Basen (heteropolare Verbindungen). Nur wenige makromolekulare Stoffe zeigen gleichzeitig Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösungsmitteln: Stoffe mit gemischt organisch-anorganischem Verhalten (Polyäthylenoxyd).

Die weitere Unterteilung¹ geschieht nach dem Bau, der Größe und der Gestalt der Makromoleküle, die auf die physikalischen Eigenschaften der Stoffe und deren Lösungen entscheidenden Einfluß haben. Über die Molekülgröße und die Gestalt der Makromoleküle erhält man durch osmotische, ultrazentrifugale und viscosimetrische Untersuchungen ihrer Lösungen Aufschluß. Im folgenden sei kurz die Einteilung makromolekularer Stoffe wiedergegeben.

1. *Linearmakromolekulare Stoffe.*

Lineare Makromoleküle werden durch Polykondensation von organischen Molekülen mit zwei funktionellen Gruppen oder durch Polymerisation von organischen Molekülen mit einer Doppelbindung erhalten. Hierher gehören auch einige Naturstoffe wie Kautschuk und Cellulose. Lineare Makromoleküle haben fadenförmige Gestalt und geben kolloide Lösungen, in denen die Kolloidteilchen die Makromoleküle selber sind (lineare Molekülkolloide). Stoffe bis zum Durchschnittspolymerisationsgrad 100 bezeichnet man als Hemikolloide; sie verhalten sich ähnlich wie niedermolekulare organische Verbindungen. Die niedersten Glieder können als einheitliche Stoffe hergestellt und untersucht werden. Hemikolloide lösen sich ohne Quellung zu niederviscosen NEWTONSchen Lösungen. Stoffe vom Durchschnittspolymerisationsgrad 100 bis 1000 bezeichnet man als Mesokolloide; sie bilden den Übergang zu den eigentlichen makromolekularen Stoffen, den Eukolloiden, die einen Durchschnittspolymerisationsgrad von über 1000 besitzen. Die Eukolloide lösen sich unter starker Quellung zu hochviscosen, nicht NEWTONSchen Lösungen und zeigen ausgesprochen kolloide Eigenschaften.

¹ H. STAUDINGER: Organ. Kolloidchemie, II. Aufl., Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1941.

2. *Sphäromakromolekulare Stoffe.*

Die Makromoleküle sind nicht linear gebaut, sondern stark verzweigt und haben kugelförmige Gestalt. Sie geben niederviscose Lösungen (sphärische Molekülkolloide).

3. *Stoffe mit vernetzten Makromolekülen.*

Die Makromoleküle sind ebenfalls verzweigt, und zwar so, daß alle Molekülketten durch Hauptvalenzen untereinander verbunden sind. Solche Stoffe sind deshalb unlöslich und höchstens noch begrenzt quellbar.

Die Analyse¹ makromolekularer Stoffe wird, wie schon erwähnt, in dem vorliegenden Trennungsgang nicht berücksichtigt, da methodisch nach ganz anderen Gesichtspunkten verfahren werden muß wie bei der Analyse niedermolekularer Verbindungen. Unlösliche makromolekulare Stoffe können nur durch die Elementaranalyse, ferner durch Spaltung und Identifizierung der Spaltprodukte charakterisiert werden. Bei den kolloidlöslichen makromolekularen Stoffen ist eine Abtrennung von niedermolekularen Verbindungen durch Dialyse oder Ultrafiltration möglich; nach der Reindarstellung erfolgt die Identifizierung durch Analyse und Spaltung. Weiterhin dienen physikalische Methoden zur Untersuchung der Lösungen (Viscosität) und der festen Stoffe.

Einteilung der organischen Verbindungen nach Löslichkeit und Flüchtigkeit.

Auf Grund der großen Unterschiede, die die organischen Verbindungen in ihrer Löslichkeit in Wasser und Äther bzw. in ihrer Flüchtigkeit aufweisen, 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

¹ Vgl. Anm. 1, S. 9.

wie Polycarbonsäuren, Säureamidderivate usw., die gemischt organisch-anorganisches Verhalten zeigen, und endlich unlösliche Salze, also organische Stoffe mit typisch anorganischem Charakter.

V. Verbindungen, die beim Behandeln mit Wasser zersetzt werden. Diese haben meist typisch organischen Charakter; sie sind also in Äther löslich und gehören streng genommen in die Gruppe I. Beispiele: Säurehaloide, Isocyanate. Eine besondere Behandlung dieser Stoffe ist aber notwendig, da bei ihrer Anwesenheit der gewöhnliche Trennungsgang nicht anwendbar ist und modifiziert werden muß.

Dasselbe Lösungsvermögen wie Äther haben auch eine ganze Reihe anderer organischer Lösungsmittel, die alle dadurch charakterisiert sind, daß sie eine kleine Dielektrizitätskonstante besitzen, also Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Petroläther, halogenhaltige Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, weicher Schwefelkohlenstoff und endlich Ester, wie Essigester u. a. 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, lösen aber auch häufig Salze und besitzen ein gutes Lösungsvermögen für hydroxylhaltige Substanzen; so wie ihre Dielektrizitätskonstanten liegt auch ihr Lösungsvermögen in der Mitte zwischen Wasser und den typisch organischen Lösungsmitteln.

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 von Äther schwierig trennen und können so bei der Analyse verlorengehen.

In bezug auf ihre Flüchtigkeit kann man die organischen Substanzen in folgende zwei Gruppen einteilen, wobei die Trennung¹ nicht scharf ist:

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.

¹ Wie weit die Trennung eines Gemisches von Stoffen durch Destillation möglich ist, hängt auch davon ab, ob und wie rasch die Komponenten miteinander reagieren. Eine Trennung von azeotropen Gemischen ist durch einfache Destillation nicht möglich.

Trennungsgang für ein Gemisch organischer Verbindungen.

Für ein Gemisch fester und flüssiger organischer Verbindungen ergibt sich so nachstehender Trennungsgang. (Gase werden hier nicht behandelt, weil ihre Untersuchung besonderer Apparaturen und Methoden bedarf.)

Zur Trennung des Gemisches destilliert man 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. So könnten z. B. höhersiedende Ester mit primären Aminen reagieren. Deshalb dürfen höhersiedende Anteile nicht sofort durch Destillation getrennt werden.

Es wird angenommen, daß bei den Analysenmischungen, die nach dem nachstehenden Analysengang behandelt werden sollen, nur solche Substanzen im Gemisch enthalten sind, die sich beim Erhitzen auf 100° nicht miteinander umsetzen. Durch Erhitzen auf 100° können also tiefsiedende Anteile abdestilliert werden. Bei Benutzung des Vakuums der Wasserstrahlpumpe können auch noch solche Substanzen abgetrennt werden, die bei Atmosphärendruck über 100° sieden. Es werden so alle Substanzen abgetrennt bis zu einem Siedepunkt von ungefähr 160°¹. Diese Trennung ist natürlich keine scharfe, da sich ein Gemisch zweier Substanzen, von denen die eine etwas über 160°, 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 160°;

S. F., schwer- oder nichtflüchtige Substanzen, Siedepunkt über 160°. 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:

¹ Man kann auch die Temperatur noch weiter steigern, wenn die Beständigkeit der Substanzen dies erlaubt und keine Reaktion der Komponenten des Gemisches eintritt. In besonderen Fällen können durch Destillation im Hochvakuum unter 100° noch solche Stoffe abgetrennt werden, die bei gewöhnlichem Druck bis zu etwa 220° sieden.

L.F.I, in Äther löslich, in Wasser schwer- oder unlöslich; leichtflüchtige, typisch organische Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate, Äther, Ester; aber auch schon etwas höhermolekulare Alkohole und Ketone mit 4—6 C-Atomen.

L.F.II, in Äther und Wasser lösliche Substanzen; leichtflüchtige organische Verbindungen mit gemischt organisch-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 schon öfters 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 schwerflüchtig sind und über 160° sieden¹.

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

S.F., die schwerflüchtigen Verbindungen können nach Abtrennung der leichtflüchtigen durch Behandeln mit Äther und 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, Nitroverbindungen, ferner aber auch organische Verbindungen mit gemischt organisch-anorganischem Verhalten, wie höhermolekulare Säuren, Alkohole, Phenole und Basen². Letztere Verbindungen sind infolge des großen organischen Restes in Äther löslich, in Wasser schwer- oder unlöslich.

S.F.II, in Äther und Wasser lösliche Verbindungen. Hierher gehören die mehrwertigen Phenole, mehrwertigen Amine, eine Reihe von Oxy Säuren und Dicarbonsäuren, also Verbindungen mit gemischt organisch-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 Polyhydroxylverbindungen, die infolge ihrer zahlreichen OH-

¹ Es gibt nur wenige Ausnahmen; z. B. ist der relativ leichtflüchtige Metaldehyd in Äther und Wasser schwer löslich.

² Als Basen werden im folgenden die basenbildenden Amine bezeichnet.

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 höhermolekulare, typisch organische Verbindungen, ferner Polycarbonsäuren, Säureamide und -anilide, weiter unlösliche Salze, und endlich makromolekulare Stoffe¹.

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. Leichtflüchtige, in Wasser schwerlösliche Säuren sind nicht bekannt.

B. Phenole. Geben mit 2 n-Natronlauge Salze, dagegen nicht oder kaum mit 2 n-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 sie nicht vor, da auch die mehrwertigen Phenole in Äther löslich sind.

C. Basen. Geben mit 2 n-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 vorfinden.

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

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

Nachdem im Analysengang das Gemisch in die beiden großen Gruppen der leichtflüchtigen und schwerflüchtigen Substanzen geteilt ist, werden letztere durch Äther und Wasser in die Hauptgruppen geschieden (vgl. Tabelle 1, S. 144). Die weitere Trennung in die Untergruppen wird dann der Reihe nach mit Hilfe von Sodalösung, Natronlauge und Salzsäure erreicht (vgl. Tabelle 2—8,

¹ Diese werden in dem vorliegenden Trennungsgang nicht berücksichtigt.

S. 145—153). Im einfachsten Falle, in Gruppe S.F.I, vollzieht sich diese Trennung so, daß aus der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Sodalösung die Säuren, dann mit Natronlauge die Phenole, schließlich mit Salzsäure die Basen abgetrennt werden, wobei 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; 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; so können z. B. Gemische von Kohlenwasserstoffen, Estern und Nitroverbindungen durch Destillation getrennt werden, da hier nicht die Gefahr besteht, daß sie bei höherer Temperatur in Reaktion treten.

Man wird also versuchen, in den Untergruppen auf Grund von Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften eine Trennung zu erreichen. Man kann aber auch 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 (S.F.I) von Kohlenwasserstoffen und Estern, also Substanzen mit typisch organischem Charakter, dadurch zerlegen, daß man die Ester verseift; dann können die Säuren in Form von Natriumsalzen 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; die Ester lassen sich durch Destillation trennen¹. Diese Methode wurde z. B. von E. FISCHER für die Trennung der Gemische von Aminosäuren, die bei der Eiweißspaltung erhalten werden, angewandt.

Zusammenfassend läßt sich über die Grundprinzipien der organischen Analyse folgendes aussagen:

Es werden zunächst *physikalische Trennungsmethoden* angewendet. Diese haben den Vorteil, daß durch sie keine Veränderung der vorliegenden Stoffe erfolgt. Gelingt die Abtrennung und die Isolierung einzelner Stoffe auf diesem Wege, so ist eine direkte Identifizierung der Stoffe möglich. Die physikalischen Methoden versagen, wenn die Unterschiede in Flüchtigkeit oder Löslichkeit der verschiedenen Stoffe zu gering werden. Hier setzen die *chemischen Trennungsmethoden* ein. Sie beruhen auf einer chemischen Veränderung einzelner Stoffe, die nach dieser Veränderung

¹ Besonders geeignet sind die Methylester.

durch die Anwendung physikalischer Methoden abgetrennt werden können.

Es handelt sich bei den chemischen Trennungen darum, einzelne Stoffe eines Gemisches mit physikalisch ähnlichen Eigenschaften, die also eine Trennung nicht mehr erlauben, in solche Verbindungen überzuführen, deren physikalische Eigenschaften möglichst stark von denen der anderen Stoffe des Gemisches abweichen, wodurch wiederum eine Trennung durch Destillation oder Löslichkeit möglich ist. Die chemische Umsetzung wird also darauf hinarbeiten, z. B. einen destillierbaren Stoff in eine nichtflüchtige Verbindung umzuwandeln und danach von den übrigen destillierbaren Stoffen durch einfache Destillation zu trennen. Hier sei als Beispiel genannt die Abtrennung einer flüchtigen Säure durch Überführung in ein nichtflüchtiges Salz und Abdestillieren der flüchtigen Begleitstoffe. Auch durch Umwandlung nichtflüchtiger Stoffe in destillierbare Verbindungen und anschließende Destillation ist eine Trennung möglich; so können z. B. Gemische von Polycarbonsäuren, Oxyssäuren oder Aminosäuren nach Überführung in die destillierbaren Ester getrennt werden.

In den weitaus meisten Fällen beruht die Trennung von Verbindungen, deren ähnliche physikalische Eigenschaften eine Abtrennung durch Destillation oder Löslichkeit nicht erlauben, auf der chemischen Umwandlung eines der Bestandteile des Gemisches in ein Salz oder ein Derivat, das ein Salz zu bilden vermag. Der Unterschied in Löslichkeit und Flüchtigkeit zwischen einerseits typisch organischen Verbindungen oder organischen Verbindungen mit gemischt organisch-anorganischem Verhalten, und andererseits organischen Verbindungen mit typisch anorganischem Verhalten ist meist für eine Abtrennung auf physikalischer Grundlage ausreichend. Zum Beispiel werden Ester nach Verseifung zu Alkoholen und Säuren von Neutralstoffen abgetrennt; Alkohole werden mit Phthalsäureanhydrid in die sauren Phthalsäureester übergeführt, deren Salze wasserlöslich sind; Nitroverbindungen werden durch Reduktion in Amine verwandelt und diese als Salze abgetrennt; Ketone können als Salze der Oxime oder als wasserlösliche Pyridiniumacetylhydrazon-chloride (Girardreagens¹) isoliert werden. Weitere Beispiele sind in den verschiedenen Trennungsgängen zu finden.

Die chemischen Abtrennungsverfahren liefern naturgemäß häufig nicht den Stoff selbst, sondern Derivate, die aber für eine einwandfreie Charakterisierung und häufig auch für eine quantitative Bestimmung ebenso geeignet sind wie der ursprüngliche Stoff.

¹ GIRARD, A. u. G. SANDULESCO: *Helv. chim. Acta* **19**, 1095 (1936).

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, die sich also 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 (vgl. Tabellen 1—8, S. 144 ff.).

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 150° und 170° 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 nicht vollständig war. Man wird in einem solchen Falle die Destillation zweckmäßigerweise unter solchen Bedingungen durchführen, daß die betreffende Substanz sich möglichst vollständig entweder im Destillat oder im Rückstand vorfindet.

Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich bei der Trennung mit Lösungsmitteln. Die in Wasser unlöslichen und die darin leicht löslichen Stoffe sind durch Übergänge kontinuierlich verbunden. Bei den homologen Reihen der Alkohole, Säuren, Amine sind die niederen Glieder mit Wasser mischbar, die höhermolekularen in Wasser praktisch unlöslich. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser ab, so daß bei mittleren Gliedern, wie z. B. dem Butylalkohol oder der Valeriansäure, nicht a priori 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 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 Oxyssäuren, 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 solche Säuren sich schließlich in der Gruppe S. F. II vorfinden.

Hat man endlich die Verbindungen nach Löslichkeit und Flüchtigkeit in einzelne Hauptgruppen geteilt, und trennt man nun z. B. ein Gemisch von schwerflüchtigen, in Äther löslichen Sub-

stanzen, also der Gruppe S. F. I, durch Behandeln mit Soda bzw. 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. 1, 3, 5-Trinitrophenol (Pikrinsäure) eine ausgesprochene Säure. Von den 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, die beständige Salze bilden, und denen, bei welchen das Stickstoffatom keine Additionsfähigkeit mehr zeigt.

Die Analyse nach dem vorgeschlagenen Trennungsgang wird weiter noch dadurch erschwert, daß sehr viele organische Verbindungen, und zwar gerade die wesentlichsten Naturstoffe, sowie viele technische Verbindungen nicht nur eine reaktionsfähige Gruppe haben, sondern mehrere, so daß diese Verbindungen verschiedenen Gruppen zugeteilt 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. Erdölfraktionen, Gemische von Zuckern, von Fettsäuren, Farbstoffen, Terpenen usw.

Bei der Analyse von Naturprodukten oder technischen Materialien handelt es sich in vielen Fällen um solche Trennungen. Für solche Analysen müssen Spezialmethoden angewendet werden. 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 haben¹. Die mikroskopische Prüfung² der Krystalle kann hier besonders wertvoll sein. 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 übergehenden Anteile; vor allem versucht man, die Flüssigkeit quantitativ in feste Derivate überzuführen.

Um eine einheitliche organische Substanz mit einer bekannten zu identifizieren, geht man ganz anders vor als bei einem anor-

¹ Beachte die Schmelzpunkte von eutektischen Gemischen.

² L. KOFLER: Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beiheft Nr. 46 zu den Zeitschr. des Vereins Dtsch. Chem. 1942.

ganischen 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 Gesamtmoleküls zusammenhängen, vor allem Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Refraktion, Lichtabsorption, optisches Drehvermögen und Kristallform.

Bei festen Stoffen ist die Schmelzpunktsbestimmung die wichtigste Methode, da eine sehr große Zahl von organischen Verbindungen einen charakteristischen, scharfen Schmelzpunkt zeigt². Der Schmelzpunkt organischer Verbindungen ist leicht zu bestimmen, da er bei den meisten unterhalb 300⁰ liegt. Auch anorganische Salze haben zwar einen charakteristischen Schmelzpunkt, der zur Identifizierung benutzt werden könnte; aber er liegt weit höher, fast immer über 300⁰, häufig über 1000⁰; 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 einfachere Methoden genügend vorhanden sind. Die Schmelzpunktsbestimmung geschieht in den üblichen Apparaten makroskopisch³, neuerdings mit besonderem Vorteil mikroskopisch nach den von WEYGAND⁴ und insbesondere von KOFLER⁵ entwickelten Methoden.

Nach der Bestimmung des Schmelzpunktes schlägt man in den KEMPF-KUTTERSchen Tabellen nach, welche Verbindung evtl. vorliegen könnte. Oft genügen dann wenige strukturanalytische Untersuchungen, um eine definitive Entscheidung unter den in Betracht kommenden Verbindungen treffen zu können. Neuerdings wurden von KOFLER⁵ auf Grund von mikroskopischen Bestimmungen Schmelzpunktstabellen veröffentlicht, die noch durch wertvolle,

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

² Dagegen ist bei Verbindungen, die sich unterhalb des Schmelzpunktes zersetzen, der Zersetzungspunkt von der Art des Erhitzens sehr abhängig und deshalb zu einer Charakterisierung ungeeignet.

³ C. WEYGAND, Org.-chem. Experimentierkunst, J. A. BARTH, Leipzig 1938, S. 664 ff.

⁴ Angew. Chem. 49 (1936) 243.

⁵ Beiheft 46 zu den Zeitschr. des Vereins deutsch. Chem. 1942.

mikroskopische Beobachtungen und insbesondere durch die Angabe von Brechungsexponenten ergänzt sind.

Die KEMPF-KUTTERSchen Tabellen¹ und die von KOFLER² erleichtern eine rasche Identifizierung fester Stoffe und sind deshalb für die organische Analyse unentbehrliche Hilfsmittel.

Die besondere Bedeutung der Schmelzpunktsbestimmung liegt weiter darin, daß eine sichere Identifizierung einer organischen Substanz möglich ist, wenn man Mischschmelzpunkte bestimmt. Will man eine Substanz mit einer bekannten identifizieren, so mischt man beide Stoffe in etwa gleichem Mengenverhältnis 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 worden ist. Diese „Schmelzpunktsdepression“ beruht darauf, daß in der einen Substanz, die als Lösungsmittel dient, die andere gelöst wird.

Unter dem Mikroskop kann der Mischschmelzpunkt zur Bestimmung eutektischer Temperaturen und damit zu einer weitergehenden Kennzeichnung ausgebaut werden. In den von L. KOFLER² veröffentlichten Tabellen sind für jede Substanz neben dem Schmelzpunkt die eutektischen Temperaturen mit zwei dafür besonders geeigneten Substanzen angegeben; dadurch wird die Bedeutung dieser Untersuchungsmethode noch wesentlich erweitert. Die eutektischen Temperaturen sind für eine Substanz ebenso charakteristisch wie der Schmelzpunkt. Bei solchen Substanzen, die sich unterhalb des Schmelzpunktes zersetzen, können eutektische Temperaturen an Stelle des Schmelzpunktes zur Identifizierung dienen.

Da diese „Mischproben“ mit sehr kleinen Substanzmengen³ 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 Erstarrungspunkt haben. Bei Flüssigkeiten, die erst bei sehr tiefen Temperaturen krystallisieren, ist eine Mischprobe nur schwierig durchzuführen. Eine Siedepunktsbestimmung gibt nur Anhaltspunkte für das Vorliegen einer bestimmten Substanz, ohne daß diese dadurch sicher identifiziert

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

² Beiheft 46 zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chem. 1942.

³ Bei sorgfältigem Arbeiten genügen Bruchteile eines Milligramms.

werden kann, da auch ein Gemisch verschiedener Flüssigkeiten vom gleichen Siedepunkt denselben beibehalten kann. In solchen Fällen bestimmt man das spezifische Gewicht und insbesondere die Refraktion; da diese Daten charakteristisch sind und sehr genau bestimmt werden können, hat man eine Kontrolle dafür, ob die vermutete 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 Mischproben charakterisieren kann.

Auch die Lichtabsorption kann zur Identifizierung von Substanzen benützt werden. Farblose Substanzen besitzen im Ultraviolett in der Regel ein charakteristisches Spektrum, das ihre Feststellung und Prüfung auf Reinheit ermöglicht. Allgemein werden Absorptionsspektren dann zur Untersuchung herangezogen, wenn ähnliche Substanzen vorliegen und alle anderen Methoden versagen (Untersuchung von Naturstoffen, z. B. von Vitaminen). Es sei darauf hingewiesen, daß das Verfahren auch zur Charakterisierung von Farbstoffen Bedeutung hat¹.

Bei optisch-aktiven Verbindungen eignet sich die Bestimmung des Drehvermögens für polarisiertes Licht zur Identifizierung der Substanz und ihrer Prüfung auf Reinheit. Zur Untersuchung von Naturstoffen leistet diese Methode gute Dienste.

Als strukturanalytische Methode der Identifizierung bezeichnen KEMPFF-KUTTER die Charakterisierung einer Substanz durch Reaktionen. Ionenreaktionen, die unmeßbar rasch verlaufen, spielen dabei eine geringe Rolle; meist hat man es mit langsamen Umsetzungen an Molekülen zu tun, durch die eine Substanz in eine neue charakteristische Verbindung übergeführt wird. So können z. B. Ester durch Verseifen in Säuren und Alkohole, Aldehyde und Ketone durch Phenylhydrazin in Phenylhydrazone, primäre und sekundäre Amine nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion in Säureamidderivate übergeführt werden. Häufig 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 wenig genau bestimmt sind; der Einfluß von Verunreinigungen und Beimischungen läßt sich schwer beurteilen.

Eingehende strukturanalytische Untersuchungen sind hauptsächlich bei neuen unbekanntem Stoffen notwendig, um ihre Konstitution aufzuklären. Hier gibt die „Analyse und Kon-

¹ Vgl. J. FORMANEK u. KNOP: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin, Springer-Verlag 1908—1927.

stitutionsermittlung organischer Substanzen“ von H. MEYER¹ einen Leitfaden. Im speziellen Teil dieses Buches werden nur kurze Angaben über die geeignetsten Reaktionen zur Strukturanalyse angeführt. Weitere Angaben über den Nachweis nach den molekular- und strukturanalytischen Methoden enthält das Buch von L. ROSENTHALER², „Der Nachweis organischer Verbindungen“³. Die „Organisch-Chemische Experimentierkunst“ von C. WEYGAND⁴ enthält einen Abschnitt über die chemische und physikalische Kennzeichnung organischer Verbindungen. Für den Nachweis und die Charakterisierung technisch wichtiger Materialien gibt der LUNGE-BERL: „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“⁵ ausführliche Hinweise.

Die *elementaranalytische Methode* ist schließlich eine weitere Kontrolle der Identifizierung und ist hauptsächlich dann anzuwenden, wenn die molekular- und strukturanalytischen Methoden zu keinem sicheren Ergebnis geführt haben. Auf Grund der Elementaranalyse und einer Molekulargewichtsbestimmung⁶ läßt sich eine Bruttoformel für die Substanz berechnen, vorausgesetzt natürlich, daß eine einheitliche Substanz vorlag, und daß richtig analysiert wurde. An Hand des RICHTER-STELZNERschen Lexikons⁷

¹ HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 6. Aufl. Berlin: Springer-Verlag 1938, im folgenden als „Analyse“ bezeichnet; ferner: Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen. Berlin: Springer-Verlag 1933, im folgenden als „Nachweis“ bezeichnet.

² Vgl. L. ROSENTHALER: Die Chemische Analyse 19 u. 20. Der Nachweis organischer Verbindungen. 2. Aufl. 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 seien erwähnt: H. C. FULLER: The qualitative analysis of medicinal preparations. 2. Aufl. New York: Wiley & Sons 1920. — KAMM, O.: Qualitative Organic Analysis. New York: Wiley & Sons 1923. — SHRINER, R. L. u. R. C. FUSON: The systematic Identification of Organic Compounds. New York: Wiley & Sons 1935, im folgenden als „SHRINER u. FUSON, l. c.“ bezeichnet.

⁴ C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig: J. A. BARTH 1938.

⁵ Vgl. LUNGE-BERL. 8. Aufl. Berlin: Springer-Verlag 1933—1935. In englischer Sprache: ALFRED H. ALLEN: An introduction to the practice of commercial organic analysis, Vol. 1. London: Churchill.

⁶ Es sei hier auf die einfache Methode von RAST zur Bestimmung des Molekulargewichts in Campher hingewiesen, die sich vor allem für feste Substanzen eignet. Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1051, 3727 (1922). Von J. PIRSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 12 (1937), sind noch eine Reihe von anderen Substanzen angegeben worden, die bei Mol-Gewichtsbestimmungen angewandt werden können.

⁷ Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

und der Formelregister des Chemischen Zentralblattes ergibt sich dann sofort, welche Verbindungen vorliegen können. Zwar sind vielfach 50 und mehr Strukturisomere bekannt; aber es genügt in der Regel, die Schmelzpunkts- bzw. Siedepunktsbestimmung und einige Reaktionen vorzunehmen, um eine Entscheidung treffen zu können.

Bei den Analysen nach dem vorliegenden Leitfaden soll die Identifizierung einer Substanz möglichst nach der molekularanalytischen und nach der strukturanalytischen Methode durchgeführt werden.

Spezieller Teil.

Einleitung.

1. Zusammenstellung der Analysen.

Zur Untersuchung wird ein Gemisch von festen und/oder flüssigen organischen Stoffen gegeben¹.

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 z. B. beim Zusammenmischen von Polynitrokörpern mit Aminen 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 etwa 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 benützt 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, und geringe Mengen von Harzen nicht in Betracht gezogen zu werden brauchen.

¹ Als Substanzen zur Herstellung der Gemische können neben den einfachen organischen Stoffen, die sich auf jedem organischen Arbeitsplatz befinden, technische Präparate und insbesondere die zahlreichen Verbindungen, die im organischen Praktikum hergestellt werden, dienen.

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, sodaß von jeder Haupt- oder Untergruppe (L. F. I, L. F. II, S. F. I usw., Säuren, Basen, Neutralstoffe) nur ein Vertreter vorhanden ist und dadurch 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 also 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, Anilin, Harnstoff.
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 derart vermischt, daß auch mehrere Substanzen in ein und derselben Untergruppe vorkommen können, daß also 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 etwa 2—3 Wochen benötigt.

Als Beispiele hierfür seien einige weitere 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, Hexamethylenetetramin, Glycerin.

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 Durchführung einiger Reaktionen — in wenigen Stunden ausführen läßt.

2. Reagenzien.

Für die organische Analyse wie überhaupt für organisches Arbeiten sind andere Reagenzien 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, Sodalösung und Ammoniak als 2 n-Lösungen. Ferner konz. Salzsäure, konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,41), 50proz. Kalilauge.

Weiter in kleinen Mengen: etwa $\frac{1}{2}$ n-Natriumnitritlösung, etwa $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung, etwa $\frac{1}{2}$ n-Bromlösung (in Schwefelkohlenstoff) und Bromwasser; ferner Eisenchlorid in Wasser, evtl. in Methylalkohol, verdünnte Silbernitratlösung, schließlich Thionylchlorid, etwas Natrium unter Benzin. Wasserfreies Natriumsulfat, das vielfach zum Trocknen ätherischer Lösungen verwendet wird, muß vor Gebrauch durch Erhitzen im Reagensglas nochmals entwässert werden. Andere anorganische Reagenzien, die auch in der anorganischen analytischen Chemie verwendet werden, wie Chlorcalcium, Bleiacetat, seien hier nicht besonders angeführt, da sich in der Regel ein Satz davon im Laboratorium befindet.

Von organischen Reagenzien werden benötigt:

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

In kleinen Mengen werden benötigt: Pikrinsäure, Anilin, p-Toluidin, Hydroxylaminhydrochlorid, Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid, Semicarbazidhydrochlorid, Benzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlorid, 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, p-Nitrobenzylchlorid, p-Toluolsulfochlorid, Essigsäureanhydrid, β -Naphthol, R-Salzlösung, Phenylisocyanat u. a.

Ferner Indicatoren: Lackmus- und Curcumapapier, Tropäolin- und Phenolphthaleinlösung, eventuell ein Universal-p_H-indikator.

3. Arbeitsmethoden¹.

a) Prüfung auf Löslichkeit.

Jede Substanz und jedes Substanzgemisch muß auf Löslichkeit untersucht werden.

Als Lösungsmittel werden vor allem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol verwendet. 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 Lösungsmitteln geprüft werden muß: Methylalkohol², Eisessig (evtl. Ameisensäure), Aceton, Essigester, Petroläther (Siedep. 50—70°), evtl. Ligroin (Siedep. 100—120°), Toluol und Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und andere halogenhaltige Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Trichloräthylen), Pyridin, Nitrobenzol, Tetralin.

Bei der Ausführung solcher Löslichkeitsproben arbeite man mit kleinen Mengen; man benütze Reagensgläser der Dimensionen etwa 120:12 oder 60:6 mm.

b) Reinigung fester Stoffe durch Umkrystallisieren.

Am geeignetsten zum Umkrystallisieren ist das Lösungsmittel, 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 und bei denen die Krystallisation nur durch Abdunsten erreicht werden kann. Wenn ein passendes Lösungsmittel nicht aufzufinden ist, wenn sich die Substanz in dem einen zu leicht, im anderen zu schwer oder gar nicht löst, können in vielen Fällen Mischungen zum Umkrystallisieren gebraucht werden, z. B. verdünnter Alkohol oder Mischungen von Benzol mit Alkohol, Äther oder 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 oder Chloroform meist

¹ Vgl. die „Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik“ von K. BERNHAUER. Berlin: Springer-Verlag, 2. Aufl. 1942. Ferner C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig: J. A. BARTH 1938.

² Dabei beachte man, daß ein Äthylester nicht aus Methylalkohol umkrystallisiert werden darf und umgekehrt, weil der Alkoholrest ausgetauscht werden kann (Umesterung).

leicht lösen, Petroläther dagegen ein geringeres Lösungsvermögen besitzt, so daß man daraus häufig Substanzen umkristallisieren kann, die in anderen organischen Lösungsmitteln zu leicht löslich sind. Sehr schwer lösliche, typisch organische Substanzen können oft in höher siedenden Lösungsmitteln, z. B. in Xylol, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Tetralin gelöst und umkristallisiert werden.

Zur Reinigung fester Stoffe kann auch im Vakuum destilliert oder sublimiert werden, wodurch 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 vollständiger verläuft. Bei Anwesenheit von leichtflüchtigen Stoffen ist für eine sehr gute Kühlung des Filtrates zu sorgen; es darf dann nur unter schwach vermindertem Druck gearbeitet werden, ferner muß die Filtration rasch vor sich gehen. Langdauerndes Absaugen ist auch bei Gegenwart von Stoffen, die bei 150° siedend, zu unterlassen. Sollte es notwendig sein, so saugt man in ein Reagenrohr 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 käuflichen, ähnlich konstruierten Scheidetrichter mit Absaugrohr zu empfehlen.

d) Fraktionierte Destillation.

Zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Destillation, auch im Vakuum, ebenso beim Abdestillieren von Äther und anderen Lösungsmitteln verwende man Normalschliffgeräte¹; Fraktionieraufsätze sind in großer Zahl in der Literatur beschrieben; von diesen hat sich für die Zwecke der organischen Analyse ein von G. WIDMER konstruierter Apparat² als besonders leistungsfähig erwiesen.

Bei der fraktionierten Destillation ist zu beachten, daß azeotrope Gemische³ durch einfache Destillation nicht zu trennen sind; weiter können bei raschem Destillieren auch höher siedende Anteile mit überdestillieren, ohne daß azeotrope Gemische vorliegen. Deshalb müssen alle Destillationen, auch das Abdestillieren von

¹ Normalschliff $\frac{14,5}{35}$

² BERNHAUER, K.: *Laboratoriumstechnik*, 2. Aufl., S. 96. Berlin: Springer-Verlag 1942.

³ Vgl. LECAT, M.: *L'Azéotropisme, La tension de vapeur des mélanges de liquides*. Bruxelles: M. Lamertin 1932.

Äther, langsam erfolgen. Die Destillate sind stets mindestens noch einmal zu fraktionieren. Man muß auch vermeiden, mit zu großen Mengen von Lösungsmitteln 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 von Flüssigkeitsgemischen, die über $120\text{--}150^{\circ}$ sieden, destilliert man im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, evtl. im Hochvakuum, um Erhitzen auf höhere Temperaturen zu vermeiden. Denn bei Gemischen unbekannter Substanzen muß beim Erhitzen mit Umsetzungen der verschiedenen Komponenten gerechnet werden. Man beachte auch, 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, wie Kohlenwasserstoffen, Äthern, Estern usw., verwendet man dazu gekörntes oder geschmolzenes Chlorcalcium (aber nur bei Abwesenheit von Stoffen mit OH-, COOH-, NH_2 - und Ketogruppen), bei Alkoholen meist 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 verdünnt werden.

e) Ausschütteln.

Zum Ausschütteln, einer Operation, die sehr häufig vorgenommen wird, verwende man kleine Scheidetrichter oder Tropftrichter von $100\text{--}300$ ccm Inhalt mit kurz abgeschnittenem Stiel. Um kleine Flüssigkeitsmengen zu extrahieren und zu trennen, benützt man zweckmäßig Tropftrichter in Form von Reagensgläsern.

Das Ausschütteln ätherischer Lösungen mit wässrigen Lösungen (Salzsäure, Natronlauge, Bisulfidlösung usw.) ist stets ein- bis zweimal zu wiederholen. Dabei überzeugt man sich durch Alkalischemachen bzw. Ansäuern usw., nochmaliges Ausäthern der zuletzt benützten wässrigen Lösung 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 diese, da sie mit Äther gesättigt sind, häufig wesentliche Mengen von in Wasser schwer löslichen, in Äther leicht löslichen Stoffen enthalten. Saure und alkalische

Lösungen, die man beim Ausschütteln erhält, dürfen niemals lange stehengelassen werden, sondern müssen sogleich verarbeitet werden, da bei längerer Einwirkung von Säuren oder Alkalien Veränderungen von empfindlichen Substanzen eintreten können, was bei raschem Arbeiten vermieden wird.

In Anbetracht dessen, daß in Wasser schwer lösliche Substanzen in größeren Mengen Wasser schon erheblich löslich sein können, vermeide man es, in zu großer Verdünnung zu arbeiten. Es ist auch zu beachten, daß eine 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 schwer löslichen neben leicht löslichen Salzen durch Doppelsalzbildung.

f) Quantitative Trennung.

Bei der Hauptanalyse, aber auch schon bei der Voranalyse, 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 darauf hinweisen, daß ein Bestandteil der Analyse übersehen worden ist. Das Gewicht der isolierten Stoffe ist zunächst im rohen Zustand, dann nach dem Umkrystallisieren bzw. der Destillation zu bestimmen. Dabei sind beim Umkrystallisieren die Mutterlaugen aufzuarbeiten, um zu prüfen, ob ein einheitlicher Stoff vorlag. Die endgültigen Gewichtsangaben sollen sich nur auf Stoffe beziehen, die man durch Bestimmung von Schmelzpunkt, Dichte, Refraktion usw. auf Reinheit geprüft hat (vgl. S. 40, 50 ff.).

4. Prüfung der Einzelbestandteile auf Einheitlichkeit und Identifizierung derselben.

Hat man ein Stoffgemisch entsprechend dem nachstehenden Analysengang getrennt, und sind die Einzelbestandteile isoliert, so muß vor allem untersucht werden, ob es sich dabei 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 und scharf ist. Danach muß geprüft werden, ob in den Mutterlaugen noch andere Substanzen enthalten sind. Man dampft dazu dieselben ein und vergleicht die so erhaltenen Produkte durch Schmelzpunktsbestimmung und Mischprobe mit den 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 stellt so fest, ob sich die Substanz in leichter und schwerer lösliche Anteile trennen läßt. Es müssen also andere physikalische Eigenschaften, wie z. B. die Löslichkeit, zur Prüfung auf Einheitlichkeit herangezogen werden.

Wichtig ist es, die Krystalle unter dem Mikroskop, evtl. unter dem Polarisationsmikroskop, zu prüfen. Dabei läßt sich häufig erkennen, ob die Substanz einheitlich ist oder aus verschiedenen Krystallen besteht. Zu dieser Untersuchung wird entweder die feste Substanz oder ein Tropfen der Lösung auf einen Objektträger gebracht; beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert die Substanz aus. Besonders gute Kennzeichen für die Einheitlichkeit einer chemischen Verbindung ergibt die mikroskopische Schmelzpunktsbestimmung¹. Mikroskopische Beobachtungen können nach L. KOFLER¹ unter Ausnützung des eutektischen Schmelzdiagramms zur Reinigung einer organischen Verbindung oder auch zur Trennung eines Stoffgemisches herangezogen werden; man erhitzt dazu die unreine Substanz oder das Substanzgemisch etwas über die eutektische Temperatur und läßt die entstandene Schmelze von gehärtetem Filtrierpapier aufsaugen; das Verfahren wird so oft wiederholt, bis die übrigbleibenden Krystalle einheitlich sind.

2. Identifizierung. Bei festen Substanzen wird es in den meisten Fällen möglich sein, nach Bestimmung des Schmelzpunktes an Hand der KEMPF-KUTTERSchen Tabellen festzustellen, um welche Substanz es sich handelt, nachdem einige Reaktionen durchgeführt wurden. Dann ist dieselbe noch durch die Mischprobe zu identifizieren. Das Ergebnis kann durch weitere Reaktionen sichergestellt werden, indem 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 Thermo-

¹ KOFLER, L.: Beiheft Nr. 46 der Zeitschriften des Vereins Deutscher Chem. 1942.

meters zu berücksichtigen, wozu die Fluchtlinientafel von E. BERL und A. KULLMANN¹ benutzt wird, die im Anhang der KEMPF-KUTTERSchen Tabellen wiedergegeben ist. Bei Anwendung des von KOFLEK angegebenen Mikroschmelzpunktapparates² mit besonders geeichten Thermometern sind solche Korrekturen nicht mehr erforderlich.

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 harten Tonteller³ oder einer Glasplatte mit dem Spatel vorsichtig verrieben.

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

Tabelle XXI. Mischproben ähnlich schmelzender organischer Verbindungen.

Substanzen	Schmelzpunkte der reinen Substanz	Schmelzintervall der „Mischprobe“ ⁴
Diphenyl	70°	} ca. 48—57°
Benzhydrol	68°	
Diphenyl	70°	} ca. 44—50°
Nerolin	72°	
Nerolin	72°	} ca. 49—58°
Benzhydrol	68°	
Benzanilid	163°	} ca. 130—140°
Benzoyl-p-toluidid	158°	
Benzanilid	161°	} ca. 132—145°
Acetyl- <i>a</i> -naphthylamid	159°	
Acetyl- <i>a</i> -naphthylamid	159°	} ca. 144—150°
Benzoyl-p-toluidid	158°	
Benzoyl- <i>a</i> -naphthylamid	160°	} ca. 128—135°
Benzoyl- <i>β</i> -naphthylamid	162°	

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

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

² Zu beziehen von Wagner u. Munz, München NW 2, Karlstr. 43.

³ Bei unvorsichtigem Arbeiten auf ungeeigneten Tontellern werden die Substanzen verunreinigt und schmelzen dann trüb.

⁴ Die Zahlen dienen nur zur Orientierung. Das Schmelzintervall der Mischprobe wechselt natürlich mit den Mengenverhältnissen.

Charakterisierung von Substanzen häufig vorkommen. Noch eindrucksvoller als die Beobachtungen im Schmelzpunktsröhrchen sind solche unter dem Mikroskop nach L. KOFLER (l. c.).

4. Analyse. Nur in den seltensten Fällen wird eine feste Substanz durch Schmelzpunkt und Mischprobe und durch Überführung in Derivate nicht einwandfrei identifiziert werden können. In diesem Fall müssen entweder eine oder mehrere charakteristische Gruppen (z. B. $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, Doppelbindung u. a.) quantitativ bestimmt oder die Substanz der Elementaranalyse unterworfen werden. Eventuell muß auch das Molekulargewicht bestimmt werden. Dazu kann bei schwerflüchtigen Substanzen, die sich nicht beim Schmelzpunkt des Camphers von $178,5^{\circ}$ zersetzen, die Methode von RAST¹ benützt werden; J. PIRSCH² hat Substanzen mit wesentlich niedrigerem Schmelzpunkt und hoher molarer Schmelzpunktsdepression angegeben. 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 Erwärmen der Substanz im Vakuum oder Hochvakuum.

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 einheitliche Flüssigkeit oder ein Gemisch vorliegt, 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. In diesem Fall haben die später überdestillierenden Anteile einen anderen Brechungsindex als die zuerst überdestillierenden; man kann von den verschiedenen Fraktionen die Refraktion und die Dichte bestimmen. Endlich wird man die Substanz in feste Derivate überführen und sehen, ob diese einheitlich sind und ob die Ausbeuten ungefähr den von der Theorie geforderten entsprechen.

2. Identifizierung von Flüssigkeiten. Durch Bestimmung des Siedepunktes können die Flüssigkeiten nicht so sicher identifiziert werden wie ein fester Stoff durch Bestimmung des Schmelzpunktes

¹ Vgl. RAST: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922).

² PIRSCH, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 12 (1937).

und durch die Mischprobe. Trotzdem ist die Siedepunktbestimmung möglichst genau durchzuführen, unter Berücksichtigung der Fadenkorrektur des Thermometers. Zur Bestimmung des Siedepunktes unter Atmosphärendruck können verschiedene Apparate¹ dienen. Höhersiedende Flüssigkeiten muß man, um Zersetzungen zu vermeiden, aus einem Claisen-Kolben im Vakuum destillieren. An Hand der Kenntnis des Siedepunktes geben die KEMPF-KUTTERSchen Tabellen vielfach Anhaltspunkte darüber, welche Flüssigkeit vorliegen kann.

Zur sicheren Identifizierung flüssiger Stoffe wird man in allen Fällen versuchen, diese durch einfache und übersichtliche Umsetzungen in feste Produkte überzuführen. Diese können dann durch den Schmelzpunkt charakterisiert und durch Mischproben 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 verwiesen.² 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. Bei flüssigen Substanzen ist aber die Herstellung einer reinen einheitlichen Substanz viel schwieriger als bei kristallisierten Stoffen. Es müssen 3—5 ccm einer Flüssigkeit vorliegen, wenn man daraus durch Destillation eine reine Substanz herstellen will; bei festen Stoffen genügen schon etwa 0,5 g⁴ eines einigermaßen reinen Produktes, um daraus durch Umkrystallisieren die zur Analyse nötige Menge zu erhalten.

Zur Reinigung von Flüssigkeiten durch Destillation benützt man kleine Widmer-Apparate und fängt bei der ersten Destillation etwa ein Viertel der Menge als Vorlauf, ein Viertel als Nachlauf und die Hälfte als Hauptfraktion auf. Zur zweiten Fraktionierung wird nur die Hauptfraktion verwandt und daraus wieder eine mitt-

¹ KEMPF-KUTTER: Schmelzpunktstabellen, S. 48; Deutsches Arzneibuch 6, 43 (1926); ferner C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 673.

² ROTH, W. A., u. F. EISENLOHR: Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig: Veit & Co. 1911.

³ Vgl. ferner F. EISENLOHR: Spektrochemie organischer Verbindungen. 4. Aufl. Stuttgart: Ferd. 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.

lere Fraktion von etwa $\frac{1}{2}$ g abdestilliert; diese wird sofort in abgewogenen Kügelchen, die vorher in die Vorlage eingebracht werden, 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 liefern soll, hauptsächlich über Flüchtigkeit, Löslichkeit und die vorkommenden Elemente. Enthält nach der Vorprüfung das Gemisch Stickstoff, so muß in der Hauptprüfung die stickstoffhaltige Substanz aufgefunden werden. Umgekehrt braucht bei Abwesenheit von Stickstoff nicht auf Amine, 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 160° (L.F.), und schwerflüchtige Substanzen (Flüssigkeiten und feste Stoffe), Siedepunkt über 160° (S.F.) zerlegt wird.

Alsdann erfolgt eine Trennung beider Teile in die Hauptgruppen auf Grund von Löslichkeitsunterschieden in Äther und Wasser (vgl. Tabelle 1 am Schluß des Buches.) Schließlich wird jede Hauptgruppe auf Grund der chemischen Unterschiede in die Untergruppen (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; es werden zuerst empfindlichere Stoffe entfernt, die bei einer nachfolgenden Operation verändert werden können. So müssen z. B. Aldehyde abgetrennt werden, bevor man Ester verseift.

Geeignete Trennungsgänge innerhalb der einzelnen Hauptgruppen sind in Tabellen² zusammengefaßt (vgl. die Tabellen 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 für den Analysengang dient das Inhaltsverzeichnis.

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 beigelegt, die eine rasche Orientierung ermöglichen, wie die Operation selbst auszuführen ist, und welche weiteren Trennungsmöglichkeiten in Frage kommen.

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

In 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 möglich, so muß auf alle Fälle die Trennung auf dem in den Tabellen vorgeschlagenen Wege versucht werden. Wo es zugänglich ist, wird man dabei die zur Trennung notwendige Operation nicht mit der ganzen angewandten Stoffmenge durchführen, sondern erst mit einer kleinen Probe der Voranalyse.

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, C. WEYGAND, L. ROSENTHALER und HOUBEN-WEYL (vgl. S. 42), zu Rate zu ziehen, um sich genaueren Einblick in das betreffende Verfahren und die dabei möglicherweise auftretenden Komplikationen zu verschaffen.

Vorprüfung.

Das vorliegende Gemisch von organischen Substanzen oder auch ein einzelner Stoff wird nach folgenden Gesichtspunkten untersucht:

I. Beschreibung der physikalischen Eigenschaften.

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

II. Prüfung auf Elemente.

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 einzuschlagenden Trennungsgang in der Hauptprüfung zu geben¹.

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

a) Prüfung auf Stickstoff. Durch Erhitzen und Glühen 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 Fall⁴, so nehme man zu dieser Probe möglichst kleine Mengen gut durchgemischter Analysesubstanz.) Das Röhrchen wird noch heiß in ein Reagensglas mit 3—4 cm Wasser eingeworfen und so zertrümmert. Nach dem Filtrieren wird zu der alkalischen Lösung ein Körnchen Eisen-2-sulfat zugesetzt, aufgeköcht und mit einigen Tropfen Salzsäure sauer gemacht. (Eisen-3-chloridzusatz ist dabei nicht nötig.) Bei Anwesenheit von Stickstoff tritt Blaufärbung und schließlich Ausscheidung von Flocken von Berlinerblau ein; bei geringem Stickstoffgehalt scheiden sich die Flocken erst nach längerem Stehen ab.

b) Prüfung auf Schwefel 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.

¹ Wird z. B. kein Stickstoff gefunden, so ist die weitere Prüfung auf Basen unnötig. Oxonium-, Sulfonium-, Phosphonium- oder Jodoniumbasen werden zweckmäßigerweise den Analysen nicht beigegeben.

² Die Prüfung und Untersuchung der meisten Schwermetalle bietet keine Schwierigkeit außer bei flüchtigen Elementen, z. B. Quecksilber; solche Fälle werden nicht behandelt. Vgl. H. MEYER: Analyse. Aufl. 6., S. 210ff.

³ Vgl. H. STAUDINGER: Ztschr. f. Elektrochemie **31**, 549 (1925).

⁴ Man beachte den folgenden Abschnitt IIIa auf S. 58.

c) **Prüfung auf Halogen** wird durch die BEILSTEINSche Probe mit einem Kupferdraht mit kleiner Öse ausgeführt, an der etwas Kupferoxydpulver durch Erhitzen angebracht wird. Bei Anwesenheit von Chlor beobachtet man Grünfärbung bei Anwesenheit von Brom oder Jod Blaugrünfärbung einer entleuchteten Flamme, durch flüchtige Kupferhaloidverbindungen. Die Probe ist so empfindlich, daß auch Verunreinigungen schon die Färbungen hervorrufen.

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

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. Identifizierung wie in der anorganischen Analyse.

III. Prüfung auf Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit.

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

b) Beim Vorliegen von festen Stoffen werden etwa 0,2 g im Reagensrohr vorsichtig erhitzt. Man versucht, ob die Substanz ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann, oder ob starke Zersetzung eintritt (Hochmolekulare Verbindungen oder Verbindungen mit anorganischem Verhalten), und beobachtet weiter, ob beim höheren Erhitzen Umsetzungen oder Zersetzungen (Gasentwicklung) eintreten.

c) Bei Anwesenheit von Flüssigkeiten werden etwa 1—2 ccm im Reagensglas vorsichtig zum Sieden erhitzt, wobei man ein Thermometer in etwa 2 cm Abstand über der Flüssigkeitsoberfläche mitten in den Dampf bringt. Man kann so ungefähr die untere Siedegrenze

bestimmen und feststellen, ob leichtflüchtige Teile vorhanden sind; dies ist für die spätere Aufarbeitung wichtig, da diese Stoffe beim Analysengang zuerst abgetrennt werden. Im Zweifelsfalle führt man mit etwa 10 ccm der Flüssigkeit eine Destillation aus und beobachtet, ob unter 160° übergehende Anteile vorhanden sind.

IV. Prüfung auf Löslichkeit.

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

Eine kleine Menge der Substanz, etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ 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 abgetrennt und die Lösung auf einem Uhrglas abgedunstet oder eingedampft, um zu sehen, ob und wieviel gelöst ist. Flüssigkeiten werden mit Äther und Wasser ausgeschüttelt.

Hauptprüfung.

Die von der Vorprüfung übrigbleibende Hauptmenge der Substanz wird in mehrere Teile geteilt. Etwa ein Viertel der Menge wird zu einer orientierenden Analyse benützt; dabei sammelt man Erfahrungen, welchen Weg man bei der eigentlichen Trennung am besten einzuschlagen hat, ohne große Verluste an Material zu erleiden. Man beachte insbesondere, ob Schwierigkeiten bei einer bestimmten Trennungsmethode auftreten und suche solche durch Variation des Trennungsverfahrens zu vermeiden. Diese „*Voranalyse*“ ist deshalb wichtig, weil man durch sie evtl. Zersetzungen des Materials im Analysengang kennenlernt, z. B. Autoxydationen mehrwertiger Phenole in alkalischer Lösung, Spaltungen von Estern, u. a.

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 Hälfte der übrigbleibenden Menge, also mit etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Substanz, vorgenommen. Dabei sucht man, die Bestandteile möglichst quantitativ zu trennen. Man kontrolliere die richtige Ausführung der Analyse dadurch, daß die Summe der abgetrennten Substanzmengen gleich der Gesamtmenge des in Arbeit genommenen Gemisches sein muß. Genaue Resultate können natürlich hier nicht erhalten werden; da aber von jedem Stoff, wie erwähnt, mindestens 5 g vorliegen müssen, so kann man erkennen, ob ein Bestandteil übersehen wurde oder verlorengegangen ist¹.

L. F. Leichtflüchtige Verbindungen (organische Lösungsmittel).

Siedepunkt bis 160° (unter Atmosphärendruck).

Unter leichtflüchtigen Substanzen werden hier organische Verbindungen verstanden, die unter 160° sieden. Diese Temperatur wird deshalb gewählt, weil die bis zu dieser Temperatur siedenden Substanzen unter Verwendung des Vakuums aus einem Gemisch entfernt werden können, ohne daß dieses über 100° erwärmt zu werden braucht.

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

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 tiefsiedende Bestandteile nicht verlorengehen. Bei

¹ Bei der Abgabe des Resultates ist nicht der Prozentgehalt an einzelnen Substanzen zu berechnen, sondern es ist anzugeben, in welchen Gewichtsmengen sie in dem ursprünglichen Gemisch enthalten waren.

der Vakuumdestillation müssen die Vorlagen mit Kältemischung gekühlt werden. Dabei mache man sich zur Regel, daß die Dämpfe der im Vakuum destillierenden Stoffe mindestens 150° unter ihrem Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck kondensiert werden müssen, da der Siedepunkt bei 12 mm Hg um etwa 100° erniedrigt wird. Äthylalkohol ist also z. B. in einer mit Äther- oder Aceton-Kohlensäure gekühlten Spiralvorlage oder Stockschen Vorlage aufzufangen. Man erhitzt den Claisen-Kolben im Wasserbad bis auf etwa 80—90°; die übergelassenen Dämpfe dürfen bei etwa 15 mm eine Temperatur bis höchstens 60—70° besitzen. Die so abgetrennten leichtflüchtigen Teile werden nochmals unter Atmosphärendruck destilliert; Substanzen, die sich bei einer solchen Destillation zersetzen, werden im Analysengang nicht berücksichtigt. Wie schon erwähnt, ist natürlich diese Trennung nicht scharf. Destilliert man die tiefsiedenden Anteile ab, so werden, wenn ein Gemisch vorliegt, noch höhersiedende Substanzen mit übergehen, die bei der nachträglichen Fraktionierung abgetrennt werden müssen. Es ist zweckmäßig, bei der angegebenen Temperatur möglichst vollständig abzudestillieren, damit nicht leichtflüchtige Anteile bei den schwerflüchtigen bleiben und so übersehen werden. Immer ist zu beachten, daß der Siedepunkt von Stoffen in Mischungen verändert werden kann und evtl. erst nach mehrmaligem Fraktionieren richtig beobachtet wird.

Die abgetrennte Flüssigkeit prüft man auf Elemente, weiter darauf, ob sie mit Wasser mischbar bzw. in Wasser leicht löslich (L.F.II), oder ob sie schwer oder praktisch unlöslich (L.F.I) ist. Man beachte ferner, ob beim Durchschütteln mit der gleichen Menge Wasser eine Erwärmung¹ erfolgt; dann handelt es sich um Substanzen, die durch Wasser zersetzt werden (L.F.V).

Bei der *Hauptanalyse* wird in der gleichen Weise verfahren: die unter 160° siedenden Anteile werden gewogen, die über 160° siedenden zu den schwerflüchtigen zurückgegeben.

Liegt ein Gemisch von leichtflüchtigen Substanzen vor, so kann die Zerlegung in manchen Fällen durch fraktionierende Destillation gelingen. Eine genaue Trennung durch mehrmalige fraktionierte Destillation ist nur in der Hauptanalyse durchzuführen, da sie bei kleinen Substanzmengen in der Voranalyse oft nicht einwandfrei durchführbar ist. Jede der Substanzen wird dann gesondert untersucht.

¹ Niedere Alkohole, Aldehyde und Ketone mischen sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung; diese Erwärmung infolge Hydratbildung darf nicht mit der Reaktionswärme zersetzlicher Substanzen verwechselt werden.

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

In der *Voranalyse* prüfe man, ob neben wasserunlöslichen auch wasserlösliche bzw. mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Substanzen vorliegen. Dazu schüttle man in einem engen Reagensglas etwa 2 ccm mit der gleichen Menge Wasser und beobachte, ob sich das Volumen der organischen Flüssigkeit stark vermindert. Dabei beachte man, daß eine ganze Reihe von Flüssigkeiten der Gruppe L.F. I, z. B. Äther, Ester, Acetale, Paraldehyd und 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 Essigester, durch in Wasser leicht lösliche Stoffe, z. B. durch Alkohol oder 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 nach L. F. II untersucht.

Liegen Säuren oder Basen neben in Wasser schwer löslichen Anteilen vor, so läßt sich deren Abtrennung durch Schütteln mit Sodalösung, bzw. mit verd. 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, und ob mit Anilin heftige Umsetzung erfolgt. Die Verbindungen dieser Gruppe können natürlich nicht mit solchen Verbindungen vermischt sein, die mit ihnen reagieren (Alkohole, Basen u. a.), sondern nur mit indifferenten Stoffen. Die Trennung davon ist in den meisten Fällen, sollte sie nicht durch Destillation gelingen, dadurch leicht möglich, daß man die Verbindungen der Gruppe L.F. V durch Zersetzen mit Wasser in solche überführt, die in Wasser leicht löslich sind und so abgetrennt werden können. Eventuell kann man auch mit Anilin charakteristische Reaktionsprodukte herstellen, die einen scharfen 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: Mercaptane, schwache Säuren, in Natronlauge löslich. Zur Charakterisierung p-Nitrobenzoylderivate nach der SCHOTTEN-BAUMANN-schen Reaktion.

B. Phenole sind hier nicht vorhanden.

C. Basen sind hier nicht vorhanden.

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

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

Die Substanz wird auf Einheitlichkeit geprüft (vgl. S. 50). Dies läßt sich häufig nicht mit Sicherheit an kleinen Proben feststellen; man führe dann und bei Vorliegen von mehreren Stoffen den Analysengang, Tabelle 2, S. 145, durch.

D. Neutralstoffe.

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

1. Aliphatische Ester¹. Die Substanz wird durch Erhitzen mit Kalilauge verseift und dadurch wasserlöslich. Die Verseifung darf wegen des Nachweises der Alkohole nicht in alkoholischer Lösung vorgenommen werden; es wird mit etwa 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), wird etwa $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der zur Neutralisation notwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure zugegeben, aber keineswegs vollständig neutralisiert oder gar sauer gemacht. Dann 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 diese mit p-Nitrobenzoylchlorid oder Phenylisocyanat² (L. F. II, S. 73 ff.) charakterisiert.

Zum Nachweis der Säuren wird nach Entfernung der Alkohole die wässrige Lösung mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert und im

¹ Zur Identifizierung von Estern ist ihre Umsetzung mit Hydrazin zu den Säurehydraziden gut geeignet. Vgl. PETER P. T. SAH, C 1941 I 35.

² Die Alkohole müssen zur Überführung in Phenylurethane sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknet werden.

Extraktionsapparat von KUTSCHER-STEUDEL¹ mit Äther extrahiert. Durch vorsichtiges Abdestillieren des Äthers können die Säuren oder nach S. 71 ihre Natronsalze gewonnen werden, die man nachher entsprechend L.F. II, S. 71/72, charakterisiert.

2. Aliphatische Acetale und Paraldehyd, höhermolekulare Ketone (von C₄—C₆). Erstere werden durch verdünnte Kalilauge nicht angegriffen, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure aber sehr leicht gespalten und in wasserlösliche Produkte verwandelt. Methylal und Acetal werden durch Erwärmen mit einer wässrigen Lösung von p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid rasch, Paraldehyd langsamer in die entsprechenden p-Nitrophenylhydrazone übergeführt. Nachweis der abgespaltenen Alkohole durch Abdestillieren nach dem Ausfällen der Aldehyde und Charakterisierung nach L.F. II, S. 73 ff.

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

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 (Oxoniumsalze²; Unterschied von Kohlenwasserstoffen) und bei Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden. Sie reagiert nach dem Trocknen mit Chlorcalcium nicht mit Natrium (Unterschied von Alkoholen). Die Identifizierung durch Überführen in feste Derivate ist schwierig³. Charakterisierung durch Refraktion nach dem Trocknen mit Natrium.

4. Höhermolekulare aliphatische Alkohole. Butyl-, Amylalkohole. Charakteristisch: Geruch; reagieren nicht mit verdünnten Alkalien oder Säuren (Unterschied von Estern und Acetalen); dagegen wirkt metallisches Natrium nach gutem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat 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.

¹ Vgl. KUTSCHER-STEUDEL: Hoppe-Seylers Z. **39**, 473 (1903). — Ferner K. BERNHAUER, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 2. Aufl., S. 70. Berlin: Springer-Verlag 1942.

² Höhere Äther, z. B. Amyläther, lösen sich nicht in konz. Salzsäure.

³ Äther werden in der Wärme bei Gegenwart von wasserfreiem ZnCl₂ von 2,4-Dinitrobenzoylchlorid gespalten, wobei sich Ester und Alkylchloride bilden. UNDERWOOD, BARIL u. TOONE: J. amer. chem. Soc. **52**, 4087 (1930).

Zur Charakterisierung primärer und sekundärer Alkohole werden entweder die p-Nitrobenzoate¹ (S. 73) oder Dinitrobenzoate² (zum Teil nicht bekannt) oder nach sorgfältigem Trocknen Urethane mittels Phenylisocyanat oder α -Naphthylisocyanat hergestellt; ferner evtl. Oxydation mit Kaliumbichromat zu Säuren, bzw. Ketonen.

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

a) Ungesättigte, aliphatische bzw. hydroaromatische Kohlenwasserstoffe. Amylen, Isopren³, Styrol⁴, Cyclohexen reagieren sofort mit einer $\frac{1}{2}$ n-Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, ferner wird verdünnte Kaliumpermanganatlösung beim Schütteln sofort unter Braunsteinausscheidung entfärbt. Die Anzahl der Doppelbindungen läßt sich durch Titration mit einer Bromlösung von bekanntem Gehalt⁵ bestimmen.

16 g trockenes Brom (abgemessen in einer Brombürette = 5,1 ccm) werden mit reinem Schwefelkohlenstoff auf 200 ccm verdünnt. Eine abgewogene Menge Kohlenwasserstoff (etwa 1 g), die mit der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff versetzt ist, wird unter Kühlung mit dieser Bromlösung titriert, bis die Farbe einige Sekunden bestehen bleibt. Aus der Menge des aufgenommenen Broms kann man die Zahl der Doppelbindungen im Molekül feststellen, wenn das Molekulargewicht bekannt ist⁶. Auch die quantitative Hydrierung⁷ erlaubt die Bestimmung der Doppelbindungszahl.

Die Überführung in kristallisierte Derivate ist zum Teil schwierig; evtl. Ozonisation bzw. Oxydation mit Kaliumpermanganat und Identifizierung der Spaltstücke. Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen geben mit Maleinsäureanhydrid kristallisierte Additionsprodukte.

β) Aromatische Kohlenwasserstoffe sind beständig gegen verdünnte sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung in der Kälte und bei kurzer Einwirkung auch in der Wärme; entfärben Brom

¹ Vgl. Tabellen von KEMPF-KUTTER, ferner BEILSTEIN 9, 4. Aufl. Einige p-Nitrobenzoate sind flüssig.

² REICHSTEIN: Helvet. chim. Acta 9, 799 (1926); ferner 803: Anthrachinon- β -carbonsäureester. Vgl. ferner SHRINER u. FUSON: l. c. S. 84ff.

³ Wird bei längerem Schütteln mit konz. Salzsäure verändert.

⁴ Styrol polymerisiert beim Stehen.

⁵ Genauere Verfahren, die neben dem addierten Brom die Menge des substituierten zu bestimmen gestatten, siehe H. MEYER: Analyse. 6. Aufl. S. 804.

⁶ Bei Kohlenwasserstoffen kann man meist aus dem Siedepunkt auf die Molekülgröße schließen.

⁷ WEYGAND, C.: l. c. S. 646.

in Schwefelkohlenstofflösung nicht. Gehen beim Schütteln und schwachen Erwärmen mit etwa 10proz. Oleum unter Bildung von Sulfosäuren in Lösung; reagieren mit Mischsäure (Gemisch von 1 Teil konz. Salpetersäure, spez. Gewicht 1,49 (68%), und 1 Teil konz. Schwefelsäure), wobei sie nitriert werden.

Zur Identifizierung können die Kohlenwasserstoffe in kristallisierte Polynitroderivate oder in (meist flüssige) Mononitroprodukte übergeführt werden, die sich dann zu Aminen reduzieren lassen; Nachweis der primären Amine als Acetyl- oder Benzoylderivate (vgl. S. 73). Die Zahl und Stellung der Seitenketten wird durch Oxydation zu Carbonsäuren, am besten durch längeres Kochen mit schwach sodaalkalischer 5 proz. Kaliumpermanganatlösung, oder durch Oxydation mit Chromsäure oder verd. Salpetersäure festgestellt (Nachweis der 3 Xylole).

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

Es liegt in der Regel ein Gemisch vor (Petroläther, Benzin); Bestimmung des Siedepunktes, spez. Gewichtes und der Refraktion.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Ester der salpetrigen Säure¹ und der Salpetersäure. Aliphatische Nitroverbindungen, Pyrrol. Neutrale Verbindungen. Bei der Prüfung auf Stickstoff beachte man, daß sie (außer Pyrrol) beim Erhitzen mit Alkalimetallen, besonders mit Kalium, detonieren können.

Durch Einwirken von Alkalien werden die Ester völlig verseift, die Nitrokörper verändert. Prüfung auf Alkohole entsprechend L. F. II D, S. 73. Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Nitroverbindungen mit salpetriger Säure. Charakterisierung durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Nachweis der entstehenden Amine mit p-Nitrobenzoylchlorid (L. F. II C, S. 72f.). Pyrrol wird durch die Fichtenspanreaktion, evtl. als 2-Acetylpyrrol charakterisiert.

c) Enthält weiter Halogen.

Man prüfe vor allem auf die Art des Halogens (Chlor, Brom, Jod) durch Erhitzen mit Natrium usw. Vgl. S. 58.

1. Jodhaltig. In Betracht kommen nur die Alkyljodide. Zur Charakterisierung von Methyl- und Äthyljodid Anlagerung² an Dimethylanilin, evtl. an Trimethylamin, das reaktionsfähiger als

¹ Die Ester der salpetrigen Säure werden, hauptsächlich bei Anwesenheit von anorganischen Säuren, leicht verseift.

² Vgl. WILLSTÄTTER u. UTZINGER: Liebigs Ann. 382, 148 (1911).

Dimethylanilin ist. Bestimmung des Schmelzpunktes der Phenylalkylammoniumjodide. Bei anderen Alkyljodiden: Darstellung von p-Nitrobenzoylderivaten durch Umsetzung mit p-nitrobenzoesaurem Silber in trockenem Äther.

2. Chlor- oder bromhaltig. Man kocht kurze Zeit mit einer halogenfreien, etwa 5proz. Lösung von methylalkoholischer Natronlauge (am besten herzustellen durch Eintragen von Natrium in Methylalkohol und nachherigem Zusatz von etwas Wasser¹), setzt verdünnte Salpetersäure zu und prüft mit Silbernitrat.

α) Kein Halogen nachweisbar: Aromatische Halogenverbindungen, z. B. Chlorbenzol, Brombenzol. Überführung in kristallisierte Polynitroverbindungen.

β) Halogen nachweisbar: Aliphatische Halogenverbindungen; eine große Reihe wichtiger Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, Dichloräthylen, Trichloräthylen usw. und andere halogensubstituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe; ferner Epichlorhydrin. Man bestimme 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 z. B. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff mit Natrium detonieren können²) das spezifische Gewicht und die Refraktion zu bestimmen. Ungesättigte Halogenverbindungen, wie Trichloräthylen, Perchloräthylen, reagieren nicht wie Kohlenwasserstoffe mit Bromlösung, da die Doppelbindungen gegen dieses Reagens reaktionsträge sind³. Die Überführung in feste Derivate gelingt meist nicht leicht. Aus Alkylbromiden lassen sich durch Erhitzen mit p-nitrobenzoesaurem Silber im Bombenrohr auf 120 bis 150⁰ kristallisierte Ester gewinnen. Alkylmonohalogenide können ferner mit Phthalimid-kalium⁴ oder 3-Nitro-phthalimid-kalium⁵ in feste und charakteristisch schmelzende Derivate übergeführt werden. Durch Behandlung der Alkylmonohalogenide mit Mg in Äther und Umsetzung der so gewonnenen Mg-organischen Verbindungen mit Phenylisocyanat werden Anilide von Alkyl-

¹ Die Lösungen von Natrium- oder Kaliumhydroxyd in Methylalkohol sind beständiger als solche in Äthylalkohol; letztere färben sich beim Stehen durch Autoxydation dunkel.

² Vgl. H. STAUDINGER: Über Explosionen mit Alkalimetallen. Z. Elektrochem. **31**, 549 (1925).

³ Dagegen werden diese Halogenverbindungen leicht autoxydiert; vgl. BAUER: J. prakt. Chem. (2) **72**, 208 (1905).

⁴ GABRIEL: Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2224 (1887). — KAMM, O.: l. c. S. 164.

⁵ SAH, P. P. T., u. T. S. MA: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1630 (1932).

carbonsäuren erhalten¹. Bei mehrfach substituierten Halogenverbindungen kann auch die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion mit Benzol zu kristallisierten Produkten führen, z. B. Dibenzyl aus Äthylbromid, Triphenylmethan aus Chloroform. Letzteres wird am einfachsten mit Anilin und Alkali als Phenylisocyanid erkannt.

In diese Gruppe gehören ferner Chlorameisensäureester² (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.** Dialkylsulfide. Charakterisieren des Dimethylsulfids durch Anlagerung von Methyljodid als tertiäres Sulfoniumsalz; Oxydation zu Sulfonen.

2. **Nicht unangenehm riechend.** Schwefelkohlenstoff und Thiophen. Unreine Produkte können auch unangenehm riechen. Zur Identifizierung führt man Schwefelkohlenstoff in Xanthogenate oder Diphenylthioharnstoff, Thiophen in Quecksilberdoppelsalze über.

f) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff.

Senföle (Rhodanester). Charakterisierung durch Überführung in Thioharnstoffderivate.

Trennung verschiedener in Wasser schwerlöslicher Verbindungen. L. F. I.

1. *Allgemeiner Trennungsgang* vgl. Tabelle 2, L. F. I, S. 145.

2. *Höhere Alkohole* (Nachweis neben anderen Neutralstoffen S. 64). Sie lassen sich zum Unterschied 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 Phthalate³ überführen⁴.

¹ SCHWARTZ u. JOHNSON: J. amer. chem. Soc. 53, 1063 (1931).

² 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 wird.

³ Nimmt man 3-Nitrophthalsäureanhydrid, so kann man die entstehenden Phthalate auch zur Identifizierung der Alkohole benutzen. Vgl. NICOLET u. SACKS: J. amer. chem. Soc. 47, 2348 (1925); 53, 4449 (1931).

⁴ Bei Anwesenheit niedrigsiedender anderer Verbindungen verläuft die Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid nicht vollständig und muß evtl. wiederholt oder im Einschlußrohr bei 150—180° C vorgenommen werden.

(Dabei tritt zuweilen geringe Umesterung bei Gegenwart von anderen Estern ein.) Zur Trennung von den sauren Phthalsäureestern und Phthalsäureanhydrid werden die übrigen leichtflüchtigen Stoffe evtl. im Vakuum abdestilliert oder nach dem Versetzen mit verdünntem Alkali ausgeäthert und weiter untersucht. Zur Gewinnung der Alkohole werden die sauren Phthalsäureester mit 20proz. Natronlauge 1—2 Stunden gekocht und die Alkohole abdestilliert bzw. ausgeäthert.

3. *Gemische von Estern mit Äthern bzw. Kohlenwasserstoffen* lassen sich leicht trennen, da nur erstere durch Alkalien verseift und in wasserlösliche Produkte¹ verwandelt werden. Man kocht also, wie bei der Verseifung der Ester angegeben, 1—2 Stunden (manchmal ist längeres Erhitzen notwendig) lebhaft mit 20- bis 25proz. Kalilauge und beobachtet, ob dabei das Volumen der in Wasser unlöslichen Schicht abnimmt², ob also Ester einem Äther oder Kohlenwasserstoff beigemischt sind. Die alkalische Lösung wird abgetrennt; durch mehrmaliges Schütteln mit wenig Wasser werden der wasserunlöslichen Schicht die niederen Alkohole vollständig entzogen. Die wässrig-alkalische Lösung wird auf Alkohole und Säuren nach L. F. II geprüft; der wasserunlösliche Teil wird nach L. F. I D a 3 oder a 5 behandelt. Über Abscheidung der höheren Alkohole s. vorstehenden 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 leichtflüchtigen Anteile (im Vakuum) abdestillieren (vgl. S. 75).

5. *Aliphatische Acetale* sind gegen Alkalien beständig; sie werden beim Kochen mit verdünnter Salzsäure gespalten. Die Spaltprodukte (niedere Aldehyde und Alkohole) gehen in die salzsaure Lösung; ihre Trennung und Identifizierung erfolgt nach L. F. II, S. 73 und 75.

6. *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 durch Erwärmung

¹ Einige höhersiedende Ester, z. B. Amylacetat, geben bei der Verseifung in Wasser schwer lösliche Alkohole.

² Bei Gegenwart tiefsiedender Bestandteile (z. B. Petroläther, Äther) ist ein guter Rückflußkühler erforderlich.

Verluste eintreten. Die salzsaure Lösung wird sofort nach dem Abtrennen in einem Fraktionierkolben mit Natronlauge versetzt und der so ausgeschiedene Äther übergetrieben. Höhere Äther sind in konz. Salzsäure nicht mehr löslich; sie können mit 57proz. käuflicher Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,70) gespalten werden.

7. Für die Trennung der *Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffen und von Äthern* kann kein allgemeingültiges Verfahren angegeben werden. Die aliphatischen Halogenverbindungen lassen sich häufig durch Behandeln mit methylalkoholischem Natriumhydroxyd verseifen und so entfernen; dann können Kohlenwasserstoffe und Äther charakterisiert werden. Dabei entzieht sich aber oft die Halogenverbindung dem genaueren Nachweis. Man muß damit rechnen, daß bei der Verseifung einfache niedere Alkohole aus Alkylmonohalogeniden entstehen, wasserlösliche Glykole, Aldehyde oder Ketone aus Dihalogeniden, Ameisensäure aus Chloroform usw. Ferner tritt als Nebenreaktion bei der Verseifung häufig Abspaltung von Halogenwasserstoff ein, wodurch ungesättigte, sehr leichtflüchtige Verbindungen entstehen können. Diese Bildung ungesättigter Produkte kann durch Verseifung mit wässriger Sodaauslösung zurückgedrängt werden. In manchen Fällen gelingt eine Trennung auf anderem Wege; es kommen hierfür die unter L. F. I D c 1 oder 2, S. 66 ff., genannten Methoden in Betracht.

8. *Sonstige Trennungen.* Es können natürlich noch eine ganze Reihe anderer Mischungen vorliegen, auf die nicht näher eingegangen werden soll.

Oft kann die Trennung einer Mischung von Kohlenwasserstoffen, Halogenverbindungen oder Äthern mit Estern, Acetalen oder höheren Alkoholen auch so durchgeführt werden, daß die in Wasser etwas löslichen Bestandteile durch häufiges Ausschütteln mit Wasser von den wasserunlöslichen Flüssigkeiten getrennt werden. Durch Erhitzen der sehr verdünnten wässrigen Lösungen sind die Ester, Acetale, Alkohole wieder auszutreiben, oder sie sind durch Extraktion mit wenig Äther zu gewinnen.

Wichtig ist die Untersuchung von Benzin auf ungesättigte Bestandteile (Prüfen mit Kaliumpermanganat oder Bromlösung) und auf aromatische Bestandteile (Prüfen durch Schütteln mit Nitriersäure nach Entfernen der ungesättigten Bestandteile¹).

(Trennung von aromatischen und aliphatischen bzw. hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen S. 65f.)

¹ Über die Trennung der Paraffinkohlenwasserstoffe von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Olefinen mit Dimethylsulfat. Vgl. E. VALENTA, Chem. Ztg. **30**, 266 (1906). Vgl. auch LUNGE-BERL: l. c. IV., S. 737.

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

A. Säuren. Niedere Fettsäuren.

B. Phenole sind hier nicht anwesend, da sie über 160° sieden.

C. Basen. Pyridin, aliphatische Amine.

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

In dieser Gruppe ist leicht festzustellen, welche Untergruppen vorhanden sind: bei Säuren oder Basen durch die Reaktion gegen Lackmus, bei den letzteren auch stets durch den Geruch, bei Aldehyden und Ketonen durch p-Nitrophenylhydrazin (S. 73), bei Alkoholen mit p-Nitrobenzoylchlorid (S. 73 f.), wenn Aldehyde abwesend sind.

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. Schwefelsäure durch Extraktion mit Äther im Apparat von KUTSCHER-STEUDEL und vorsichtiges Abdampfen des Äthers nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat.

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

Zur Charakterisierung der Säuren eignen sich die Anilide und p-Toluide¹, 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 Ameisensäure, am schwersten Propionsäure. Essigsäure und Propionsäure können auch über die Säurechloride in die Anilide übergeführt werden.

Zu ihrer Darstellung wird die Säure² (evtl. unter Zugabe von etwa 5 Teilen Petroläther) mit der gleichen Menge Thionylchlorid³ 1 Stunde am Rückflußkühler (mit aufgesetztem Chlor-

¹ p-Toluide krystallisieren besser als die Anilide.

² Ameisensäure wird dabei zersetzt, da Formylchlorid nicht existenzfähig ist.

³ Die Verwendung von Thionylchlorid zur Darstellung von Säurechloriden ist bequemer als die von Phosphorchloriden; vgl. H. MEYER: Mh. Chem. 22, 415 (1901). Das Thionylchlorid muß rein sein.

calciumrohr) gekocht, dann sofort nach dem Verdünnen mit Äther¹, ohne das überschüssige Thionylchlorid zu entfernen, eine ätherische Lösung der Base im Überschuß unter Kühlung zugegeben. Dabei scheidet sich ein dicker Niederschlag von salzsaurem Anilin und Anilinderivaten der schwefligen Säure ab. Durch Schütteln mit Wasser und 2 n-Salzsäure werden diese gelöst bzw. zersetzt. In der Äther- oder Petrolätherlösung bleibt das Anilid bzw. Toluidid, das dann durch Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Auch die Umsetzung der Säuren (mit Ausnahme der Ameisensäure) mit Carbodiimiden², insbesondere mit Di-p-dimethylaminophenyl-carbodiimid, zu basischen, acylierten Harnstoffderivaten ist zur Identifizierung geeignet. Vgl. S. 84f. Bei höherer Temperatur zerfallen die acylierten Harnstoffe in Isocyanate und Säurearylide, die auch aus den Säurehalogeniden mit aromatischen Aminen gewonnen werden können.

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

Ameisensäure kann durch das Bleisalz charakterisiert werden. Die Zersetzung des Silbersalzes und des Quecksilbersalzes erfolgt nur glatt in neutraler Lösung und kann durch Anwesenheit von Salzen behindert werden; diese Reaktionen sind also nicht scharf. Nachweis der Ameisensäure³ 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 Alkoholfrei und mit Chlorcalcium getrocknet.

² ZETZSCHE, F., u. Mitarb.: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1088, 1516 (1938).

³ Um die Ameisensäure von den niederen Fettsäuren abzutrennen, kann sie mit konz. Schwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur zersetzt werden.

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. 100f.). Primäre und sekundäre Amine werden nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion durch Schütteln der wässrigen Lösung mit p-Nitrobenzoylchlorid unter Zusatz von Äther und Natronlauge als p-Nitrobenzamidderivate identifiziert; tertiäre Amine als Pikrate oder als Pikrolonate (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 und fast quantitative Abscheidung in wässriger Lösung durch p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat (in Wasser gelöst und filtriert). Aldehyde geben sofort eine Fällung, Ketone nach kurzem Erwärmen. Die p-Nitrophenylhydrazone sind beständig, gut umzukrystallisieren und haben einen charakteristischen Schmelzpunkt¹. Zum Nachweis von einfachen aliphatischen Aldehyden und Ketonen eignen sich ferner die 2,4-Dinitrophenylhydrazone², dagegen nicht die Phenylhydrazone, da sie schlecht krystallisieren; 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 Brausteinausscheidung bzw. Entfärbung eintritt. Unterscheidung der ungesättigten Alkohole (Allylalkohol) von den gesättigten, die allerdings beim Stehen, hauptsächlich beim Erwärmen, ebenfalls reagieren³.

Zum Charakterisieren der Alkohole in wässriger Lösung eignet sich besonders p-Nitrobenzoylchlorid⁴, ferner 3,5-Dinitrobenzoyl-

¹ Vgl. BAMBERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1806 (1899). Vgl. die Zusammenstellung der Schmelzpunkte in den KEMPF-KUTTERSchen Tabellen.

² MEYER, H.: Analyse, 6. Aufl., S. 528; ferner SHRINER u. FUSON: l. c. S. 107.

³ Sekundäre Alkohole reagieren heftig mit reinem Brom.

⁴ Vgl. BUCHNER u. MEISENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 624 (1905).

chlorid¹. Man löst etwa $\frac{1}{10}$ ccm des Alkohols in 5—10 ccm Wasser, gibt $\frac{1}{2}$ g p-Nitrobenzoylchlorid zu und etwa 2—3 ccm alkohol-freien Äther, und schüttelt unter Zusatz von Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (Phenolphthaleinzusatz²) etwa 2—3 Minuten durch; darauf trennt man den wässerigen Anteil ab und schüttelt die ätherische Lösung nochmals mit verdünnter Natronlauge durch. Bei ungenügenden Mengen von Alkohol erhält man häufig eine weiße, in Äther schwer lösliche Fällung von p-Nitrobenzoesäureanhydrid (Smp. 194⁰). Beim Abdunsten des Äthers erhält man den p-Nitrobenzoesäureester in gut ausgebildeten Krystallen, die meist annähernd rein sind und zur weiteren Reinigung aus Petroläther umkrystallisiert werden können. Das Verfahren eignet sich zur sicheren Identifizierung kleiner Mengen von Methyl- und Äthylalkohol, ergibt jedoch schlechte Ausbeuten, besonders bei höheren Alkoholen.

Eine allgemeine, auch für schwerer flüchtige Alkohole³ 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 140⁰, 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, die Alkohole vorher zu trocknen. Niedere Alkohole kann man einfach aus ihrer wässerigen 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. 75).

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.

¹ Vgl. REICHSTEIN: Helvet. chim. Acta 9, 799 (1926); s. ferner die Umsetzung der Alkohole mit Anthrachinon- β -carbonsäurechlorid: Helvet. chim. Acta 9, 803 (1926).

² Wässerige, nichtalkoholische Lösung von Phenolphthalein.

³ Die p-Nitrobenzoesäureester einiger höherer, aliphatischer Alkohole sind flüssig, z. B. von Amylalkohol, während die 3, 5-Dinitrobenzoesäureester krystallisiert sind. SHRINER u. FUSON: l. c. S. 84ff.

Geeignet zur Charakterisierung der Alkohole ist ferner die Überführung in Phenyl- oder Naphthylurethane¹. Bei der Herstellung von Urethanen aus Alkoholen und Isocyanaten ist die vollständige Trocknung der Alkohole notwendig, da sich mit Wasser Harnstoffderivate bilden.

3. Niedere aliphatische Ester, bis zum Äthylacetat, zeigen eine erhebliche Löslichkeit in Wasser, so daß sie mindestens teilweise in L.F.II aufgefunden werden. Vgl. den Nachweis und die Identifizierung unter L.F.I D, S. 63. Zur Abtrennung der niederen Ester ist insbesondere die Destillation geeignet.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Niedere aliphatische Nitrile. Identifizierung durch Verseifen mit 18proz. Salzsäure oder 20proz. Kalilauge; Nachweis von Ammoniak (S. 132), Prüfung auf die Säure (S. 71f). Die Umsetzung von Nitrilen mit Arylmagnesiumhalogeniden liefert Ketone, die entweder als solche oder als Semicarbazone zur Identifizierung dienen können.

Trennung verschiedener wasserlöslicher Verbindungen. L.F.II.

1. *Allgemeiner Trennungsgang*, vgl. Tabelle 3, L.F.II, S. 146.

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) bzw. Salzsäure, evtl. Schwefelsäure (Prüfung mit Tropäolin) in Salze überführt und den nicht salzartig gebundenen Anteil abdestilliert. Liegen höhersiedende Bestandteile vom Siedepunkt etwa 100 bis 160° vor, so kann der nicht salzartig gebundene Anteil durch Extraktion mit wenig Äther gewonnen werden.

3. Erwärmt man ein *Gemisch von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen* mit einem Überschuß von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat, so lassen sich die Alkohole von den gebildeten Hydrazonen durch Abdestillieren (evtl. im Vakuum) trennen.

Bei Abwesenheit von Aldehyden kann man auch das Gemisch mit einem Überschuß von p-Nitrobenzoylchlorid kochen (S. 73f.) und die Ketone abdestillieren. (Bestimmung der ungefähren Gewichtsmenge von Methyl- und Äthylalkohol neben Aceton.) Phthalsäureestermethode s. S. 68f.

4. *Aldehyde* können von *Ketonen* durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure getrennt werden; sie

¹ Die Schmelzpunkte dieser Derivate finden sich in den KEMPF-KUTTERschen Tabellen, S. 594, und bei SHRINER u. FUSON: l. c. S. 86ff.

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 VORLÄNDERSCHEN Dimethyldihydroresorcin-Reaktion¹.

5. Sind *mehrere Säuren* vorhanden, so ist Ameisensäure neben Essigsäure leicht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nachzuweisen; dagegen ist Essigsäure von Propionsäure und letztere von den höheren Fettsäuren schwer durch chemische Reaktionen zu trennen. Auch die Destillation führt zu keinem einwandfreien Ergebnis; dagegen ist häufig eine Trennung durch sorgfältige Destillation der Methylester leichter möglich, da die Siedepunktunterschiede der Methylester meist größer als die der freien Säuren sind, welche im Gemisch koordinative Doppelmoleküle gleichartiger und ungleichartiger Säuremoleküle bilden, wodurch die Siedepunkte verwischt werden.

Über den Nachweis mehrerer Alkohole nebeneinander, speziell von Methylalkohol neben Äthylalkohol siehe Literatur.

6. *Trennung mehrerer Basen* (primäre, sekundäre und tertiäre), vgl. Trennungen von aromatischen Basen mit Benzol- bzw. p-Toluolsulfochlorid (S. 100f.), weiter die Oxalestermethode².

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

Hierher gehört Wasser, auf das bei Anwesenheit wasserlöslicher Verbindungen besonders geachtet werden muß; dasselbe entzieht sich bei der Abtrennung der Hauptgruppen (Tabelle 1, S. 144) dem Nachweis, da ja hierbei Wasser benützt wird. Seine Abtrennung gelingt mit wasserfreiem Natriumsulfat; die Verbindungen der Hauptgruppe L.F.II werden abdestilliert oder mit Äther abgetrennt. Zum Nachweis dient wasserfreies Kupfersulfat.

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

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

¹ Vgl. H. MEYER: Nachweis und Bestimmung org. Verbindungen, S. 50. Berlin: Springer-Verlag 1933.

² Vgl. A. W. HOFMANN: Ber. dtsch. 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 p-Toluidide durch Zugabe der entsprechenden Amine nach dem Verdünnen mit trockenem Äther oder Benzol (Niederschlag: salzsaures Anilin (bzw. Toluidin), das durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure gelöst wird).

c) Enthält weiter Stickstoff.

Isocyanate. Überführen in Harnstoffderivate oder Urethane.

Trennungen in der Gruppe L. F. V.

Gemische, z. B. Säurechloride und Anhydride, können durch fraktionierte Destillation oder auch durch Überführung in Derivate, z. B. als Säuren oder Ester, getrennt werden. Die Abtrennung leichtflüchtiger, zersetzlicher Verbindungen von Substanzen der Hauptgruppen L. F. I und II ist meist so möglich, daß die zersetzlichen Verbindungen mit Wasser zersetzt und die Spaltprodukte abgetrennt und identifiziert werden.

S. F. Schwerflüchtige Verbindungen.

Nach Abtrennung der leichtflüchtigen Anteile wird das zurückbleibende Gemisch in der Hauptanalyse gewogen. Verbleiben bei der Fraktionierung der leichtflüchtigen Substanzen noch über 160° 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 entscheidet eine sorgfältige Prüfung auf Löslichkeit.

Prüfung auf Löslichkeit (vgl. Vorprüfung S. 59 und die Vorprüfung bei Substanzen von L. F. I und II).

Man untersucht mit kleinen Mengen, ob die Substanz ätherlöslich oder wasserlöslich ist, hauptsächlich aber achte 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 Substanzen einer Hauptgruppe vor.

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

Säuren, Phenole, Basen, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Äther, Ester, Nitro-, Halogenverbindungen, Kohlenwasserstoffe.

(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 trotzdem, mit allzu großen Mengen Lösungsmittel zu arbeiten; man filtriert vielmehr den schwer löslichen Bestandteil ab und bearbeitet ihn weiter nach S.F.IV. Durch kontinuierliche Extraktion dieses Rückstandes mit Äther können in Äther schwer lösliche Stoffe von in Äther unlöslichen Verbindungen getrennt werden. Man muß aber damit rechnen, daß diese mit Äther extrahierbaren Stoffe sich auch in S.F.I vorfinden. Nur in Ausnahmefällen wird man die 20—30fache Menge Äther als Lösungsmittel verwenden. Dann wird die ätherische Lösung nach Tabelle 4, S. 147, in Säuren, Phenole, Basen und neutrale Bestandteile getrennt.

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

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

Zur Voranalyse wird in der Regel die Substanz in der 5—10fachen Menge Wasser aufgenommen; zur Hauptanalyse kann sofort nach S. 119 ff. und Tabelle 6, S. 150, untersucht werden.

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

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

Zur Voranalyse kann auch hier in der 5—10fachen Menge Wasser, beim Vorliegen von schwer löslichen Stoffen auch in größeren Mengen (20—30fach), evtl. unter schwachem Erwärmen, gelöst werden. Zur Hauptanalyse kann wieder das feste Substanzgemisch nach S. 124 ff. und Tabelle 7, S. 152/153, geprüft werden.

Es liegen Substanzen aus verschiedenen Hauptgruppen vor. 79

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

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

Eine Trennung ist häufig durch erschöpfende Extraktion mit Äther, anschließend mit Wasser möglich. Man untersuche nach S. 137 ff und Tabelle 8, S. 51.

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 Trennungsverfahren also durch die Behandlung mit verdünnten Säuren und Alkalien, zerstört werden können: eine Reihe Ester, Lactone, Chinone, SCHIFFSche Basen, Oxime usw. Weitere Untersuchung nach S. 143,

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. Tabelle 1, S. 144):

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

Man extrahiert zuerst mit etwa 10—15 Teilen Äther und entfernt so die Substanzen der Gruppe I. Der mit wenig Äther gut ausgewaschene Rückstand wird mit etwa 10—15 Teilen Wasser, evtl. unter schwachem Erwärmen, behandelt und so die Substanzen der Gruppe III gelöst. Im Rückstand, der mit Wasser 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 leicht löslichen Sub-

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

stanzen herauszunehmen und die schwerer löslichen in Gruppe IV zu untersuchen. Dabei ist natürlich zu beachten, daß dann geringe Mengen solcher Substanzen in Gruppe I bzw. III enthalten sein können.

B. Trennung von Gemischen der Gruppen I und II.

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

Man behandelt zuerst mit etwa 5—10 Teilen Wasser, filtriert die in Wasser unlöslichen festen Substanzen ab 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 daraus durch öfteres Ausschütteln mit wenig Wasser wieder entfernt. Substanzen, die zwar in Wasser löslich sind, aber nur durch sehr häufiges Ausschütteln mit Wasser aus der ätherischen Lösung entfernt werden können, werden zweckmäßig bei S.F.I behandelt, also nicht abgetrennt. Man muß dabei nur beachten, daß solche Stoffe bei dem fortgesetzten Ausschütteln der ätherischen Lösungen mit wässerigen Lösungen, wie sie im Trennungsgang verwendet werden, verlorengehen können. Um dies zu vermeiden, wird man immer die im Trennungsgang erhaltenen wässerigen Auszüge mehrmals mit wenig Äther ausschütteln und diese Ätherlösungen mit derjenigen vereinigen, die beim ersten Ausziehen der wässerigen Lösung erhalten wurde. In manchen Fällen kann zum Lösen der in Wasser unlöslichen Anteile tief-siedender Petroläther oder Benzol verwendet werden. Diese besitzen für die wasserlöslichen Stoffe der Gruppe II in der Regel ein geringeres Lösungsvermögen als Äther; die Trennung in die Gruppen I und II ist so vollständiger. Bei Anwendung von Petroläther¹ ist zu beachten, daß sich auch sehr viele typisch organische Substanzen nur schlecht darin lösen. Gebraucht man Benzol als Lösungsmittel, so ist die Trennung von relativ flüchtigen Verbindungen, hauptsächlich bei Anwendung größerer Mengen von Benzol, erschwert.

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

Liegen endlich Substanzen der Gruppen I, II, III und IV vor, so extrahiert man die der Gruppen I und II zuerst mit Äther; dann wird die ätherische Lösung einige Male mit 10—15 ccm Wasser

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

ausgeschüttelt, um so die in Wasser leicht löslichen Substanzen der Gruppe II zu entfernen. Um die Trennung der Gruppen I und II vollständig zu machen, kann dann der Äther abdestilliert und mit dem Rückstand nach Trennung B verfahren werden. Über den einzuschlagenden Weg hat die Voranalyse zu entscheiden. Der ätherunlösliche Teil (III und IV) wird dann entsprechend Trennung A mit Wasser getrennt.

D. Trennung der Gruppe V von anderen Gruppen.

Die Substanzen der Gruppe V besitzen meist typisch organischen Charakter und sind deshalb in Äther löslich. Säuren, Phenole, Alkohole und die meisten Amine können neben diesen Stoffen, die mit ihnen reagieren, nicht vorliegen; deshalb 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 durch die Überführung der Stoffe aus der Gruppe S. F. V mit Wasser in Produkte, die leicht abgetrennt werden können, z. B. Säurehaloide in Säuren. Recht schwierig ist die Abtrennung empfindlicher Ester, Chinone, SCHIFFScher Basen u. a. Hier hilft nur eine sorgfältige Untersuchung auf evtl. entstehende Spaltstücke. Dabei ist zu beachten, daß z. B. aus einem empfindlichen Ester der Gruppe S. F. I (wie Oxalsäurediäthylester) Säuren und Alkohole entstehen können, die ganz anderen Gruppen angehören (Oxalsäure S. F. III; Äthanol L. F. II).

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

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

B. Phenole, Enolverbindungen, Säureimmitterivate.

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. 82), Natronlauge (S. 90), Salzsäure (S. 94) ausgeschüttelt.

Bei den folgenden Operationen ist zu beachten, ob nicht beim Schütteln mit Natronlauge oder mit Salzsäure, also bei der Abtrennung der Gruppen B und C, eine Zersetzung von empfindlichen Stoffen, z. B. eine Verseifung von leicht verseifbaren Estern, eintritt; so wird Oxalester schon beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge verseift und in wasserlösliche Produkte verwandelt, die sich leicht der Beobachtung entziehen können (vgl. S. 81).

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

Man versuche dann in einer weiteren Analyse mit größeren Vorsichtsmaßregeln, evtl. mit sehr verdünnten Reagenzien, die Trennung durchzuführen.

Die Trennung erfolgt nach den Tabellen 4 und 5, S. 147f.

Gruppe A. Säuren und Phenole mit stark saurem Charakter.

In der *Voranalyse* schüttelt man einen Teil der Ätherlösung mit konz. Natriumbicarbonatlösung, hierauf dieselbe Ätherlösung mit etwa 10 ccm doppeltnormaler Sodalösung; nach dem Abtrennen des Äthers säuert man getrennt die beiden wässrigen Lösungen mit doppeltnormaler Salzsäure oder Schwefelsäure 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 abgedunstet und der Rückstand untersucht. Läßt sich aus der Bicarbonatlösung keine Säure erhalten und aus der Sodalösung nur geringe Anteile, so prüfe man diese mit Eisenchlorid, ob ein Phenol vorliegt. In diesem Fall trennt man die sodalöslichen Anteile nicht besonders ab, sondern bearbeitet die Phenole in der Gruppe S.F.I B¹.

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

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

rasch arbeiten und vor allem die alkalischen Lösungen rasch ansäuern.

Schwer lösliche Natriumsalze können sich bei Gegenwart von Polynitrophenolen und höhermolekularen Fettsäuren¹ ausscheiden. Dabei treten häufig unangenehme Emulsionen auf, hauptsächlich bei Gegenwart von Fettsäuren, speziell von Ölsäure. Man versuche, mit doppeltnormaler Pottaschelösung auszuschütteln. Sehr häufig scheiden sich die Kaliseifen als ölige Schicht zwischen der wässrigen und ätherischen Lösung ab und sind so leicht zu entfernen².

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

Die Sodalösung wird schließlich mit 2n-Salzsäure oder Schwefelsäure³ angesäuert; man vermeide, zu große Säuremengen zuzugeben⁴! (Prüfung mit Tropäolinpapier.)

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

¹ Die Natriumsalze auch einiger anderer Säuren sind in Wasser schwer löslich, vor allem bei Gegenwart von Soda (z. B. Oxanilsäure).

² Seifen lassen sich auch so abtrennen, daß man nach dem Schütteln mit Pottaschelösung die kolloidlöslichen Kalisalze mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung in die unlöslichen Calciumsalze überführt, die abfiltriert werden können.

³ Zum Ansäuern alkalischer Lösungen werden in der organischen Analyse doppeltnormale Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet. Tritt beim Ansäuern eine Fällung, die durch Filtrieren abgetrennt wird, ein, so ist Salzsäure zu bevorzugen. Wenn nämlich aus Niederschlägen Spuren von Schwefelsäure nicht vollständig ausgewaschen werden, so können diese beim Trocknen Zersetzung unter Färbung der Präparate hervorrufen; bei Salzsäure ist diese Gefahr weniger groß. Muß dagegen die in Freiheit gesetzte Säure mit Äther aufgenommen oder extrahiert werden, so ist zum Ansäuern Schwefelsäure geeigneter, da diese nicht in den Äther geht, während Salzsäure in geringer Menge mit Äther extrahierbar ist.

⁴ Ein gutes Gelingen der Analyse ist nur dann möglich, wenn man möglichst geringen Überschuß von jedem Reagens anwendet.

Bei der *Hauptanalyse* wird sofort mit einem Überschuß von Soda- bzw. Pottaschelösung (etwa 50—100 ccm) ausgeschüttelt, falls die Voranalyse ergeben hat, daß nicht ein Gemisch von starken Säuren mit schwachen Säuren und stark sauren Phenolen vorliegt. Andernfalls extrahiert man zunächst mit Bicarbonatlösung die starken Säuren, mit Sodalösung dann die schwachen Säuren und stark sauren Phenole¹. Man überzeuge sich durch nochmaliges Ausschütteln der Ätherlösung mit etwa 5 ccm Sodalösung und Ansäuern derselben, ob die Säuren völlig entfernt sind. Die vereinigten Sodalösungen werden durch Schütteln mit wenig Äther gereinigt. Wenn sich darauf nach dem Ansäuern mit Salzsäure bzw. Essigsäure ein fester Niederschlag ausscheidet, wird abfiltriert und danach das Filtrat zweimal mit etwa 15—20 ccm Äther extrahiert; auf diese Weise gewinnt man die in Wasser löslichen Säuren². Ist die Säure flüssig bzw. nicht gut krystallisiert, so wird in Äther aufgenommen.

Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat³ 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 Veresterung eintreten kann, besonders dann, wenn die anorganische Säure, die zum Ausfällen benutzt wurde, nicht genügend entfernt worden ist.

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

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

a) *Gesättigte Säuren*. Die Lösung der Säuren in Soda entfärbt Kaliumpermanganat nicht.

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; sie werden charakterisiert durch Überführen

¹ Man kann auch bei Anwesenheit von Gemischen von Säuren und stark sauren Phenolen mit Sodalösung extrahieren, dann in die abgetrennte Sodalösung bis zur Sättigung CO₂ einleiten; danach kann man die schwachen Säuren und stark sauren Phenole mit Äther ausziehen; in der Bicarbonatlösung bleiben die starken Säuren.

² In vielen Fällen kann dieser Ätherextrakt vernachlässigt werden; es empfiehlt sich aber, zur Kontrolle der Analyse diese Extraktion auszuführen, hauptsächlich deshalb, weil bei unvollkommener Trennung der Gruppen I und II auch in Wasser lösliche Substanzen, die sich leicht in Äther lösen, hier aufgefunden werden können.

³ Chlorcalcium kann mit Säuren Anlagerungsverbindungen geben, wodurch Verluste auftreten.

in die Säurechloride¹ durch Kochen mit einem Überschuß von Thionylchlorid und Verwandlung in die Säureanilide bzw. die p-Toluidide. Dabei ist es nicht nötig (vgl. S. 71 f.), das unverbrauchte Thionylchlorid zu entfernen, weil seine Reaktionsprodukte mit Anilin bzw. Toluidin beim Schütteln mit Salzsäure (zum Entfernen des überschüssigen Arylamins) zerstört werden. Die Fettsäuren lassen sich ferner als Amide charakterisieren, oder als Ester des p-Nitrobenzylalkohols oder des p-Bromphenacylalkohols durch Umsetzung mit den entsprechenden Halogenverbindungen². Die Überführung der Säuren mit Carbodiimiden³ in acylierte Harnstoffderivate geschieht durch 6—8stündiges Kochen in abs. Äther oder Aceton (geringer Überschuß des Carbodiimides); meist scheiden sich die Ureide krystallin aus; Umkrystallisation aus Methanol oder Äthanol. Beim Erhitzen der Ureide in sekundärem Oktylalkohol tritt in wenigen Minuten Zerfall in Isoocyanate und Säurearylide ein; Reinigung der basischen Säurearylide (aus basischem Carbodiimid) durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit verdünnter Natronlauge.

a₂) *Höhere Fettsäuren*⁴. Bei Zusatz von viel Sodalösung werden schwer lösliche Natronsalze ausgesalzen; Seifen. Charakterisierung der Säuren als Säureamide bzw. als Säureanilide nach Überführen in die Säurechloride.

β) *Ungesättigte Säuren*. Bei Zusatz von Kaliumpermanganat zu der Sodalösung tritt sofort Entfärbung unter Braunsteinausscheidung ein. Wesentlich sind hier Ölsäure und andere ungesättigte, höhermolekulare Fettsäuren, sowie ungesättigte aliphatisch-aromatische Fettsäuren, die wieder durch die Löslichkeit der Natronsalze unterschieden werden können. Charakterisierung der Ölsäure durch die Löslichkeit der Salze, z. B. des Pb-Salzes in Äther, ferner durch Überführung in Elaidinsäure. Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren durch die Jodzahl⁵.

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

² p-Bromphenacylbromid, $\text{Br}-\langle \text{---} \rangle-\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, wird aus p-Bromacetophenon mit Br_2 in Eisessig erhalten.

Über die Darstellung der Ester und ihre Schmelzpunkte vgl. H. MEYER: Analyse, S. 469, und SHRINER u. FUSON: l. c. S. 95 u. 144.

³ Besonders geeignet ist das Di-p-dimethylaminophenyl-carbodiimid, vgl. F. ZETZSCHE, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1088, 1516 (1938).

⁴ Über Trennung und Unterscheidung von Palmitin- und Stearinsäure vgl. ROSENTHALER: l. c. S. 294.

⁵ Vgl. H. MEYER: Analyse, S. 806ff.; ferner BENEDIKT u. ULSER: Analyse der Fette und Wacharten. — Weiter LUNGE-BERL: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., 4, 447.

b) Enthält weiter Halogen: Halogensubstituierte höhere Fettsäuren und Halogenphenole (S. 88).

c) Enthält weiter Schwefel: Thiophenol, Geruch.

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

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

α) Zeigt keine Eisenchloridreaktion. *α₁)* Gesättigte Säuren. Die Säure ist beständig gegen sodaalkalisches Kaliumpermanganat: Aromatische Säuren, Äther, evtl. Ester von Phenolcarbonsäuren, ferner aromatische Oxysäuren, aliphatisch-aromatische Säuren und aromatische Ketosäuren. Unterscheidung dieser Säuren durch physikalische Eigenschaften, Schmelzpunkt, Löslichkeit. Bei Äthern von aromatischen Phenolcarbonsäuren wird die Methoxylgruppe nach der ZEISELSchen Methode¹ nachgewiesen. Die Ester (Acetylsalicylsäure) werden verseift. Weitere Möglichkeit zur Charakterisierung: Herstellung von Säurechloriden durch Kochen mit Thionylchlorid und Überführen derselben in Säureanilide bzw. Säureamide, oder durch Überführen der Säuren in p-Nitrobenzyl- oder p-Bromphenacylester (vgl. S. 85). Umsetzung mit Carbodiimiden vgl. S. 85. Ferner Erhitzen der Säuren bzw. Überhitzen der Dämpfe im Reagenzrohr, wobei einige unzersetzt destillieren, andere Kohlendioxyd abspalten oder völlig zersetzt werden.

α₂) Ungesättigte Säuren (ohne Eisenchloridreaktion). Die Sodalösung entfärbt Kaliumpermanganat². Dagegen ist die Prüfung mit einer 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: Herstellung von Bromadditionsprodukten, Säureamiden oder Aniliden. Bei der Darstellung der Säurechloride ungesättigter Säuren verwende man Thionylchlorid in Petroläther oder Benzol, da sonst Anlagerung von Salzsäure an die Doppelbindung und evtl. Verharzung eintreten kann. Umsetzung mit Carbodiimiden zu Ureiden vgl. S. 85.

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. die p-Oxybenzoesäure und einige (nicht wichtige) Kresotinsäuren, keine

¹ Vgl. dazu die Untersuchung von Phenoläthern, S. 108.

² Permanganatproben dürfen nur an reinen Substanzen ausgeführt werden.

charakteristischen Eisenchloridreaktionen geben. 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 bzw. Benzoylchlorid charakterisiert werden.

β_1) Phenolcarbonsäuren: in Natriumbicarbonat löslich. Die alkalische Lösung gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid bzw. Chlorkohlensäuremethylester keine Ausscheidung; erst beim Ansäuern fallen die benzylierten Säuren neben Benzoesäure (Trennung durch Petroläther bzw. heißes Wasser) bzw. die Carboxymethyl-derivate aus, die zur Charakterisierung der Säuren dienen. Säurechloride lassen sich meist nicht direkt gewinnen¹.

β_2) Phenole mit stark 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 S. F. IV).

b) Enthält weiter Stickstoff.

α) *Aromatische Aminocarbonsäuren*², in verdünnter Salzsäure löslich, in verdünnter Essigsäure unlöslich, z. B. Anthranilsäure. Zur Charakterisierung Acetyl-, Benzoyl- bzw. p-Toluolsulfoderivate, ferner Phenylharnstoffderivate.

β) *Aromatische Nitrocarbonsäuren und schwachbasische Aminocarbonsäuren*, in verdünnter Salzsäure unlöslich. Beim Erhitzen der Säuren erfolgt Kohlensäureabspaltung. Zur Identifizierung der Nitrosäuren kommen ihre Ester in Betracht; ferner die Reduktion zu Aminosäuren und deren Derivate.

γ) *Nitrophenole und Nitronaphthole*; gelb, Salze meist tiefer farbig. Mononitroverbindungen geben Eisenchloridreaktion³ und sind nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion durch Überführen in Benzoylderivate zu charakterisieren. Polynitroverbindungen wie Pikrinsäure geben keine typische Eisenchloridreaktion und in alkalischer Lösung keine Benzoylderivate. Zur Charakterisierung dieser Substanzen, hauptsächlich der Pikrinsäure, kann die Herstellung von schwerlöslichen Salzen mit tertiären Aminen wie z. B. mit Dimethylanilin dienen (vgl. Anm. 3, S. 98).

¹ Vgl. E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 3255 (1913); 41, 2875 (1908).

² Aminobenzoesäuren sind in Wasser etwas löslich, liegen zum Teil also in S. F. II vor.

³ Evtl. in alkoholischer Lösung.

δ) *Amid-, Anilinderivate von Di- evtl. Polycarbonsäuren, Oxanilsäure, Phthalanilsäure usw., meist farblos. In verdünnter Salzsäure unlöslich.* Sie werden durch längeres Kochen mit Säuren oder Alkalien verändert. Man verseift durch Kochen mit doppelnormaler Kalilauge oder 18proz. Salzsäure¹ und bestimmt danach die Dicarbonsäure neben dem Amin. Letzteres kann entweder als aliphatisches Amin aus der alkalischen Lösung abdestilliert oder, z. B. bei Vorliegen eines aromatischenamins, durch Ausäthern gewonnen werden. Fällt die Säure nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung aus, so wird sie abfiltriert oder durch Ausäthern gewonnen; sie gehört dann also zu Gruppe I (bzw. zu Gruppe IV, wenn sie nicht in Äther löslich ist); falls kein Niederschlag erfolgt, sich aber eine Säure ausäthern läßt, gehört diese 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.

β) *Halogensubstituierte Säuren.* Prüfung auf die Bindungsart des Halogens — ob es im aromatischen Kern oder im aliphatischen Rest substituiert ist — durch Kochen mit verdünnter methylalkoholischer Natronlauge (vgl. S. 67).

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 lösliche Säuren bzw. Phenole.

Die Substanzen gehören in die Gruppe II, können aber, wenn die Trennung der Gruppen I und II nicht völlig gelingt, sich auch teilweise in Gruppe I vorfinden: z. B. mehrwertige Phenole, hauptsächlich Hydrochinon, Oxyssäuren, wie Mandelsäure (vgl. S.F. II, S. 120). Darum ist hier auf diese Stoffe zu prüfen, und zwar durch Ausäthern der angesäuerten Sodalösung nach dem Abfiltrieren der schwerlöslichen Säuren (evtl. im Apparat von KUTSCHER-STEUDEL).

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

Trennungen in der Gruppe A¹.

1. Häufig wird eine Trennung durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften möglich sein, also durch fraktionierte Destillation oder Krystallisation; hauptsächlich kann die verschiedene Löslichkeit der Salze, z. B. der Calcium- und Bleisalze benützt werden.

In manchen Fällen führt auch die Wasserdampfdestillation zum Ziel, z. B. lassen sich o- und p-Nitrophenol, o- und p-Oxybenzoesäure² so unterscheiden und trennen.

2. Vielfach können Unterschiede in der Säurestärke zur Trennung verwandt werden. Man kann aus einer Lösung der Natronsalze in Wasser durch vorsichtigen Zusatz von verd. Salzsäure einzelne Fraktionen ausfällen, die getrennt untersucht werden; man kann auch eine ätherische Lösung der freien Säuren fraktionierend mit Bicarbonatlösung ausziehen. Die aufeinanderfolgenden Bicarbonatauszüge werden getrennt aufgearbeitet.

Auf diese Weise lassen sich Carbonsäuren von vielen sauren Phenolen 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, da sie zu stark sauer ist.

3. Aromatische Aminocarbonsäuren lassen sich von anderen Säuren durch Lösen in 2 n-Salzsäure abtrennen. Die nicht löslichen Anteile werden abfiltriert oder in Äther aufgenommen³. Aus der salzsauren Lösung kann die Aminosäure durch Überführen in ein Benzoylderivat isoliert werden, das keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Nach dem Schütteln mit Benzoylchlorid fällt die benzoyle Säure, verunreinigt mit Benzoesäure, aus (vgl. S. 87 β_1).

4. Die Trennung eines Gemisches von Phenolcarbonsäuren und anderen Säuren kann durch Verestern mit etwa 3proz. methylalkoholischer Salzsäure gelingen; dabei reagiert nur die Carboxylgruppe, 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 Säuren aus den Estern s. Verseifung der Ester S. 105 ff.

¹ Ein allgemeiner Trennungsgang in Form einer Tabelle wird hier nicht angegeben.

² Trennung der Salicylsäure von anderen nichtflüchtigen Verbindungen.

³ Ist die Säurekonzentration zu gering, so gehen infolge Hydrolyse auch die Aminosäuren zum Teil in den Äther.

Gruppe B. Phenole, Naphthole und Enolverbindungen, sowie Säureimmitterivate mit saurem Charakter.

Die nach dem Abtrennen der Säuren verbleibende ätherische Lösung schüttelt man in der Voranalyse mit 10—20 ccm 2n-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 sofort in verd. Salzsäure einlaufen. In manchen Fällen scheiden sich die Phenolate als voluminöse Niederschläge aus. Man kann sie nach Ablassen der Natronlauge evtl. durch Zugabe von Wasser lösen, oder falls Hydrolyse eintritt, filtriert man ab und wäscht sie zur Entfernung der Basen und neutralen Teile gut mit Äther nach. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure werden die Phenolate zersetzt: Manchmal scheiden die Phenole sich in fester Form aus und können abfiltriert werden, sehr häufig aber als milchige Trübung, die in Äther aufgenommen wird; in wenigen Fällen erfolgt keine Ausscheidung (Aminophenole).

Bei Enolverbindungen und Säureimmitterivaten können Spaltungen eintreten, wenn die alkalische Lösung längere Zeit stehenbleibt.

In der Hauptanalyse schüttelt man die ätherische Lösung mit etwa 50—100 ccm 2n-Natronlauge aus², schüttelt sie dann mehrmals mit etwa 3—5 ccm Lauge und prüft durch Ansäuern, ob die Extraktion beendet ist. Die alkalischen Lösungen werden, evtl. nach dem Abfiltrieren von ausgeschiedenen Natriumsalzen, durch Schütteln mit wenig Äther (etwa 10 ccm) gereinigt und wie oben aufgearbeitet. Auch nach dem Abfiltrieren fester Phenole wird die Mutterlauge ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat abdestilliert.

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

Phenole und Naphthole werden fast in allen Fällen nach dem

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

² Das Ausschütteln mit Lauge muß so vorsichtig vorgenommen werden, daß Emulsionsbildung vermieden wird.

SCHOTTEN-BAUMANNschen Verfahren¹ charakterisiert: man schüttelt ihre alkalische Lösung mit Benzoylchlorid, wobei sich das Benzoat als neutrales Produkt ausscheidet. Wenn dieses nicht oder nur schlecht krystallisiert, kann man p-Nitrobenzoylchlorid², 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Benzolsulfochlorid oder p-Toluolsulfochlorid³ verwenden. Acetate, die durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure hergestellt werden, eignen sich weniger zur Charakterisierung von Phenolen, da sie vielfach flüssig sind; sie lassen sich dagegen evtl. bei den Naphtholen gebrauchen⁴. Geeignet zur Identifizierung von Phenolen sind die Phenyl- und α -Naphthylurethane, außerdem in vielen Fällen die Bromadditionsprodukte. 2,4-Dinitrochlorbenzol bildet in wässrig-alkoholischem Alkali mit Phenolen gut krystallisierte Äther⁵.

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; Phenolaldehyde geben Phenylhydrazone, β -Dicarbonylverbindungen (Acetessigester und sonstige β -Ketocarbonsäureester und β -Diketone) gut krystallisierte Pyrazolon- bzw. Pyrazolderivate. Acetessigester ist weiter durch das Semicarbazon zu charakterisieren; kennzeichnend sind auch unlösliche Kupfersalze (mit Kupferacetat zu erhalten). Man beachte die Keton- bzw. Säurespaltung von Acetessigester und Acetessigesterderivaten, die durch Untersuchung der Spaltstücke zur 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. Sie werden mit 20proz. wässriger Kalilauge unter Luftausschluß verseift; Bestimmung des Alkohols durch Abdestillieren, der Säure durch Ansäuern der alkalischen Lösung und evtl. Extraktion mit Äther.

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

² Vgl. E. HÄNGGI: Helvet. chim. Acta **4**, 23 (1921): Schmelzpunkte von p-Nitrobenzoaten der Kresole.

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

⁴ Über die Schmelzpunkte von Phenolderivaten vgl. die Schmelzpunktstabellen von KEMPF-KÜTTER, S. 594.

⁵ MEYER, H.: Analyse, 6. Aufl., S. 458. — BOST u. NICHOLSON: J. amer. chem. Soc. **57**, 2368 (1935).

β_2) Durch Alkalien nicht verseifbar. Phenole, Naphthole, Oxyanthrachinone, die durch den Schmelzpunkt der Benzoyl- und Nitrobenzoylderivate und durch Überführung in Urethane, Nitroderivate oder Bromsubstitutionsprodukte charakterisiert werden können. Bei sauren Methyläthern von mehrwertigen Phenolen (Kreosol, Guajacol) Bestimmung des Methoxyls nach ZEISEL. Das Methyljodid wird durch Auffangen in Dimethylanilin als Trimethylphenylammoniumjodid identifiziert (vgl. S. 108). Naphthole geben gut kristallisierte Pikrate.

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

b) Enthält weiter Stickstoff.

α) *Nitrophenole*, speziell die schwachsauren, z. B. m-Nitrophenol (p-Derivate, hauptsächlich aber die o-Verbindungen, sind so stark sauer, daß sie leicht mit Sodalösung extrahiert werden können¹; s. Gruppe S.F.I A).

β) *Einfache Oxyazoverbindungen*. Man beachte Farbe und Farbänderung bei Zusatz von Alkalien. Konstitutionsaufklärung durch Spaltung mit Zinn und Salzsäure oder Natriumhyposulfit² zu aromatischen Aminen und Aminophenolen; erstere lassen sich häufig aus alkalischer Lösung durch Wasserdampfdestillation abtrennen und so bestimmen. Die Aminophenole werden, ohne isoliert zu werden, in Benzoylderivate übergeführt (vgl. S. 123 f., 3).

γ) *Säureanilinderivate mit schwachsaurer Amidgruppe*. Diese zerfallen beim Kochen mit Alkalien in die Komponenten³. Die primäre Base wird mit Äther aufgenommen (S. 94 ff.). Die Säure, meist eine Fettsäure, wird durch Ansäuern in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert (vgl. S. 71).

c) Enthält weiter Halogen.

Einfache Halogenphenole¹ (Polyhalogenphenole finden sich in der Gruppe S.F.I A). Prüfung auf die Art des Halogens, Überführung in feste Derivate mit Benzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlorid usw.

¹ Bei Nitrophenolen, ebenso bei Chlorphenolen, hängt es von der Menge und der Konzentration der Alkalien ab, 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 komplizierte Phenolderivate.

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

³ Vgl. KLEEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 336 (1886).

d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff.

a) *Sulfamidderivate, Sulfanilidderivate*, die durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° im Bombenrohr oder mit 80proz. H₂SO₄ auf 135—150° 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. 72 f.). Die Charakterisierung der Sulfosäure ist dagegen schwierig (vgl. S.F.III, S. 127 f.).

β) *Thiosäureamide und -anilide*: Farbe.

2. Beim Ansäuern erfolgt keine Ausscheidung.

Aminophenole und evtl. mehrwertige Phenole (Hydrochinon)¹.

Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch dunkel; es ist deshalb sofort anzusäuern. Die mehrwertigen Phenole werden ausgeäthert 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 erschwert, daß sie sich in Gruppe I, II, evtl. auch in Gruppe IV vorfinden können. Häufig liegen ihre Salze vor, die in Gruppe III zur Untersuchung gelangen. Substituierte Aminophenole, wie das Dimethylaminophenol, sind in Äther leicht, in Wasser schwer löslich, gehören also in die Gruppe S.F.I. Das Benzoyl- bzw. p-Nitrobenzoylderivat des letzteren ist in Säure löslich, weil es basische Eigenschaften besitzt.

Trennungen in der Gruppe B².

1. Trennungen von Gemischen müssen hier häufig auf rein physikalischem Wege (fraktionierte Destillation, Krystallisation, Löslichkeitsunterschiede in Wasser, Petroläther usw.) ausgeführt werden. So lassen sich ein- und mehrwertige Phenole häufig mit Petroläther trennen, worin letztere unlöslich sind. Man benütze weiter die verschiedene Löslichkeit der Erdalkalisalze von ein- und mehrwertigen Phenolen. Chemische Reaktionen können zur Trennung von Phenolaldehyden, Phenolcarbonsäureestern, Enolverbindungen und einfachen Phenolen benützt werden, z. B. die

¹ Diese sind zum Teil mit Soda extrahierbar (S. F. I A); sie gehören eigentlich zur Gruppe S. F. II.

² Ein Trennungsgang in Form einer Tabelle wird hier nicht gegeben.

Herstellung von Phenylhydrazonen oder Semicarbazonen und Trennung dieser in Alkohol und Äther schwer löslichen Produkte von den leicht löslichen Phenolen.

2. Phenolaldehyde lassen sich durch Schütteln mit Natriumbisulfidlösung von Phenolen abtrennen; aus der Bisulfidlösung kann dann durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure der Aldehyd in Freiheit gesetzt werden.

3. Phenolcarbonsäureester werden verseift (evtl. unter Luftausschluß) und so in Säuren verwandelt. Diese lassen sich von den einfachen Phenolen wie starke Säuren von Phenolen (S. F. I A von B) durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung trennen.

4. Kresole lassen sich von Phenol dadurch trennen, daß man mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung veräthert und dann mit sodaalkalischer Permanganatlösung oxydiert. Die entstehenden Methoxybenzoesäuren können vom Anisol leicht getrennt werden.

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

Gruppe C. Basen.

Die nach dem Abtrennen der Säuren und Phenole verbleibende ätherische Lösung wird mit etwas Wasser gewaschen. In der *Voranalyse* 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, weil diese Chlorhydrate zum Teil sehr schwer löslich sind, und weil durch die starke Verdünnung partielle Hydrolyse der Salze von schwachen Basen eintreten kann, so daß sich diese zum Teil wieder in Äther lösen. Das salzsaure Filtrat wird mit einem Überschuß von doppeltnormaler Natronlauge alkalisch gemacht. Die Base scheidet sich dabei als milchige Trübung oder in festem Zustand aus und wird 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.

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

Die ursprüngliche ätherische Lösung wird wiederholt mit 2 bis 3 ccm doppelnormaler Salzsäure geschüttelt und die saure Lösung jedesmal auf Basen geprüft. Um die schwachbasischen Amine vollständig zu extrahieren, muß man meist mehrmals ausschütteln. Man kann dazu auch etwas stärkere, dreifach normale (etwa 10proz.) Salzsäure verwenden. Die Grenze zwischen diesen und den nicht extrahierbaren Aminen, deren Salze völlig hydrolysiert sind, ist nicht scharf (gerade so wie die zwischen Phenolen und Säuren). Durch noch stärkere, etwa 18proz. Säure werden eine 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. Salzsäure¹, ob solche ganz schwachbasischen Stoffe vorhanden sind; man beachte dabei, daß sich darin Äther unter Erwärmen sehr reichlich löst und deshalb auch Neutralstoffe der Gruppe S.F.I.D in die salzsaure Lösung gelangen, weiter, daß natürlich Zersetzungen indifferenten Bestandteile eintreten können.

In der *Hauptanalyse* schüttelt man die ätherische Lösung gründlich mit etwa 50 ccm 2 n-Salzsäure durch. Ein ausgeschiedenes schwer lösliches Salz filtriert man auf einer Nutsche ab und wäscht gut mit verdünnter Salzsäure und Äther nach. Die ätherische Lösung wird nochmals, je nach dem Ergebnis der Vorprüfung, einige Male mit etwa 5—10 ccm zwei- oder dreinormaler Salzsäure extrahiert. Die vereinigten salzsauren Lösungen werden zur Reinigung mit wenig Äther geschüttelt. Dann werden nach Zusatz von 2 n-Natronlauge die freien Basen in Äther aufgenommen. Die unlöslichen Chlorhydrate werden gleichfalls unter Erwärmen mit Natronlauge zersetzt und die freien Basen, auch wenn sie fest sind, in Äther gelöst, um zu sehen, ob die Salze völlig zerlegt sind.

Die ätherische Lösung der Basen wird mit etwas Ätzkali oder Pottasche getrocknet, und nach dem Abdestillieren des Äthers werden die Basen durch Vakuumdestillation oder Krystallisation gereinigt. Als Lösungsmittel dienen hier Petroläther (aus dem sich tieferschmelzende 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 Hergestellt durch Vermischen von 1 Vol. konz. Salzsäure mit 1 Vol. Wasser.

1. Starkbasische Amine, in Wasser schwer löslich.

Die wässrige Lösung der Basen reagiert alkalisch (Prüfung mit Phenolphthalein), die der Chlorhydrate neutral; höhere aliphatische, aliphatisch-aromatische und alicyclische Amine; Charakterisierung durch das Verhalten gegen salpetrige Säure. Aliphatisch-aromatische Basen sind infolge ihrer Löslichkeit in Wasser auch in Gruppe S. F. 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 etwa $\frac{1}{4}$ ccm desamins mit etwas Wasser und 2—3 Tropfen Salzsäure, so reagiert die Flüssigkeit schon sauer (Prüfung mit Lackmuspapier).

Unterscheidung der aromatischen Amine mit salpetriger Säure.

Man löst etwa $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ g des festen oder flüssigenamins in $2\frac{1}{2}$ —3 ccm 2 n-Salzsäure; ist das Chlorhydrat in der Kälte schwer 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. Das Chlorhydrat wird nach Einwerfen von wenig Eis mit etwa 2 ccm einer 1 n-Lösung von Natriumnitrit langsam versetzt.

a) Primäre aromatische Amine.

Die Lösung bleibt bei Zusatz von Nitrit klar² und trübt sich bei vorsichtigem Zusatz eines Überschusses von verdünnter Natronlauge unter Eiskühlung nicht³. 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 Isonitrilreaktion erkennen, die aber bei schwerflüchtigen Basen nicht sehr deutlich ist. Ferner geben sie mit

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

² m-Phenylendiamine, die in Wasser löslich sind (Gruppe S. F. II), geben sofort Farbstoffe; o-Diamine innere Kondensationsprodukte (Azimide).

³ Natürlich nur dann, wenn genügend Nitrit (Prüfung mit Jodkalistärkepapier) und genügend Salzsäure zugegeben wurde; andernfalls scheiden sich nicht diazotierte Basen bzw. Diazoaminverbindungen aus.

Bindon¹ in Eisessig eine blaue (bei sehr geringer Konzentration eine grüne) Färbung².

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

α₁) Anilin und Homologe, Naphthylamine, p-Phenylendiamin³, Benzidin, Aminophenoläther, Aminocarbonsäureester, endlich Aminoazoverbindungen (meist schwer löslich, Gruppe S.F.IV).

Diese zum Teil flüssigen Produkte werden durch Überführung in feste, gut krystallisierte Acetyl- und Benzoylderivate identifiziert. Die Acetyl- und Benzoylderivate werden durch Zusatz der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, evtl. unter Erwärmen auf dem Wasserbad bei Gegenwart von einem Tropfen konz. Schwefelsäure und danach durch 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 unverändertes Benzoylchlorid und mit starker Salzsäure die nicht umgesetzte Base. Endlich werden feste Derivate durch Schütteln mit p-Toluolsulfochlorid bzw. p-Nitrobenzolsulfochlorid⁴ gewonnen. Bei schwer reagierenden Aminen erhitzt man wie oben die Komponenten. Die Sulfamidderivate primärer Amine sind in Natronlauge löslich⁵ und werden durch Ansäuern ausgefällt. Diese Produkte werden aus heißem Wasser, schwer lösliche aus Alkohol, sehr schwer lösliche aus Eisessig umkrystallisiert⁶. Zur Identifizierung von primären Aminen sind ferner Phenylharnstoff- bzw. Phenylthioharnstoffderivate geeignet, die durch Umsetzung mit Phenylisocyanat bzw. Phenylsenfölen erhalten werden^{7, 8}. Auch die Umsetzung der Amine mit p-Nitrobenzylhalogenid liefert brauchbare Derivate⁹.

¹ Vgl. G. WANAG: Ztschr. f. analyt. Chem. **113**, 21 (1938); **123**, 292 (1942).

² Mit aliphatischen primären und mit alicyclischen Aminen tritt eine violette Färbung auf. Primäre aliphatische und aromatische Di- und Polyamine zeigen mit Bindon die gleiche Reaktion wie die Monoamine.

³ m-Phenylendiamine, die in Wasser löslich sind (Gruppe S.F. II), geben sofort Farbstoffe; o-Diamine innere Kondensationsprodukte (Azimide).

⁴ SCHREIBER u. SHRINER: J. amer. chem. Soc. **56**, 114 (1934).

⁵ Vgl. O. HINSBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2962 (1890) und ferner die Vorsichtsmaßregeln: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 906 (1905).

⁶ Vgl. die Schmelzpunkte von Aminderivaten in den KEMPF-KUTTERSchen Schmelzpunktstabellen, S. 600.

⁷ MEYER, H.: Analyse, S. 634f. — SHRINER u. FUSON: l. c. S. 117ff.

⁸ Vgl. ferner G. WANAG u. A. VEINBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1558, (1942) über Phthalimidderivate.

⁹ MEYER, H.: Analyse, S. 633. — LYONS, E.: Chem. Zbl. **1932** II, 3751.

α_2) *Nitroaniline*. Fest, charakteristische Farbe. Hier finden sich nur Mononitroprodukte, und zwar m- evtl. p-, nicht aber o-Derivate; diese sind wie die Polynitroaniline zu schwachbasisch¹. 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*: Halogenaniline². Bestimmung des Halogens, Identifizierung durch Überführen in feste Derivate wie oben.

b) Sekundäre aromatische Amine.

Die wässrig-salzsäure Lösung trübt sich bei Zusatz von Natriumnitrit; es scheidet sich das Nitrosamin als fester oder flüssiger neutraler Stoff aus, der in Äther löslich ist (vgl. Absatz d; ferner die Spaltung, S. 100). Es liegen in der Regel die Methyl-, Äthyl- evtl. Benzyl-derivate der obigen primären Amine vor; man achte ferner auf Tetrahydrochinolin. Zur Identifizierung der sekundären Amine, die größtenteils flüssig sind, kann man dieselben durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Acetyl-derivate überführen. Evtl. stellt man auch Benzoyl-derivate, p-Nitrobenzoyl-derivate, Phenylharnstoff- oder Phenylthioharnstoff-derivate dar. Endlich sind charakteristisch die Benzol- bzw. p-Toluolsulfamid-derivate, die als neutrale Verbindungen zum Unterschied von den entsprechenden Derivaten der primären Basen in Natronlauge unlöslich sind. Es können auch Pikrate³ als kristallisierte Derivate hergestellt werden.

c) Tertiäre aromatische und cyclische Amine.

Bei Zusatz der Nitritlösung zur Lösung der Chlorhydrate tertiärer aromatischer Amine kann ein Niederschlag eintreten; z. B. ist das Chlorhydrat von p-Nitrosodimethylanilin schwer löslich, dagegen ist das von p-Nitrosodiäthylanilin löslich. Diese Chlorhydrate der p-Nitrosoderivate sind aber als Salze zum Unterschied von den indifferenten Nitrosaminen der sekundären Amine in

¹ 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 (1898).

² Die Substitution durch Halogen schwächt den basischen Charakter der Aminogruppe, am meisten auch wieder in o-Stellung, so daß 2,6-Dichloranilin mit verdünnter Salzsäure keine Salze mehr bildet.

³ Vorsicht bei Schmelzpunktsbestimmungen der Pikrate von Aminen, da diese explodieren können!

Äther unlöslich; ferner schlägt bei Zusatz von Natronlauge die Farbe unter Bildung von freien Nitrosoverbindungen in ein charakteristisches Grün um.

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; mit R-Salz tritt 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 dessen Substitutionsprodukte mit freier NH₂-Gruppe.

Die saure Lösung bzw. Suspension³ des Chlorhydrats trübt sich beim Zusatz von Nitrit unter Bildung von Nitrosophenylhydrazin bzw. 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, womit sich sofort gut krystallisierte Hydrazone bilden, während sich die sekundären Amine nur langsam umsetzen.

3. Amine, die in Wasser und in Äther leicht löslich sind. (Siehe Gruppe S.F.II, S. 121 f.)

Diese Produkte, die in die Gruppe S.F.II gehören, können sich zum Teil auch hier vorfinden und sind durch Extraktion der alkalischen Lösung mit Äther zu gewinnen; hierher gehören stark basische Amine, deren wässrige Lösungen alkalisch reagieren, z. B. Benzylamin und dessen Derivate, ferner Verbindungen mit schwächer-basischen Eigenschaften, z. B. die Phenylendiamine.

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

² Vgl. Fußnote ³ vorige Seite.

³ Die Chlorhydrate sind meist sehr wenig in Wasser löslich.

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

Trennungen in der Gruppe C¹.

1. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine lassen sich, wie oben geschildert, nebeneinander mit salpetriger Säure nachweisen; dagegen 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 Chlorhydrate² mit einer genügenden Menge Natriumnitrit (Prüfung mit Jodkalistärkepapier) und trennt dann 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 ausgeätherten wässrigen Lösung kann durch Verkochen die Diazoverbindung zersetzt und das primäre Amin durch Isolierung und Charakterisierung des entstandenen Phenols nachgewiesen werden; dabei treten aber leicht Nebenreaktionen ein. Zur Trennung eignen sich besser folgende Verfahren:

2. Liegt ein Gemisch von einem primären oder sekundären mit einem tertiären Amin, also nur zwei Amine vor, so kann dieses Gemisch durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid getrennt werden. Man erhitzt etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, gießt in verdünnte Salzsäure und äthert aus; so erhält man das primäre bzw. 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 bzw. sekundärenamins 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 Benzolsulfochlorid bzw. p-Toluolsulfochlorid. Man schüttelt die stark alkalische⁴ (12proz. Kalilauge) Lösung oder Suspension der Basen mit dem Sulfochlorid und zerstört einen geringen Überschuß des Säurechlorids durch längeres Schütteln. Man äthert aus oder filtriert und gewinnt so die

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

² Wenn aus den primären Aminen Phenole gewonnen werden sollen, sind die Sulfate besser geeignet.

³ Über die Arbeitsweise vgl. H. MEYER: Analyse, S. 630. — Ferner über die Anwendung vgl. HINSBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2962 (1890); **38**, 906 (1905).

⁴ Wird in zu verdünnter Lauge oder in saurem Medium gearbeitet, so geben primäre Amine leicht Disulfonamide, die neutral sind und deshalb sekundäre Amine vortäuschen. H. MEYER: Analyse, S. 631.

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, wenn es darin löslich ist, das neutrale Sulfamidderivat des sekundären Amins, das nach dem Abdampfen des Äthers in Krystallen erhalten wird und direkt zur Identifizierung geeignet ist.

In der ausgeätherten alkalischen Lösung findet sich schließlich das Sulfamidderivat des primären Amins, das schwach saure Eigenschaften besitzt; es wird durch Ansäuern ausgeschieden und durch Schmelzpunkt und Mischprobe (wie das Sulfamidderivat des sekundären Amins) identifiziert.

Eine Reindarstellung der Amine durch eine nachträgliche Spaltung der Sulfamidderivate ist nicht notwendig, wenn Schmelzpunkt und Mischprobe die Identifizierung ermöglichen. Sonst erhitzt man im Bombenrohr etwa 6 Stunden mit etwa 5—10 Teilen konz. Salzsäure auf 150—160⁰ oder noch besser mit 80 proz. Schwefelsäure², macht den Rohrinhalt alkalisch und gewinnt durch Ausäthern die primäre bzw. sekundäre Base zurück, die dann durch Überführung in andere Derivate charakterisiert werden muß³.

4. Liegen mehrere primäre bzw. sekundäre oder tertiäre Amine nebeneinander vor, so ist die Trennung natürlich sehr viel schwieriger; in manchen Fällen wird ein solches Gemisch nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten nachzuweisen sein. Man beobachte dazu vor allem, ob die Derivate einen scharfen Schmelzpunkt haben; man untersuche ferner mikroskopisch die Einheitlichkeit der Krystalle. Zur Trennung müssen in sehr vielen Fällen physikalische Methoden (Destillation, Krystallisation) herangezogen werden. In manchen Fällen eignen sich auch 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 können sie durch fraktioniertes Ausfällen aus den Salzen getrennt werden. Aliphatische und aromatische Amine lassen sich durch Sättigen der wässrigen Emulsion mit Kohlensäure voneinander trennen. Durch Ausschütteln mit Äther erhält man die aroma-

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

² WITT und UERMENYI: Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 297 (1913).

³ Nitrobenzolsulfanilide sind leichter spaltbar als nichtnitrosubstituierte Arylsulfanilide; vgl. SCHREIBER u. SHRINER: J. amer. chem. Soc. 56, 114 (1934).

tischen Amine, während die aliphatischen als Carbonate im Wasser gelöst bleiben.

6. Gemische verschiedener primärer aromatischer Amine, wie Anilin und die Toluidine, lassen sich durch Acetylierung der Aminogruppe und nachfolgende Oxydation der CH_3 -Gruppen trennen.

7. Die verschiedene Löslichkeit der Salze eignet sich zur Trennung von Aminen meistens schlecht. Zwar sind die Salze der sekundären und tertiären Amine meist viel leichter löslich als die der primären Amine; die Trennung ist aber unvollkommen und gelingt nur mit größeren Mengen. Dagegen kommt die Abscheidung der tertiären Amine als schwer lösliche ferrocyanwasserstoffsaurer Salze in Frage¹.

Gruppe D. Neutrale organische Substanzen und sehr schwache Basen.

Nach dem Abtrennen der Säuren, Phenole und Basen verbleiben im Äther neutrale Stoffe bzw. sehr schwach basische Amine. Nach dem Auswaschen mit wenig Wasser wird die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther 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 geprüft, welche Elemente anwesend sind. 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 (Tabelle 5, S. 148/149).

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff evtl. Sauerstoff.

Sauerstoff kann man in organischen Substanzen nicht wie andere Elemente direkt nachweisen, sondern nur durch Charakterisierung der chemischen Eigenschaften des Stoffes oder endlich durch Elementaranalyse. In manchen Fällen läßt er sich 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 Natriumbisulfit unter Bildung wasserlöslicher, in konz. Bisulfitlösung schwer löslicher Salze.

¹ Vgl. E. FISCHER: Liebigs Ann. **190**, 184 (1878).

Zur Identifizierung dienen 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 reinen Phenylhydrazins und 50proz. Essigsäure, fällt danach das Phenylhydrazon durch Zusatz der dreifachen Menge Wasser aus (vgl. Abs. 2, S. 104) und krystallisiert aus Alkohol, evtl. unter Zusatz von Wasser, um. An Stelle der Phenylhydrazone werden wegen der besseren Krystallisationsfähigkeit p-Nitrophenylhydrazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone² zur Identifizierung bevorzugt.

Das Semicarbazon scheidet sich meist direkt aus, wenn man den Aldehyd mit einer Lösung von 1 Teil Semicarbazidchlorhydrat und 1 Teil Natriumacetat in 3 Teilen Wasser, evtl. unter Zusatz von etwas acetonfreiem Methylalkohol, schüttelt. Umkrystallisation aus wässrigem Alkohol oder aus Methanol.

Neben den einfachen Semicarbazonen dienen auch die Thiosemicarbazone³ und die Oxime (vgl. S. 117) zur Identifizierung, ferner die Kondensationsprodukte mit Dimethyldihydroresorcin (Dimedon)⁴.

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

Chinone werden durch Alkalien meist rasch unter Dunkelfärbung zersetzt; deshalb ist eine Trennung von Phenolen nach dem Analysengang nicht möglich. Auch tritt mit Phenolen Chinhydrinbildung ein. Die Chinone gehören also zur Gruppe S.F.V.

2. Reagiert nicht oder nur langsam mit Phenylhydrazin.

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

α) *Ketone*. Diese reagieren langsam mit Phenylhydrazin. Zur Orientierung prüfe man auch das Verhalten gegen ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, was 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.

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

² MEYER, H.: Analyse, S. 526ff. — SHRINER u. FUSON: l. c. S. 107ff.

³ MEYER, H.: Analyse, S. 546. Die Thiosemicarbazone geben schwer lösliche Schwermetallsalze, die sich zur Charakterisierung besonders eignen.

⁴ VORLÄNDER: Angew. Chem. 42, 46 (1929).

α_1) Die *aromatischen Ketone* liefern in der Regel bei mehrstündigem Erwärmen oder bei mehrtägigem Stehen mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, wie unter 1 angegeben, gut kristallisierte 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, vom 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 und 1,2 Teilen Natriumacetat in 3—4 Teilen Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbad. Nach Abkühlen und Wasserzusatz scheidet sich das Semicarbazon kristallinisch ab.

Die Charakterisierung mit Hilfe der Oxime ist weniger 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. 117).

α_2) *Aliphatisch-aromatische Ketone* sind als Phenylhydrazone, noch günstiger als Semicarbazone, zu charakterisieren. Die Kondensation der reaktionsfähigen Methylengruppe mit aromatischen Aldehyden führt zu gut kristallisierten Produkten (z. B. Benzalacetophenon).

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 reaktionsträge (z. B. bei Campher, vor allem bei Fenchon) wegen der „sterischen Hinderung“². Zum Nachweis der $-\text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{O}$ -Gruppe dienen insbesondere Benzalverbindungen.

α_4) *Diketone*. α -Diketone³. Man beachte die Farbe, ferner die Kondensationsreaktionen mit *o*-Phenylendiaminen; die recht reaktionsfähigen CO-Gruppen sind durch Überführung in Hydrazone bzw. Phenylhydrazone zu charakterisieren; es können aber dabei

¹ Man beachte die Autoxydation der Phenylhydrazone.

² Der Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls ist sehr bedeutend; es ist aber fraglich, ob Atomgruppen allein durch ihre Raumerfüllung Reaktionen behindern; so ist z. B. Fenchon oximierbar, reagiert aber nur sehr schwer mit Semicarbazid. Vgl. W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., 1941. Leipzig: Akad. Verl.-Ges., II. Band, S. 429.

³ Reagieren zum Teil leicht mit Phenylhydrazin.

leicht Gemische von Mono- und Biderivaten (Osazone¹) entstehen. β -Diketone haben schwachsaure Natur und finden sich in Gruppe B; sie geben eine Reaktion mit methylalkoholischer Eisenchloridlösung. γ -Diketone bilden mit NH_3 Pyrrolderivate.

α_5) *Ungesättigte Ketone, speziell α - β -ungesättigte Ketone*; letztere zeigen häufig anormales Verhalten gegenüber Ketonreagenzien². Zum Nachweis können die Färbungen mit konz. Schwefelsäure dienen (Halochromie).

β) **Ester oder Lactone.** Diese werden durch Kochen mit 25proz. Kalilauge oder mit 8—10proz. methylalkoholischer Natronlauge verseift. Die 8—10proz. methylalkoholische Natronlauge wird am einfachsten durch Eintragen von Natrium in Methylalkohol unter nachträglichem Zusatz von etwa 5% Wasser hergestellt. Zur Voranalyse kocht man das zu prüfende Produkt etwa 1 Stunde mit ungefähr 5—10 Teilen methylalkoholischer Natronlauge und prüft, ob bei Zusatz von Wasser klare Lösung eintritt (leicht verseifbare Ester von niederen Alkoholen). Liegt ein Ester eines in Wasser schwer löslichen Alkohols vor, dann entsteht keine klare Lösung, sondern bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Alkohol aus, der oft nur schwer (evtl. am Geruch) von dem Ester — bzw. den indifferenten Bestandteilen — unterschieden werden kann. In derartigen Fällen kann nur die genaue Untersuchung entscheiden, ob ein Ester vorliegt. Es sind folgende Möglichkeiten zu beachten:

β_1) *Ester von in Wasser schwer löslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen.* Man verseift mit der 5—6fachen Menge etwa 25proz. Kalilauge unter Erhitzen am Rückflußkühler (Siedeperlen, 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 oder 3,5-Dinitrobenzoylchlorid nach S. 73 f. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wird die Säure ausgefällt und abfiltriert oder in Äther aufgenommen; wenn sie in Äther löslich ist, wird sie nach Gruppe S.F.I A (in wenigen Fällen auch L.F.I A), wenn sie unlöslich ist nach Gruppe S.F.IV untersucht.

β_2) *Ester von in Wasser und in Äther leicht löslichen Säuren mit flüchtigen Alkoholen.* Es wird mit Kalilauge verseift, und die Alkohole werden 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, in wenigen Fällen auch L.F.II A).

¹ Osazone bilden sich auch aus Ketolen mit Phenylhydrazin (Benzoin).

² C. HARRIES: Liebigs Ann. 330, 185 (1904).

β_3) Ester von in Wasser leicht, in Äther schwer löslichen 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 mit Äther (im Apparat von KUTSCHER-STEUDEL) zu gewinnen oder nach genauem Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure sie als Calcium-, bzw. Barium- oder Bleisalz auszufällen (letzteres vermischt mit Bleichlorid).

Zur Gewinnung der freien Säuren verfähre man nach S. 130 ff.

β_4) Ester von Säuren mit schwerflüchtigen, in Wasser nicht löslichen, in Äther löslichen Alkoholen. 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. 107 untersucht. Die alkalische Lösung säuert man nach dem Vertreiben des Methylalkohols 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. 71 f. charakterisiert werden. In diese Gruppe gehören auch die Wachse.

β_5) Ester von Säuren mit Alkoholen, die in Wasser leicht, in Äther schwer löslich sind, z. B. Glycerinacetate, ferner Fette. Beim Verseifen mit methylalkoholischer Natronlauge und Zusatz von Wasser tritt in der Regel völlige Lösung oder evtl. Ausscheidung von Seifen ein. Die Gewinnung der Säure kann nach β_1 oder β_2 erfolgen, wenn sie den Gruppen I, II oder IV angehört¹. Es können auch hier wasserlösliche, leichtflüchtige Säuren vorhanden sein (z. B. Essigsäure); diese sind (s. S. 71 f.) durch Extraktion mit Äther zu gewinnen. Die Identifizierung des in Wasser löslichen Alkohols der Gruppe S. F. III ist dagegen schwierig. Sie gelingt nach Entfernung der organischen Säure und Wegkochen des Methylalkohols durch Überführung in ein unlösliches Benzoat. (Schütteln mit Benzoylchlorid und einem großen Überschuß von Natronlauge, vgl. S. 128.)

Zur Gewinnung des Alkohols wird hier der Ester zweckmäßigerweise 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, schwerflüchtige Alkohol durch Überführung in das Benzoat charakterisiert.

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

β_6) *Ester von Säuren mit Phenolen*. Nach dem Verseifen mit methylalkoholischer Natronlauge tritt bei Zusatz von Wasser klare Lösung ein (Unterschied von β_4). Verseift man mit 25proz. Kalilauge, so ist kein Alkohol abdestillierbar (Unterschied von Gruppe $\beta_1, \beta_2, \beta_3$). Durch Ansäuern werden die Säuren und Phenole, bzw. Naphthole und mehrwertige Phenole in Freiheit gesetzt. Man 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 der Säuren wird nach S. 71 f. aufgearbeitet.

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

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

β_8) *Säureanhydride*¹. Manche Säureanhydride sind so beständig, daß sie beim vorsichtigen Schütteln mit Sodalösung oder Natronlauge nur teilweise aufgespalten werden, sich also auch hier in dieser Gruppe vorfinden. Beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge werden sie in die Salze der Säuren verwandelt, 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 bzw. an der Salzsäureentwicklung mit Phosphorpentachlorid² erkennen. Sicherer und allgemein anwendbar ist die Überführung in die sauren Phthalester (S. 115). Zur Charakterisierung können Nitrobenzoylderivate bzw. Urethane mit α -Naphthyl- oder Phenylisocyanat (vgl. ferner S. 64 f. u. S. 68, Anm. 3) hergestellt werden. Eine Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen ist durch Oxydation mit Natriumbichromat

¹ Die meisten Säureanhydride gehören in die Gruppe S. F. V, da sie im Analysengang verändert werden.

² Phosphorpentachlorid wirkt beim Erhitzen auf Phenoläther chlorierend ein. Vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 28, R. 612 (1895).

in Eisessiglösung möglich. Zur Charakterisierung der ungesättigten Alkohole wird Brom in Schwefelkohlenstoff¹ zugesetzt.

δ) **Äther.** Höhermolekulare aliphatische Äther, hauptsächlich Äther von Phenolen und Naphtholen.

Zur Identifizierung der letzteren dient die Aufspaltung durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure im ZEISELSchen Apparat². In die Vorlage gibt man wenig Dimethylanilin; Methyljodid, langsamer Äthyljodid, setzen sich unter Bildung der quaternären Ammoniumsalze um³, die sich bei Zusatz von Äther ausscheiden: Schmelzpunkt; evtl. quantitative Bestimmung des Methoxyls bzw. Äthoxyls nach ZEISEL⁴.

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 oder S. F. II B bearbeitet und 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, nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode benzoiliert und so identifiziert.

Ferner können hier Allyläther, die sich mit Alkalien zu Propenylderivaten, beim Erhitzen zu Allylphenolen⁵ umlagern, vorhanden sein. Vorsicht bei der Prüfung auf Doppelbindungen mit Bromlösung, da auch Phenoläther mit gesättigten Seitenketten mit Brom reagieren.

ε) **Kohlenwasserstoffe.** ε₁) *Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe*, vor allem der Terpenreihe, reagieren mit Kaliumpermanganat (evtl. in acetonischer Lösung) unter Zusatz von etwas Soda zur wässrigen Lösung; sie 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 dazu etwa 1—2 g des reinen Kohlenwasserstoffs in etwa 10—20 ccm reinem Schwefelkohlenstoff und titriere unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 65), bis die Farbe kurze Zeit bestehen bleibt⁶. Wegen der Überführung der Terpenkohlenwasserstoffe in kristallisierte Derivate

¹ Vgl. Anm. 5, S. 65.

² Diphenyläther wird nicht angegriffen.

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

⁴ Vgl. H. MEYER: Analyse, S. 600.

⁵ CLAISEN u. EISLEB: Liebigs Ann. **401**, 21 (1913).

⁶ Über die quantitative Bestimmung der Doppelbindung durch Titration mit Brom vgl. H. MEYER: Analyse, S. 804.

(Limonen in das Tetrabromid bzw. Dipentendihydrobromid) siehe Literatur.

Man beachte, daß *Polyphenyläthylenderivate*, z. B. Stilben, oder Tetraphenyläthylen¹ mit Brom nur langsam oder gar nicht reagieren.

ϵ_2) *Flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe*. Höhere Homologe des Benzols (Cumol), Tetralin, α -Methylnaphthalin sind am Verhalten gegen konz. Salpetersäure oder rauchende Schwefelsäure als aromatische Verbindungen zu erkennen; sie sind in manchen Fällen als Pikrate zu charakterisieren. Die Zahl und Stellung der Seitenketten wird durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure und Untersuchung der entstandenen Benzolcarbonsäure bestimmt.

ϵ_3) *Feste aromatische Kohlenwasserstoffe*. Polyphenylmethanderivate und kondensierte Kohlenwasserstoffe lassen sich meist als Pikrate charakterisieren, weiter können in vielen Fällen durch Oxydation mit Natriumbichromat in essigsaurer Lösung Derivate hergestellt werden.

ϵ_4) *Feste und flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe ohne aromatischen Charakter*. Höhersiedende Paraffinkohlenwasserstoffe, Cycloparaffine, Dekalin sind nicht leicht zu charakterisieren, evtl. durch das spezifische Gewicht und durch die Refraktion.

b) Enthält noch Stickstoff.

1. Schwachbasische Verbindungen, die aber mit 2 n-Salzsäure keine Salze bilden. Diese lassen sich dadurch charakterisieren, daß mit konz. Salzsäure Salzbildung eintritt², in manchen Fällen unter Lösung, in anderen unter Ausscheidung eines schwer löslichen Chlorhydrates. Man leite in die getrocknete ätherische Lösung der Substanz Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, wobei sich das Chlorhydrat als Niederschlag ausscheidet. Bei Anwesenheit von o- oder p-Nitroanilin entfärbt sich dabei die ätherische Lösung³. Auch Säureanilide, wie z. B. Acetanilid, geben so in Äther unlösliche Salze.

Diese schwachbasischen Stoffe sind alle fest und sind durch Schmelzpunkt und Mischprobe zu identifizieren. Benzoylderivate können nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion bei solchen

¹ In Äther schwer löslich; Gruppe S. F. IV.

² Dabei tritt häufig teilweise Zersetzung ein, besonders bei Formanilid. Scheidet man die Chlorhydrate aus Lösungen der Anilide in Äther mit gasförmigem Chlorwasserstoff aus, so ist die Gefahr geringer.

³ Die Salze der Nitroaniline sind zum Unterschied von den freien Basen nur schwach farbig.

schwachbasischen Verbindungen nicht oder nur schwer gewonnen werden¹. Die primären Amine lassen sich diazotieren. Wegen der Hydrolyse der Ammoniumsalze muß in konz. salzsaurer oder Schwefelsaurer Lösung gearbeitet werden. Die so erhaltenen Diazolösungen (auch in saurer Lösung) mit R-Salz.

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

α) Aromatische Nitroaldehyde geben mit Phenylhydrazin kristallisierte Derivate², mit Anilin SCHIFFSche Basen. Hierher gehören auch Nitroketone, deren Carbonylgruppe schwerer nachzuweisen ist.

β) Aromatische Nitrosäureester. Nach Verseifen mit 20 bis 25proz. Kalilauge wird der Alkohol durch Abdestillieren, die Säure durch Ansäuern abgetrennt (vgl. S. 87).

γ) Nitroalkohole; Oxydation zu Säuren.

δ) Mono-Nitroverbindungen von Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern. Meist flüssig oder tiefschmelzend. Sie werden zur Charakterisierung entweder in Polynitroverbindungen übergeführt, oder besser mit Zinn und konz. Salzsäure zu primären Aminen reduziert (etwa 2 g der Nitroverbindung mit etwa 5 g Zinngranalien und 10—20 ccm konz. Salzsäure). Nach dem Zusatz von verdünnter, schließlich konz. Kalilauge unter Kühlung bis zur Lösung des Zinnsäureniederschlags äthert man die primäre Base aus, die dann in etwas Salzsäure aufgenommen wird. Mit Benzoylchlorid wird sie durch Überführung in ein Benzoylderivat charakterisiert.

ε) Polynitroverbindungen (Polynitraniline)³ sind in der Regel gut kristallisiert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe zu identifizieren.

3. Nitrile. Flüssig oder tiefschmelzend. Geruch! Zur Identifizierung verseift man sie durch Kochen mit 20proz. Schwefelsäure oder mit 10proz. methylalkoholischer Natronlauge. Im letzteren Fall entweicht Ammoniak. Der Alkohol wird abgedampft, die Säure 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

¹ Besser erhitzt man die Base mit Benzoylchlorid; vgl. S. 95.

² Nitroverbindungen, vor allem Polynitroverbindungen, reagieren mit Phenylhydrazin. Vgl. WALTER: Über die Reaktion bzw. Reduktion von Nitrokörpern mit Phenylhydrazin. J. prakt. Chem. **53**, 433 (1896).

³ Diese sind neutral, aber in Äther schwer löslich, gehören also in die Gruppe S. F. IV.

identifizieren; evtl. kann man die Nitrile zu primären (alkalisch reagierenden) Aminen reduzieren und diese dann identifizieren.

4. Azoverbindungen usw. Es kommen nur aromatische Derivate in Betracht, die fest sind und durch die Farbe auffallen (Azoxyverbindungen sind schwachfarbig), endlich aromatische Hydrazoverbindungen, die in reinem Zustand farblos sind¹. Alle diese Produkte können durch den Schmelzpunkt identifiziert werden. Sie lassen sich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Amine überführen. Man beachte die Benzidinumlagerung der Hydrazoverbindungen mit konz. Salzsäure.

5. Säureamide, Säureanilide und Derivate. Diese Verbindungen sind alle gut kristallisiert, oft in Äther und Wasser schwer löslich, so daß sie auch in der Gruppe S.F.IV vorhanden sein können. Manche Säureanilide haben schwachbasischen Charakter und bilden, wie Acetanilid, mit konz. Salzsäure Salze (vgl. S. 109). Viele Produkte sind durch den Schmelzpunkt zu identifizieren; doch sind gerade hier viele Kombinationen möglich, z. B. aliphatische oder aromatische Säuren, verbunden mit den verschiedensten Aminderivaten, so daß die Identifizierung durch den Schmelzpunkt allein oft schwer gelingt. Solche Produkte können durch längeres, 5- bis 10stündiges Kochen mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure gespalten werden. Bleibt das Produkt unverändert (Schmelzpunkt und Mischprobe), so wiederhole man die Spaltung durch Erhitzen im Bombenrohr auf 150°. Beim Aufarbeiten können folgende Fälle eintreten:

α) Das Reaktionsprodukt ist 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. 71 untersucht.

Zur Gewinnung der Base wird alkalisch gemacht; dabei kann sich dieselbe ausscheiden und wird in Äther aufgenommen (vgl. S. 94 ff.), oder sie bleibt gelöst und ist flüchtig. Prüfung der Dämpfe mit Curcumapapier, Charakterisierung der leichtflüchtigen Amine bzw. des Ammoniaks als Nitrobenzoylderivate oder p-Toluolsulfamidderivate (vgl. S. 72 f., 132). Die Sulfamidderivate erlauben wieder eine Unterscheidung von primären und sekundären Basen (vgl. S. F.I C, S. 96 f.).

β) Das Reaktionsprodukt ist nach Zusatz von Wasser zum Teil ungelöst; dann kann eine schwer lösliche Säure, das schwer lösliche Chlorhydrat einer Base oder ein Gemisch beider vorliegen. Man schüttelt mit Äther und prüft, falls eine Säure der

¹ Präparate, die längere Zeit an der Luft gestanden haben, sind mehr oder weniger zu Azoverbindungen autoxydiert.

Gruppe S.F.I A in den Äther 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 dann durch Ansäuern und evtl. Extrahieren die Säure¹.

6. Säurehydrazide (Phenylhydrazide usw.). Für die Analyse dieser Stoffe gilt das für die Amidderivate Gesagte. Nach dem Spalten der Hydrazide mit Salzsäure lassen sich Hydrazin bzw. Hydrazinderivate meist leicht charakterisieren. (Reduktion von FEHLINGScher Lösung.)

7. Cyclische Verbindungen. Indolderivate werden am Geruch erkannt.

c) Enthält weiter Halogen.

Prüfung auf Art und Bindungsweise des Halogens durch Kochen mit einer etwa 2 n-Lösung von methylalkoholischer Natronlauge (vgl. L.F.I, S. 67).

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 Halogennitroderivate oder Halogenpolynitroderivate verwandelt werden. Halogenderivate, die Seitenketten enthalten, z. B. Halogentoluole, lassen sich durch Kochen mit 5proz. sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung in Halogenbenzoesäuren überführen und so charakterisieren. Flüssige Produkte werden durch das spezifische Gewicht und durch die Refraktion identifiziert. Brom- oder Jodverbindungen können auch mit Magnesium in Äther zu magnesiumorganischen Verbindungen und anschließend mit Phenylisocyanat zu Aniliden von Arylcarbonsäuren umgesetzt werden (vgl. L.F.I D c, S. 67).

β) Halogensubstituierte aromatische Aldehyde, Säureester, Alkohole und Phenoläther. Die Bindungsart des Sauerstoffs muß hier wie oben bei den halogenfreien Verbindungen (S. 102 ff.) untersucht werden.

2. Halogen in der Seitenkette aromatischer Verbindungen substituiert. Schon durch den unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch² können diese Stoffe von den im Kern substituierten Halogenderivaten, die angenehm aromatisch riechen, unterschieden werden. Das Halogen ist abspaltbar. Beim Oxydieren dieser Verbindungen durch Kochen mit Kaliumpermanganatlösung er-

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

² In diese Gruppe gehören einige Tränengase.

hält man Benzoesäure bzw. deren Substitutionsprodukte, z. B. halogensubstituierte Benzoesäuren, wenn Halogen im Kern und in der Seitenkette vorhanden ist. Man untersuche ferner die Produkte, die beim Kochen mit konzentrierter Pottaschelösung entstehen; Unterschied von Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrithlorid.

3. Rein aliphatische Halogenverbindungen. Halogen ist durch Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge abspaltbar; Geruch. Beim Kochen mit Kaliumpermanganatlösung erhält man keine aliphatischen Säuren, sondern nur einfache Oxydationsprodukte. Hierher gehören 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 2 n-methylalkoholischer Natronlauge. Folgende Stoffklassen kommen in Betracht:

1. Halogennitroverbindungen. Man beachte, daß das Halogen auch in aromatischen Verbindungen durch Eintritt von Nitrogruppen, hauptsächlich in o- und p-Stellung, beweglich wird, so daß Polynitrohalogenverbindungen ein leicht abspaltbares Halogen besitzen. Es sind meist feste, schwachfarbige Substanzen, die durch den Schmelzpunkt zu charakterisieren sind. Bei aromatischen kernhalogenierten Mononitroverbindungen reduziert man die Nitrogruppe und stellt Amine her, die als Benzoylderivate charakterisiert werden¹.

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

3. Säureanilinderivate von halogensubstituierten Aminen oder Säuren. Sie sind gut krystallisiert, zumeist schwer löslich und deshalb in der Gruppe S.F.IV enthalten. Durch Erhitzen mit Säuren werden sie gespalten, vgl. S. 111.

¹ Bei aromatischen Nitroverbindungen, die in der Seitenkette halogensubstituiert sind, z. B. p-Nitrobenzylchlorid, liefert die Reduktion der Nitrogruppen leicht veränderliche Stoffe, die zur Identifizierung ungeeignet sind; die Oxydation der Seitenkette führt zu brauchbaren Nitrosäuren.

4. Amid- bzw. Anilidderivate aliphatischer halogensubstituierter Säuren. Halogen ist hier leicht abspaltbar. Die Produkte sind meist gut kristallisiert und haben einen charakteristischen Schmelzpunkt. Durch Verseifen ist der basische Bestandteil (vgl. Zerlegung der Säureamidderivate S. 111) leicht zu charakterisieren, schwerer die Säure.

e) Enthält weiter Schwefel.

1. Thioäther, Thioester. Sind meist flüchtig und am Geruch zu erkennen; mit konz. Salpetersäure erfolgt heftige Reaktion. Zur Charakterisierung von Thioäthern ist ihre Überführung in Sulfone, von Thioestern die Verseifung mit alkoholischem Kali geeignet.

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

3. Ester von aliphatischen und aromatischen Sulfosäuren¹. Dieselben sind leicht zu verseifen, so daß sie wie Dimethylsulfat neben Verbindungen der Gruppen S.F.I A, B und C nicht vorkommen können. Untersuchung durch Verseifen mit 20proz. Kalilauge, Bestimmung der flüchtigen Alkohole durch Abdestillieren, der nichtflüchtigen Alkohole durch Ausäthern; die Sulfosäure läßt sich durch Überführen in Sulfosäurechlorid und Sulfamidderivate identifizieren (vgl. S.F.III A, c, S. 127 f.).

f) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel.

1. Senföle. Flüssig oder tief schmelzend, Geruch! Zur Charakterisierung führt man sie in Thioharnstoffderivate über. (Sie können in einer Mischung nur bei Abwesenheit von primären und sekundären Aminen vorhanden sein.)

2. Sulfosäureamidderivate von sekundären Aminen. Sind vielfach in Äther schwer löslich, so daß sie in die Gruppe S.F.IV gehören. Sie sind gut kristallisiert. Um die Komponenten zu gewinnen, zersetzt man sie durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (vgl. S. 101 und 111).

Trennungen in der 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, S. 148/149. Bei der Benützung dieser Tabelle beachte man, daß nicht mit jedem Gemisch alle Operationen, die in der Tabelle verzeichnet

¹ Können auch in der Gruppe S. F. V untersucht werden, da sie leicht zersetzt werden.

sind, vorgenommen werden müssen. Ist das Gemisch z. B. stickstofffrei, so können schwache Basen, ebenso Nitroverbindungen, nicht vorliegen; Operationen, die zu ihrer Abtrennung dienen sollen, bleiben selbstverständlich weg.

Bei Flüssigkeiten dieser Gruppe wird man oft schwer erkennen können, ob eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch vorliegt, besonders 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. 53) oder führt sie in feste Derivate über und prüft diese auf Einheitlichkeit.

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 die ätherische Lösung des Gemisches mit einer konz. Natriumbisulfitlösung schüttelt. Die Bisulfitadditionsprodukte scheiden sich dabei meist fest aus und werden durch Abfiltrieren von der wässrigen und ätherischen Lösung getrennt und mit Äther gut ausgewaschen. Aus diesen Additionsprodukten können die Aldehyde und Ketone durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Sodalösung in Freiheit gesetzt und durch Aufnehmen in Äther isoliert werden.

Die ursprüngliche ätherische Lösung enthält die übrigen Neutralstoffe und wird weiter verarbeitet. Die wässrige Bisulfitlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert, um zu prüfen, ob neben den festen auch noch lösliche Bisulfitadditionsprodukte vorhanden sind.

2. Zur Abtrennung von *höheren primären und sekundären Alkoholen* von anderen neutralen Verbindungen wird das Gemisch 3—4 Stunden mit Phthalsäureanhydrid und evtl. ein wenig Cyankali als Katalysator am Steigrohr auf 130° erhitzt. Dann wird in Äther aufgenommen und mit 2 n-Sodalösung die entstandenen sauren Phthalsäureester von den Neutralstoffen getrennt.

Zur Gewinnung der Alkohole wird die alkalische Lösung der sauren Phthalsäureester erhitzt, die Ester dadurch verseift, die Alkohole in Äther aufgenommen und durch Derivate (z. B. als p-Nitrobenzoate¹) charakterisiert. Beim Erhitzen mit Phthal-

¹ Vgl. S. 65.

säureanhydrid können auch schwachbasische Amine¹ reagieren und zersetzliche Ester umgeestert werden.

3. *Schwachbasische Amine, Säureamide und Säureanilide* lassen sich von den übrigen neutralen Stoffen dadurch abtrennen, daß man in die getrocknete ätherische Lösung Chlorwasserstoff einleitet. Dabei scheiden sich die Chlorhydrate dieser schwachen Basen in fester Form aus; sie werden abfiltriert und mit trockenem Äther gewaschen. Diese Chlorhydrate werden durch Wasser hydrolysiert; sie spalten häufig schon an der Luft HCl ab und gehen in die Amine über. Die restliche ätherische Lösung wird dann weiter verarbeitet. Diese Trennungsmethode ist natürlich nur mit großer Vorsicht zu gebrauchen, da beigemengte Ester leicht verseift werden, hauptsächlich bei Zutritt von Feuchtigkeit.

4. Zum Abtrennen von *Estern* wird mit wässriger oder methylalkoholischer Alkalilauge verseift. Dabei werden auch Halogenderivate verändert, soweit das Halogen aliphatisch oder in der Seitenkette aromatischer Verbindungen gebunden ist; sie werden dabei in Alkohole, Ketone, Aldehyde oder Säuren verwandelt. Diese Verseifung der Ester mit Alkalilauge ist deshalb nur dann auszuführen, wenn durch die Vorprobe kein abspaltbares Halogen nachgewiesen wurde. Die Verseifung verläuft leichter in alkoholischer Lösung als in wässriger; in ersterem Fall kann aber 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 mit Wasser und nimmt die neutralen, unverseiften Teile in Äther auf. Die alkalische Lösung wird auf Säuren geprüft, wobei sich die auf S. 105 ff. 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 oder 3,5-Dinitrobenzoate charakterisiert (vgl. S. 65 u. 73 f.). Höher-siedende Alkohole, die sich unter den neutralen Teilen befinden, müssen mit Phthalsäureanhydrid abgetrennt werden (vgl. S. 115).

Beim Vorliegen von leicht spaltbaren Halogenderivaten verseift man durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, macht schwach alkalisch, nimmt die neutralen Anteile in

¹ Sind sehr schwachbasische primäre Amine (Trichloranilin, Nitroaniline) neben Alkoholen anwesend, so können diese bei der Abtrennung der Alkohole mit Phthalsäureanhydrid Phthalimidderivate geben; es ist in diesem Falle zweckmäßig, die Abtrennung der schwachbasischen Amine durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die getrocknete Ätherlösung als chlorwasserstoffsaure Salze vor der Abtrennung der Alkohole als saure Phthalsäureester vorzunehmen.

Äther auf und isoliert die entstandenen Säuren aus der alkalischen Lösung. In einer besonderen Probe muß durch Verseifen mit Alkalilauge auf flüchtige 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 Halogenverbindungen, ferner von Phenoläthern trennen. Ester werden hierbei verseift und müssen deshalb vorher entfernt werden.

Zur Aufarbeitung 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 verdünnter Salzsäure getrennt wird (vgl. Trennung von S.F.I.C und S.F.I.D).

6. Zur Abtrennung der *Ketone* von indifferenten Bestandteilen, z. B. von Phenoläthern und Kohlenwasserstoffen, kann man erstere in schwer lösliche Derivate, wie Phenylhydrazone, Semicarbazone, überführen, und dann die indifferenten Bestandteile in Äther bzw. Petroläther aufnehmen. Die Trennung ist meist nicht quantitativ. Besser stellt man ein Oxim des Ketons her, nimmt es mit den anderen Neutralbestandteilen in Äther auf, schüttelt das Oxim mit Natronlauge aus der ätherischen Lösung aus und trennt so Ketone von den Neutralbestandteilen ab.

Zur Darstellung der Oxime wird das Gemisch in alkoholischer Lösung mit $1\frac{1}{2}$ —2 Mol Hydroxylaminchlorhydrat und $4\frac{1}{2}$ —6 Mol Ätzkali versetzt. (Dazu schätzt man das Molekulargewicht des Ketons aus den physikalischen Eigenschaften ungefähr ab und nimmt an, daß das ganze Gemisch nur aus Keton bestände.) Nach mehrstündigem Erwärmen¹ auf dem Wasserbad wird der Alkohol verdampft und das Reaktionsprodukt nach Zusatz von Wasser angesäuert und ausgeäthert. Durch 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 die Oxime entweder fest aus oder werden in Äther aufgenommen. Statt die Oxime mit Natronlauge der ätherischen Lösung zu entziehen, kann man auch nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung einleiten, wobei die salzsäuren Salze der Oxime häufig quantitativ ausfallen.

¹ 3—10 Stunden.

Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure werden die Ketone regeneriert und durch Überführung in andere Derivate charakterisiert.

In vielen Fällen eignen sich für die Abtrennung der Ketone die wasserlöslichen Chloride der Pyridinium-acet-hydrazone und der Trimethylammonium-acet-hydrazone¹ (Girard-Reagenzien). Die Bildung dieser Derivate erfolgt leicht; doch müssen bei der Isolierung die Darstellungsbedingungen genau eingehalten werden, da die Produkte sonst wieder gespalten werden. Die Ammonium-acet-hydrazone können entweder als schwer lösliche Salze abgetrennt werden, oder sie werden in wässriger Lösung gespalten, und die so regenerierten Ketone mit Äther aufgenommen. Über die einfache Darstellung der Reagenzien und die Arbeitsbedingungen vgl. die Literatur¹.

7. Gemische von *Phenoläthern und Kohlenwasserstoffen* werden mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure behandelt, evtl. im Zeisel-Apparat, wobei man das Methyl- bzw. Äthyljodid auffängt. Der Inhalt des Zeisel-Kölbchens wird mit Natriumbisulfidlösung entfärbt. Das durch Spaltung entstandene Phenol und die Kohlenwasserstoffe werden in Äther aufgenommen. Durch Schütteln mit Natronlauge wird das Phenol von den anderen Neutralstoffen abgetrennt.

8. Gemische von *aromatischen Kohlenwasserstoffen*² und *aromatischen Halogenderivaten* können dadurch getrennt werden, daß man die Seitenketten der Kohlenwasserstoffe durch Kochen mit Permanganat- oder Chromsäurelösung oxydiert und die entstandenen Säuren abtrennt. Halogenderivate, die keine Seitenketten haben, bleiben dabei unverändert. Aromatische Brom- oder Jodderivate lassen sich von Kohlenwasserstoffen durch Überführung in magnesiumorganische Verbindungen und Umsetzung mit Phenylisocyanat zu Arylcarbonsäureaniliden abtrennen; hierbei entstehen Derivate, die auch zur Identifizierung geeignet sind (vgl. L. F. I D c, S. 67).

9. *Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe* bzw. *Arylhalogenide*. Die beiden letzteren können durch Sulfurierung und Eingießen in Wasser, worin die Sulfosäuren leicht löslich sind,

¹ Die beiden genannten Reagenzien werden durch Umsetzung von Pyridin bzw. Trimethylamin mit Chloressigsäureäthylester- und Überführung der Ester mit Hydrazin in die Hydrazide hergestellt. Die Formel

des Pyridiniumacethydrizid-chlorides ist $\langle \text{Pyridin-Ring} \rangle \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{matrix} \text{Cl}^-$.

A. GIRARD u. G. SANDULESCO: Helv. chim. Acta 19, 1095 (1936).

² Da die aromatischen Halogenderivate weit höher als Benzol siedend, kommen hier nur die höheren Homologen in Betracht.

abgetrennt werden. Die Sulfosäuregruppe ist durch überhitzten Wasserdampf wieder abspaltbar. Auch die Überführung in Sulfamide (vgl. S. 127 f.), ebenso die Alkalischmelze¹, die zu Phenolen führt, sind zur Identifizierung geeignet.

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 zu berücksichtigen. Es kommt viel eher vor, daß Substanzen von S.F.II in der ätherischen Lösung von S.F.I vorhanden sind. Hierauf ist an den entsprechenden Stellen der Gruppe S.F.I hingewiesen worden.

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

Sicherer wird man deshalb die wässrige Lösung in einem Extraktionsapparat² mit Äther einige Stunden extrahieren, den Äther mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen und vorsichtig auf dem Wasserbad abdestillieren.

Die gewonnene Substanz kann entweder fest oder flüssig sein. In manchen Fällen tritt, hauptsächlich wenn die Verbindungen nicht rein sind, nur langsam Krystallisation ein. Man lasse dann einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd stehen. Zum Umkrystallisieren kommen neben Wasser die meisten organischen Lösungsmittel in Betracht; in Alkohol sind die Substanzen dieser Gruppe meist sehr leicht löslich. Flüssigkeiten können häufig durch Destillation gereinigt werden; dabei

¹ Bei der Alkalischmelze darf nicht mit zu kleinen Mengen gearbeitet werden; auch ist auf die Einhaltung der Schmelztemperatur (Ölbad oder Metallbad) zu achten.

² Apparat nach KUTSCHER-STEUDEL mit Frittenplattenverteiler; bei kleinen Mengen ist der Apparat nach THIELEPAPE besonders geeignet. BERNHAUER, K.: Einführung in die Laboratoriumstechnik, 2. Aufl., S. 66. Berlin: Springer-Verlag 1942.

muß man in der Regel im Vakuum arbeiten, da die vorliegenden hydroxylhaltigen Verbindungen zersetzlicher sind als die Stoffe der Gruppe S.F.I. Man prüfe die Substanz auf Elemente und ihre wässrige Lösung auf saure oder alkalische Reaktion, ferner ihr Verhalten gegen Eisenchlorid.

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 Kaliumpermanganatlösung entstehen einfache aromatische Säuren; Charakterisierung durch das Anilid.

2. **Aliphatische Säuren.** *α) Ketocarbonsäuren* (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 krystallisierte Produkte ab.

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

γ) Fettsäuren (z. B. Buttersäure, Valeriansäure). Flüssig; Geruch! Gegen Kaliumpermanganat beständig. Darstellung von Säurechloriden mit Thionylchlorid und Überführung in Anilide usw. (S.74).

δ) Dicarbonsäuren (Malonsäuren, Glutarsäure). Malonsäure reagiert, hauptsächlich in der Wärme, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung leicht mit Kaliumpermanganat; Glutarsäure ist dagegen in der Kälte beständig. Substituierte Malonsäuren identifiziert man außer durch den Schmelzpunkt am einfachsten dadurch, daß man durch Destillation, wobei CO₂-Abspaltung erfolgt, die entsprechenden Essigsäuren herstellt; diese werden durch Kochen mit Thionylchlorid in Säurechloride übergeführt und als Anilide oder p-Toluidide charakterisiert.

ε) Oxysäuren (Glykolsäure). Gegen Kaliumpermanganat hauptsächlich beim Erwärmen unbeständig. Die Calciumsalze sind zum Unterschied von malonsauren Salzen löslich; Derivate: Phenylhydrazide.

II. Die wässrige Lösung zeigt Eisenchloridreaktion.

3. **Polyoxybenzolcarbonsäuren** (evtl. auch in Gruppe S.F.I oder S.F.IV). Reagieren mit Kaliumpermanganat. Beim Behan-

deln mit Benzoylchlorid bzw. Chlorkohlensäuremethylester und Natronlauge tritt keine Ausscheidung ein (vgl. S. 87).

b) Enthält weiter Stickstoff.

Aromatische Aminosäuren, zum Teil in Wasser ziemlich schwer löslich (s. S. F. I A, S. 87).

c) Enthält weiter Halogen.

Halogensubstituierte Fettsäuren und Dicarbonsäuren. Die Halogenessigsäuren lassen sich durch Überführen in Säurechloride und Anilide bzw. 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 gering sind. Da die Säuren S.F.II A aber meist stark sauer sind, ist häufig eine Trennung mit Bicarbonat möglich (vgl. Tabelle 6, S. 150). Die vorliegenden Phenole lassen sich in wässriger Lösung durch Benzoylchlorid und Natronlauge oder Benzol- bzw. p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge nach dem SCHOTTEN-BAUMANNschen Verfahren in Derivate, die in Natronlauge unlöslich sind, überführen und so charakterisieren¹. Die alkalische Lösung der Phenole färbt sich an der Luft rasch dunkel. Unterscheidung von o-, m- und p-Dioxybenzolen durch die Eisenchloridreaktion.

2. Enolverbindungen. Aliphatische oder aliphatisch-aromatische Verbindungen.

C. Basen.

Enthält Stickstoff.

Verbindungen mit basischem Charakter, nach Zusatz von 2 n-Salzsäure nicht ätherlöslich.

a) Aliphatisch-aromatische Amine. Benzylamin, evtl. höhermolekulare aliphatische Amine und Aminoalkohole. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch; primäre und sekundäre Amine sind als Benzoylderivate bzw. p-Toluolsulfosäurederivate zu charakterisieren (vgl. S. 99).

¹ Vgl. HINSBERG u. UDRANSZKY: Liebigs Ann. 254, 252 (1889).

b) Aromatische Diamine. Diese sind stärker basisch als die aromatischen Monoamine. *m*-¹ und *p*-Phenylendiamin zeigen gegen Lackmus alkalische Reaktion; die Salze reagieren sauer. Meist sind es 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- bzw. *p*-Toluolsulfochlorid erhält man aus primären Aminen in Natronlauge lösliche Sulfamidderivate⁴, während sekundäre Amine in Natronlauge unlösliche Neutralstoffe ergeben (Trennungen vgl. S. 100ff.).

Gemischt primär-tertiäre Verbindungen, z. B. *p*-Aminodimethylanilin, geben mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung unlösliche Monobenzoylprodukte, die noch basische Eigenschaften besitzen und sich zum Unterschied von den neutralen Dibenzoylprodukten primärer oder sekundärer Diamine in verdünnter Säure lösen.

Unterscheidung von *o*-, *m*- und *p*-Derivaten mit salpetriger Säure (s. Literatur).

c) Aminophenole. Meist durch Verharzungsprodukte stark dunkelfarbig; die alkalische Lösung ist sehr empfindlich. Sie sind sehr schwer rein herzustellen und deshalb als Benzoylderivate bzw. Benzolsulfosäurederivate zu isolieren und zu charakterisieren (vgl. S. 93, 123 f.).

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, Äther und Ester des Glykols und Glycerins mit freier Hydroxylgruppe, ferner Lactone (Valerolacton) und Aldehyde wie Furfurol.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Säureamide, -anilide, Oxime. Sind aus einer 2*n*-Salzsäurelösung auszuäthern.

Säureamidderivate, wie Formanilid, höhere Fettsäureamide⁵, Urethanderivate. Diese Produkte sind zum Teil krystallisiert und

¹ Vgl. Anm. 3, S. 97. Verhalten gegen salpetrige Säure.

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

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

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

⁵ Acetamid ist in Äther unlöslich (S. F. III).

als solche zu identifizieren, ferner als Spaltprodukte nach dem Kochen mit konz. Salzsäure oder Natronlauge (vgl. S. 114). Über Eigenschaften der Oxime vgl. S. 117.

c) Enthält weiter Halogen.

Neutrale Verbindungen. Chloralhydrat, Chlorhydrine von mehrwertigen Alkoholen.

Trennungen in der Gruppe S. F. II.

Hier liegen häufig feste Substanzen vor; man überzeugt sich durch Behandeln mit Lösungsmitteln, 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 bzw. mehrwertige Phenole vorhanden sind, wird die Trennung erschwert, da die alkalische Lösung, vor allem der Aminophenole, sehr leicht verharzt.

1. Ein Gemisch trennt man nach der Tabelle 6, S. 150. Auch hier überzeugt man sich zuerst, ob das Gemisch stickstoffhaltig ist oder nicht, weil man im letzteren Fall die Abtrennung von Basen nicht durchzuführen braucht.

2. Zur Trennung von *Säuren, mehrwertigen Phenolen, basischen und neutralen Anteilen* löst man in 2 n-Natronlauge und extrahiert mit Äther die basischen und neutralen Teile mehrere Stunden im Extraktionsapparat. Diese Trennungsmethode ist aber ohne besondere Vorsichtsmaßregel nur bei Abwesenheit von mehrwertigen Phenolen und vor allem von Aminophenolen durchzuführen, da diese verharzen, also nur, wenn sich die alkalische Lösung an der Luft nicht oder nur schwach dunkel färbt. Bei Anwesenheit von mehrwertigen Phenolen aber Abwesenheit von Aminophenolen kann die Extraktion in Stickstoffatmosphäre im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat durchgeführt werden.

Zur Gewinnung von Säuren und mehrwertigen Phenolen wird nach erschöpfender Extraktion die alkalische Lösung angesäuert; die Säuren und mehrwertigen Phenole werden mit Äther extrahiert und nach Absatz 4 und 5 getrennt.

3. *Aminophenole* sind in alkalischer Lösung sehr empfindlich und werden stark zersetzt. Zur Trennung derselben von Säuren bzw. von mehrwertigen Phenolen löst man das Gemisch in 2 n-Salzsäure, extrahiert mit Äther die salzsaure Lösung und gewinnt so Säuren, 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; so werden die Aminophenole als feste Benzoylderivate isoliert und charakterisiert.

4. Die Trennung *mehrwertiger Phenole* von *Säuren* gelingt durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Die Phenole werden dabei in neutrale Benzoylprodukte übergeführt, die aus der alkalischen Lösung ausfallen, 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 trockene ätherische Lösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff sättigt. Dabei fallen die Chlorhydrate der Aminosäuren aus, die dann durch Natriumacetatlösung zersetzt werden. Durch Ausäthern im Apparat von KUTSCHER-STEUDEL werden die Aminosäuren isoliert.

6. Zur Trennung von *mehreren Säuren* können Unterschiede in ihrer Löslichkeit (Lösungsmittel: Petroläther, Benzol) bzw. in der ihrer Salze, speziell der Calciumsalze, verwendet werden.

7. *Basen und Neutralstoffe* können dadurch getrennt werden, daß man die getrocknete ätherische Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt; dabei fallen die unlöslichen Chlorhydrate der Basen und Säureamide aus. Letztere lassen sich aus einer Lösung in 2 n-Salzsäure im Extraktionsapparat ausäthern, während die Basen in der salzsauren Lösung zurückbleiben.

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

In dieser Gruppe befinden sich die Verbindungen mit anorganischem Verhalten.

Da in dieser Gruppe auch Salze vorkommen, 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 organischer 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 vorlagen. In manchen Fällen kann man dies durch Vergleich der molekularen Mengen feststellen.

Nach Abtrennung der in Äther leicht löslichen Verbindungen der Gruppen S. F. I und S. F. II liegen die Substanzen dieser Gruppe, falls keine Abtrennung der Gruppe S. F. IV nötig war, in fester Form, evtl. als Flüssigkeiten, vor; sie liegen dagegen 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; wegen der Flüchtigkeit einzelner Substanzen (Glykol, Milchsäure) können dabei Verluste eintreten. Zu Reaktionen und Trennungen wird die wässrige Lösung benützt.

Für die Reinigung der festen Verbindungen hat man hier meist nur wenige Lösungsmittel zur Auswahl. Die in Äther unlöslichen Verbindungen sind auch in den meisten typisch organischen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich, so daß außer Wasser im wesentlichen nur Alkohole, evtl. Eisessig, Dioxan, Pyridin oder Formamid als Lösungsmittel in Betracht kommen. Bei Polyhydroxylverbindungen und Polyaminverbindungen hat man es häufig mit hygroskopischen, schlecht krystallisierenden Substanzen zu tun; zur Krystallisation muß man oft längere Zeit im Vakuum-exsiccator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd stehenlassen.

Viele feste Stoffe dieser Gruppe haben keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich beim Erhitzen, weil der Schmelzpunkt über dem Zersetzungspunkt liegt. Der Zersetzungspunkt kann je nach der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung

ziemlich stark variieren. Die Prüfung auf Reinheit und die Identifizierung sind deshalb erschwert; zweckmäßigerweise 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 zersetzbare Verbindungen vorliegen. Auch Flüssigkeiten dieser Gruppe sind entweder nicht oder nur im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Um diese Verbindungen zu charakterisieren, wird man sich bemühen, durch Einführung typisch organischer Gruppen das durch Hydroxyl- oder Aminogruppen bedingte anorganische Verhalten abzuschwächen und den organischen Charakter zu verstärken. Dies geschieht hauptsächlich durch Einführung von Benzoyl-, Nitrobenzoyl- oder Benzolsulfosäureresten mittels deren Säurechloride nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode, die gerade für solche Verbindungen ausgearbeitet wurde. Die in Wasser schwer löslichen Derivate sind infolge der relativ großen Molekulargewichte auch in Äther wenig löslich, lassen sich aber vielfach aus anderen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Alkohol) umkrystallisieren und reinigen.

Die vorliegende Substanz wird wieder auf Elemente geprüft, hauptsächlich auch auf das Vorhandensein von Metallen. Weiter stellt man fest, ob sich in der wässrigen Lösung Sulfat- oder Halogenionen befinden. 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, Oxysäuren. Zeigen keine Eisenchloridreaktion. Oxalsäure, Bernsteinsäure und Tricarballoylsäure, Maleinsäure. Oxymonocarbonsäuren, wie Milchsäure, Oxypolycarbonsäuren, wie Äpfelsäure, Citronensäure und Polyoxycarbonsäuren (Weinsäure, Schleimsäure). Eine allgemeine Trennungs- und Unterscheidungsmethode für diese zum Teil sehr ähnlichen Verbindungen wird hier nicht gegeben. 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

¹ Citronensäure ist infolge der tertiären Hydroxylgruppe beständiger als Weinsäure.

die Löslichkeit von Salzen, speziell der Calciumsalze, evtl. der Zink- und Bleisalze (s. Literatur) fest. Ein charakteristisches Verhalten zeigen die Silbersalze, die allerdings in manchen Fällen sehr zersetzlich sind.

Säurechloride von Oxysäuren, die zur Überführung in Säureanilide dienen könnten, lassen sich mittels Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid nicht gewinnen, da meist kompliziertere Reaktionen stattfinden.

Manche Oxysäuren lassen sich leicht in die Phenylhydrazide überführen¹.

2. Zeigen Eisenchloridreaktion. Z. B. Dihydroresorcin. Höherwertige 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- bzw. p-Toluolsulfoderivate, die schwer löslich sind². Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fallen die benzoilierten Aminosäuren aus (evtl. mit Benzoesäure gemischt). Ebenso wie bei Amininen können auch bei Aminosäuren mit Phenylisocyanat Harnstoffderivate erhalten werden (vgl. S. 97), die zur Identifizierung dienen. Trennung von verschiedenen Aminosäuren, die z. B. durch Eiweißspaltung erhalten werden, nach der Estermethode von E. FISCHER, durch Extraktion mit Butanol nach DAKIN³ und durch chromatographische Adsorption⁴. Über die zahlreichen Nachweisreaktionen für Aminosäuren vgl. z. B. BERTHO und GRASSMANN⁵.

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 Amininen, z. B. Anilin, in gut krystallisierte Amid- oder Anilidderivate überführen lassen, die schwach sauren Charakter haben und deshalb in Alkalien löslich sind; mit sekundären Amininen werden neutrale, alkaliunlösliche Verbindungen erhalten. Schließlich können durch Erhitzen mit konz. Salzsäure oder 20proz.

¹ Vgl. EMIL FISCHER: Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 2728 (1889).

² Über den Schmelzpunkt der Aminosäurenderivate vgl. KEMPF-KUTTER, S. 602.

³ H. J. DAKIN: Hoppe-Seylers Z. **130**, 159 (1923) und frühere Arbeiten.

⁴ Vgl. TH. WIELAND: Die Chemie. **56**, 213 (1943).

⁵ Biochemisches Praktikum, S. 47. Berlin u. Leipzig: Walter de Gruyter u. Co. 1936.

Phosphorsäure die Sulfosäuren (evtl. im Bombenrohr bei 150—180°) gespalten und die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe hergestellt werden¹. Hierher gehören auch die Phenol- bzw. Naphtholsulfosäuren (Eisenchloridreaktion), deren Charakterisierung schwieriger ist, da sie 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.

B. Phenole.

Sind hier nicht vorhanden (vgl. S. 125).

C. Basen.

Enthält Stickstoff.

Die wässrige Lösung reagiert alkalisch. Aliphatische Polyamine und Aminoalkohole: Äthylendiamin, Äthanolamin, Cholin, Guanidin, Piperazin, Hexamethylentetramin². Zu charakterisieren als Benzoylderivate und als Pikrate.

D. Neutralstoffe.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

(Kohlenwasserstoffe können in dieser Gruppe nicht vorkommen.)

1. Polyhydroxylverbindungen: Die wässrige Lösung reagiert neutral und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Flüssig: Glykol, Glycerin. Fest: Hexite (Mannit). Diese Verbindungen lassen sich durch Behandeln mit Benzoylchlorid und starker Natronlauge als feste Benzoylderivate charakterisieren³, die zur Zerstörung des anhaftenden überschüssigen Benzoylchlorids mit Alkohol ausgekocht werden.

2. Zucker: neutral. Monosen und Biosen mit freien Carbonylgruppen reagieren sofort mit FEHLINGScher Lösung.

Biosen ohne freie Carbonylgruppe. Die Reduktion tritt erst nach dem Aufkochen mit verdünnten Säuren ein. Als Deri-

¹ Vgl. dazu P. FRIEDLÄNDER: Über die Festigkeitsverhältnisse einiger Naphthalinsulfosäuren. Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 3028 (1893).

² Schwachbasisch gegen Lackmus.

³ Vgl. BAUMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 3221 (1886); ferner Hoppe-Seylers Z. **11**, 472.

vate werden Osazone, weiter Benzoylderivate nach dem SCHOTTEN-BAUMANN'schen Verfahren hergestellt¹. Eine Identifizierung der Zucker ist häufig durch Messung der optischen Drehung möglich.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Die wässrige Lösung reagiert neutral oder schwach sauer. Säureamidderivate: Diese sind meist gut krystallisiert, zum Teil in Wasser mäßig löslich; z. B. Formamid (flüssig), Acetamid, Harnstoff und seine Derivate, Coffein, Antipyrin. Zu identifizieren als Pikrate; Harnstoff gibt ein schwer lösliches Nitrat, ferner charakteristische Hg-Doppelsalze. Durch Erhitzen mit Alkalien werden die Säureamidderivate in Säuren und Ammoniak bzw. Amine gespalten.

c) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel.

Thioharnstoff gibt Komplexverbindungen mit Metallsalzen.

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 starken Basen (aliphatische Amine) reagieren neutral, die von schwachbasischen Stoffen, meist aromatischen Aminen, sauer. Zur Untersuchung und Gewinnung der Base wird in der Regel mit 2 n-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. 96).

β) Sie ist in Äther unlöslich; Salze höhermolekularer aromatischer Basen von Gruppe S.F.IV C (S. 140).

II. Es tritt keine Ausscheidung ein.

α) Die Base ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, das Destillat reagiert alkalisch; Salze von flüchtigen, wasserlöslichen, aliphatischen Aminen der Gruppe L.F.II C (S. 72 f.).

β) Die Base ist schwerflüchtig, aber mit Äther extrahierbar; Salze von Basen der Gruppe S.F.II C (S. 121 f.). (Aromatische Diamine.)

γ) Die Base ist in Wasser löslich, aber mit Äther nicht extrahierbar.

¹ Über die Schmelzpunkte von Zuckerderivaten s. KEMPFF-KUTTER, S. 606.

γ_1) Außer Salzen von *Basen der Gruppe S.F.III C* (S. 128) können Salze von *quaternären Ammoniumbasen* vorliegen; man versucht, durch Zugabe von Pikrinsäure oder anderen Fällungsreagenzien charakteristische Salze auszuscheiden.

Zur Darstellung der freien quaternären Ammoniumbase 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; dabei erfolgt charakteristische Zersetzung.

γ_2) *Salze von Aminosäuren*. Bei Zusatz von Natronlauge bilden sich Alkalisalze. Durch 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 benzoylelierte Aminosäure, verunreinigt mit etwas Benzoessäure, ausgefällt werden (vgl. S. 87, 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. 123 f.).

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 vorhanden sind. Man untersucht die Reaktion der wässrigen Lösung; ferner, ob beim Ansäuern eine Ausscheidung eintritt. Bei Vorliegen von in Wasser schwer löslichen 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 (bzw. 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. 84 ff. und 91 f.).

β) *Die Säure ist in Äther nicht löslich*: Salze der Säuren (Phenole) von S.F.IV A oder B (S. 138 f.).

II. Beim Ansäuern tritt keine Ausscheidung ein.

a) Die Säure ist mit Äther extrahierbar.

α₁) Salze von leichtflüchtigen Fettsäuren; zu deren Gewinnung wird der Äther vorsichtig abdestilliert (vgl. L.F.II A, S. 74).

α₂) Salze von schwerflüchtigen Säuren der Gruppe S.F. II A (S. 120), evtl. auch von S.F.III A (S. 126), wenn sie schwer zu extrahieren sind.

β) Die Säure ist mit Äther nicht extrahierbar. Man versucht, die löslichen Salze durch Überführen in unlösliche zu charakterisieren. Zur Darstellung der freien Säure stellt man entweder 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 des BaSO₄ bzw. PbS wird die wässrige Lösung im Vakuum eingedampft und die Säure, häufig erst durch längeres Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd, zur Krystallisation gebracht (vgl. S. 125).

b) Enthält neben Metall noch Stickstoff.

I. Beim Ansäuern scheiden sich die Säuren bzw. Phenole aus.

α) In Äther löslich: Salze von stickstoffhaltigen Säuren und Phenolen der Gruppe S.F.I A oder B (S. 86f. und 92).

β) In Äther unlöslich: Salze von stickstoffhaltigen Säuren und Phenolen der Gruppe S.F.IV A und B (S. 139).

II. Die Säuren bzw. Phenole scheiden sich nicht aus.

α) Salze von aliphatischen Aminosäuren sind als Kupfersalze, Benzoyl- und Harnstoffderivate (S. 127) zu charakterisieren.

β) Salze von aromatischen Aminosäuren. Häufig erhält man beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Essigsäure die freie Aminosäure (S. 87).

γ) Metallsalze von Aminophenolen sind so unbeständig, daß sie kaum in Betracht kommen.

c) Enthält neben Metall noch Schwefel.

α) Beim Ansäuern Geruch nach Mercaptanen oder Schwefelwasserstoff. Salze von Mercaptanen, Thiophenolen, Thiosäuren, ferner 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 aliphatischer Aldehyd oder ein aliphatisches Keton vorliegen (s. S. 73). Beim Abdestillieren muß die Vorlage gut gekühlt werden, um Verluste zu vermeiden. Es kann weiter ein Bisulfitderivat eines nichtflüchtigen, wasserlöslichen Aldehyds vorhanden sein (Glyoxal, evtl. Formaldehyd¹). Man prüft direkt die wässrige Lösung mit Phenylhydrazin bzw. Nitrophenylhydrazin.

γ) **Alkylschwefelsaure Salze.** Dieselben werden beim Kochen mit 2 n-Salzsäure oder Natronlauge verseift; in der Lösung sind dann Sulfationen nachzuweisen. Die Bariumsalze der Alkylschwefelsäuren sind löslich. Zum Nachweis der Alkohole wird abdestilliert (vgl. L.F.II, S. 73) oder ausgeäthert (vgl. S.F.I, S. 107).

δ) **Salze von Sulfosäuren.** Diese können in gleicher Weise wie die Sulfosäuren behandelt werden; man läßt Phosphorpentachlorid einwirken und stellt Sulfosäurechloride her, die in Amidderivate übergeführt werden (vgl. S. 127 f.). Hierher gehören auch Salze von Oxysulfosäuren, z. B. R-Salz usw.

d) Enthält neben Metall noch Stickstoff und Schwefel.

Hierher gehören die Salze des Saccharins und der aromatischen Aminosulfosäuren (vgl. S. 139), ferner Rhodanate, endlich die Salze von Sulfosäuren der Azofarbstoffe und vieler anderer Farbstoffe.

3. Salze organischer Säuren mit organischen Basen, ferner Ammoniaksalze.

Diese können durch Salzsäure, besser aber durch Natronlauge zersetzt werden. Im ersteren Fall können sich außer Säuren auch schwer lösliche Chlorhydrate der Basen abscheiden. Mit Natronlauge gehen die Säuren als Natriumsalze in Lösung², und nur die Basen scheiden sich ab, falls sie in Wasser schwer löslich sind.

Bei der Isolierung der Basen aus der alkalischen Lösung können die Fälle eintreten, die unter S.F. III E 1 (S. 129 f.) 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 Amine durch Schütteln mit p-Nitrobenzoylchlorid und Überführung in p-Nitrobenzamid charakteri-

¹ Formaldehyd ist mit Wasserdampf nur wenig flüchtig, wohl aber mit konz. Salzsäure als Dichlordimethyläther überzutreiben.

² Fast alle Natriumsalze organischer Säuren sind in Wasser leicht löslich; wichtige Ausnahmen sind besonders die Seifen.

siert. Eine Trennung des Ammoniaks von flüchtigen, aliphatischen Basen ist durch Unterschiede in der Löslichkeit der Salze, besonders der Chlorhydrate, möglich.

Die alkalische Lösung, die die Säuren als Natriumsalze enthält, wird nach Entfernung der Basen, wie unter Abschnitt S.F.III E 2 (S. 130f.) 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 getrennt und identifiziert werden. (Vgl. Tabelle 7, S. 152f.).

4. Innere Salze.

Betaine. Nachweis als Pikrate und durch Doppelsalze.

Trennungen in der Gruppe S. F. III.

Die Trennungen in dieser Gruppe haben besondere 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 durch fraktionierte Destillation meistens nicht ausgeführt werden, weil diese Substanzen zu hoch siedend sind und sich vorher zersetzen. Zur fraktionierten Krystallisation kann man außer Wasser nur Eisessig, Pyridin und hauptsächlich Alkohole benutzen, dagegen selten typisch organische Lösungsmittel, da sie Stoffe mit anorganischem Verhalten zu wenig lösen. Man untersuche aber auch die Löslichkeit in Aceton, Essigester und Chloroform, in welchen auch manche Salze löslich sind. In manchen Fällen gelingt 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; man verfährt also mit dem Stoffgemisch in wässriger Lösung ähnlich wie mit einem Gemisch anorganischer wasserlöslicher Stoffe; nur sind bei anorganischen Stoffen die Unterschiede in der Löslichkeit der Salze weit größer als bei den organischen.

Schwierig ist es hier festzustellen, ob ein einheitlicher Stoff oder ein Gemisch vorliegt, da viele Substanzen keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern unter Zersetzung schmelzen. Des-

halb muß die Löslichkeit des Stoffes sorgfältig geprüft werden. Weiter wird die Substanz unter dem Mikroskop auf Einheitlichkeit geprüft.

1. Ein *allgemeiner Trennungsgang* eines Stoffgemisches von Säuren, Basen, Neutralstoffen und Salzen der Gruppe S.F.III wird in Tabelle 7, S. 152f. gegeben. Doch sind hier Mischungen möglich, bei denen der Trennungsgang nicht zum Ziel führt. Vor allem können durch ein Trennungsverfahren häufig nicht alle Stoffe getrennt und isoliert werden, sondern es sind nur einzelne Stoffe zu gewinnen, während die anderen dabei verlorengehen. 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 dessen Abwesenheit eine Reihe von Stoffen nicht vorkommen können und die entsprechenden Trennungsoperationen dann 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 Gruppen S.F.I und IV, die aus den Salzen in Freiheit gesetzt worden sind, aus¹. Nach dem Abfiltrieren werden sie durch Äther getrennt.

Die angesäuerte Lösung wird im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert, und so werden die Säuren der Gruppe S.F.II und ebenso die leichtflüchtigen der Gruppe L.F.II gewonnen. Nach dem Vertreiben des Äthers (s. auch S. 74) können die leichtflüchtigen Säuren durch Destillation abgetrennt 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 Bariumsulfat mit 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 filtriert man, wäscht mit Wasser und Äther nach, und reinigt so die ausgeschiedenen Bariumsalze.

In der ätherischen Lösung befinden sich die Basen der Gruppen L.F.II und S.F.I und II. Um die äther- und wasserlöslichen Basen

¹ Bei Gegenwart von Ag- und Pb-Salzen tritt ferner Ausscheidung von AgCl und PbCl₂ ein.

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, S.136. 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 160° erhitzt und die übergelassenen Basen unter Kühlung oder in einer Vorlage mit verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Die über 160° siedenden Anteile enthalten die Basen der Gruppen S.F.I und II, die durch Wasser getrennt werden müssen.

Aus dem Gemisch der ausgefällten Bariumsalze, das evtl. Bariumsulfat enthält, werden durch Zusatz von verdünnter Salzsäure die organischen Säuren in Freiheit gesetzt, von denen sich viele durch langes Extrahieren der wässrigen Lösung mit Äther im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat gewinnen lassen. Dabei werden Bernsteinsäure und Oxalsäure zuerst extrahiert. Außerordentlich schwer extrahierbar sind die hydroxylreichen Säuren, wie Citronensäure und die Weinsäuren¹.

Die Bariumsalze können auch mit der genau zu ihrer Zersetzung nötigen Menge Schwefelsäure zerlegt werden; dies ist nötig, wenn nicht extrahierbare Säuren, wie Sulfosäuren, 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 nach dem Ausäthern der Basen, lösliche Bariumsalze von Säuren, ferner ätherunlösliche Basen, Säureamide und vor allem Neutralstoffe der Gruppe S.F.III, also mehrwertige Alkohole und Zucker.

Der Nachweis und die Trennung dieser Verbindungen sind in der Lösung, die reichlich anorganische Salze enthält, nicht einfach. 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 starke Barytlauge zersetzt werden. Der Eindampfdruckstand wird erschöpfend mit 96proz. Alkohol (evtl. absolutem) ausgekocht, wobei Basen, Säureamide und Polyhydroxyverbindungen, mit Aus-

¹ Vgl. ferner ROSENTHALER, l. c., S. 362.

nahme 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 mit Äther im Extraktionsapparat gewinnen. Dagegen ist die Isolierung der Sulfosäuren und der Zucker sehr schwierig. Letztere lassen sich evtl. als Osazone nachweisen; die Sulfosäuren können über die Chloride in Amide übergeführt werden.

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 mit 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 entwickelt sich bei der Spaltung Kohlensäure. Das aus den Säureamiden in Freiheit gesetzte Ammoniak ist z. B. als p-Nitrobenzamid zu charakterisieren.

Die schließlich übrigbleibenden Polyhydroxylverbindungen können am besten aus der wässrigen Lösung nach dem Extrahieren der Pikrinsäure mit Äther als Benzoylverbindungen abgeschieden werden (S. 128f.). Zucker — hier liegen nur die in siedendem Alkohol mehr oder weniger leichtlöslichen Zucker, wie z. B. Glucose und Fructose, vor — sind außerdem auch als Osazone zu charakterisieren.

3. Beim Vorliegen eines Gemisches von Salzen, Säuren, Basen und Neutralstoffen kann man auch, besonders wenn es sich um Salze leichtflüchtiger Basen handelt, 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 Basen der Gruppen S.F.I und II abgetrennt. Die wässrige Lösung wird dann mit Salzsäure angesäuert und die ausgeschiedenen Säuren der Gruppen S.F.I und IV abfiltriert; das Filtrat wird

ausgeäthert und so die Säuren der Gruppen L.F.II und S.F.II entfernt.

In der sauren Lösung sind dann wieder nur Substanzen der Gruppe S.F.III enthalten, also wasserlösliche, ätherunlösliche Säuren, Basen und Neutralstoffe, deren Trennung wie oben erfolgt. Von den letzteren sind allerdings Kohlehydrate und Säureamide durch das Kochen mit Alkali zum Teil zersetzt worden.

4. Statt die wasserlöslichen, ätherunlöslichen Säuren mit Bariumhydroxyd abzuscheiden, 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 ihrer wässrigen Suspension mit Schwefelwasserstoff die Säuren in Freiheit gesetzt und, nach Abtrennung des ausgefallenen PbS, durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen.

Die von den Bleisalzen abgetrennte 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, die Zucker als Osazone nachgewiesen.

S. F. IV. In Äther und Wasser schwer- oder nicht lösliche Substanzen.

Die Einteilung ist hier die gleiche wie in der Gruppe S.F.III. Es können also außer rein organischen Verbindungen auch Salze (S.F.IV. E.) vorliegen:

A. Säuren: Polycarbonsäuren, Gallussäure, Hippursäure, Harnsäure usw.

B. Phenole: Oxyanthrachinone.

C. Basen: Aminoanthrachinone, höhermolekulare aromatische Basen.

D. Neutralstoffe: Kondensierte und höhermolekulare 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.

Man untersuche wieder auf Elemente und insbesondere auf schwer lösliche Salze anorganischer Säuren oder Basen. Zum Nachweis der Säuren kocht man die Substanz mit 2 n-Sodalösung kurz auf, filtriert ab und prüft das Filtrat auf anorganische Anionen. Durch Ansäuern der Sodalösung und Ausäthern erfährt man, ob organische 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 in den Gruppen S.F.I, II und III beobachtet worden sind.

Zur Reinigung können die Substanzen aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkrystallisiert werden, entweder aus viel heißem Wasser, aus Alkohol (Verbindungen mit anorganischem Verhalten) oder aus typisch organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Essigester, Chloroform (Verbindungen mit organischem Charakter). Gute Lösungsmittel für höhermolekulare Stoffe sind auch Eisessig und Pyridin; nur ist zu beachten, daß ionogene Verbindungen dabei verändert werden können. In wenigen Fällen kommt zur Reinigung Destillation oder Sublimation in Frage.

A. Säuren.

In Sodalösung löslich (s. auch Gruppe S.F.IV. B).

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

α) Aliphatische und alicyclische Polycarbonsäuren, Fumarsäure, Adipinsäure, evtl. Bernsteinsäure, Camphersäure.

β) Aromatische Säuren (Phthalsäuren, Gallussäure).

Die Säuren sind auf ihr Verhalten beim Erhitzen (Kohlensäureabspaltung, Anhydridbildung) und auf ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat zu untersuchen. Zur Gewinnung von Derivaten stellt man bei hoch oder unter Zersetzung schmelzenden Säuren die Methylester her¹, die häufig fest sind und gut krystallisieren.

Die Methylester schmelzen sehr viel tiefer als die Säuren, und zwar meist ohne Zersetzung, so daß Mischproben ausgeführt werden können. Ihre Schmelzpunkte sind dagegen höher als die der entsprechenden Äthylester.

¹ Nach der Methode von E. FISCHER durch Verestern mit absolut methylalkoholischer Salzsäure oder durch Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther.

b) Enthält weiter Stickstoff.

a) Höhermolekulare stickstoffhaltige Säuren: Hippursäure, Tyrosin, evtl. aromatische Nitrocarbonsäuren.

β) Phenolderivate: Polynitrophenole und Nitronaphthole, Oxyazoderivate. Man achte auf Farbe und Farbumschlag bei Zusatz von Alkali. Man führt sie durch Reduktion in lösliche Verbindungen über.

γ) Säureamid- und Säureimidderivate. (Phthalimid, ferner eine Reihe von schwer löslichen Säureanilidderivaten 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 aus der Gruppe S.F.IV. Bei vielen schwer löslichen Substanzen, z. B. bei Phthalsäure, erhöht der Eintritt von Halogen die Löslichkeit in Äther, bei aliphatischen Substanzen in manchen Fällen (Bernsteinsäure) die Löslichkeit in Äther und in Wasser.

d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff.

a) Aminobenzol- und Aminonaphthalinsulfosäuren, z. B. Sulfanilsäure, Naphthionsäure.

β) Saccharin ist in Soda löslich. Sulfamidderivate von primären Aminen sind in Natronlauge löslich (vgl. S. 93 u. 100f.).

B. Phenole.

In Natronlauge löslich.

Ein scharfer Unterschied zwischen den nur in Natronlauge löslichen und den stärker sauren, auch in Sodalösung löslichen Produkten ist hier noch weniger möglich als bei den einfachen Verbindungen der Gruppen S.F.I A und B, weil bei dem komplizierteren Bau mehr Übergänge möglich sind.

a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Oxyanthrachinone: z. B. Alizarin; Charakteristisch ist die Farbe und der Farbumschlag mit Alkalien.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Aminophenole, speziell das p-Derivat (vgl. S. 93 und 122), sind amphoter.

C. Basen.

Enthält Stickstoff.

Evtl. löslich in Salzsäure; sehr häufig sind auch die Salze schwer löslich; die Salzbildung kann man oft an einer Farbänderung erkennen, oder daran, daß beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure Lösung eintritt.

Höhermolekulare Basen, MICHLERSches Keton, Benzidinderivate, Aminoanthrachinone, ferner Aminoazoverbindungen und viele Farbstoffe.

D. Neutralstoffe.

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

α) **Höhermolekulare und kondensierte Kohlenwasserstoffe:** Anthracen, Chrysen u. a. In siedendem Benzol oder Toluol meist löslich.

β) **Höhermolekulare Ketone:** Anthrachinon usw. sind durch ihre Farbe und durch Derivate zu erkennen.

γ) **Anhydride** (Phthalsäureanhydrid). In Natronlauge beim Erwärmen löslich.

δ) **Polymerisationsprodukte von Aldehyden:** Paraformaldehyd, Polyoxymethylene, Metaldehyd. Verhalten beim Erhitzen: Entpolymerisation.

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. 111 f.). Zahlreiche gut krystallisierte Produkte. Zum Charakterisieren werden sie durch Erhitzen mit 20proz. Salzsäure auf dem Wasserbad, evtl. im Bombenrohr bei 150° gespalten. Die Säure ist in manchen Fällen nicht leicht nachzuweisen, z. B. die Kohlensäure bei Diphenylharnstoff (Druck im Bombenrohr).

γ) **Phenylhydrazone, Osazone, Ketazine**¹. Diese Stoffe, ebenso Semicarbazone von Aldehyden und Ketonen, lassen sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, evtl. konz. Salzsäure, spalten; lösliche Carbonylverbindungen werden in Äther aufge-

¹ Die in Äther leicht löslichen Produkte werden meist leicht durch Säuren gespalten. Vgl. S. F. V.

nommen. Zur Gewinnung der Base wird die saure Lösung, evtl. das ausgeschiedene Salz, mit Lauge versetzt.

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 Aminén. Thiosäureamid-derivate, Diphenylthioharnstoff.

E. Salze.

1. Unlösliche Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen.

Eine Reihe hauptsächlich aromatischer Basen bilden schwer lösliche Salze mit anorganischen Säuren. Zur Untersuchung dieser Salze wird mit verdünnter Natronlauge erwärmt und die Base freigemacht; diese ist entweder in Äther löslich und nach S.F.I C (S. 96f.) zu untersuchen, oder unlöslich (vgl. S.F.IV C, S. 140).

2. Unlösliche Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren.

Diese Salze können durch Behandeln mit verdünnter 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 zur Gruppe S.F.I (oder S.F.II) gehört.

Unlösliche Erdalkalisalze der Säuren von Gruppe S.F.III, also von wasserlöslichen, in Äther unlöslichen Säuren, werden mit der berechneten Menge Schwefelsäure vorsichtig zersetzt; die so freigemachte Säure wird nach dem Abfiltrieren der Erdalkalisulfate durch Eindampfen im Vakuum gewonnen. Man kann auch durch Kochen mit Soda ein lösliches Natriumsalz herstellen, dessen Lösung entsprechend den Angaben auf S. 130ff. untersucht wird. Hierher gehört auch Calciumcyanamid.

3. Unlösliche Salze organischer Säuren mit organischen Basen.

Die Salze werden in der Regel mit Natronlauge versetzt, wobei die Base in Freiheit gesetzt und die Säure als Natriumsalz gewonnen wird. Die beiden Bestandteile werden wie üblich (vgl. S.F.III. E. S. 129ff.) untersucht.

Trennungen in der Gruppe S. F. IV.

1. Ein allgemeiner Trennungsgang ist in Tabelle 8, S. 151 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 Abtrennung wird man sie jedoch besser gemeinsam mit den Säuren durch Natronlauge in Lösung bringen und von diesen durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung oder durch physikalische Methoden zu trennen versuchen.

4. Fast alle Basen dieser Gruppe bilden auch in Wasser schwer lösliche 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 mit 20—50proz. Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure gespalten, Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure reduziert werden, um sie in lösliche Spaltprodukte bzw. Derivate überzuführen.

6. Schwer lösliche 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; Trennungen durch Destillation oder Sublimation kommen nur selten in Betracht.

S. F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen oder solche, die durch verdünnte Alkalien und Säuren verändert werden.

Solche Substanzen können nicht gemischt mit organischen Säuren¹, Phenolen und Basen vorliegen, da sie durch diese zersetzt werden. Es sind nur Gemische von solchen Substanzen mit Verbindungen der Gruppe S. F. V möglich, die nicht mit ihnen reagieren.

Zur Trennung solcher Gemische kommen entweder rein physikalische Methoden in Betracht, hauptsächlich die fraktionierte Destillation im Vakuum, evtl. auch fraktionierte Krystallisation aus indifferenten Lösungsmitteln.

Weiter können aus den empfindlichen Stoffen durch Einwirkung von Wasser oder Basen, vor allem von Anilin, evtl. Phenylhydrazin, Derivate hergestellt werden, deren nachherige Abtrennung und Identifizierung 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 werden²).

Anhydride. Die Anhydride aromatischer Säuren sind relativ beständig.

Lactone.

Chinone (vgl. S. 103) werden besonders durch Alkalien verändert.

b) Enthält weiter Stickstoff.

Isocyanate.

Oxime, Schiffsche Basen, Aldazine, Ketazine usw. werden durch Säuren meist leicht gespalten (s. S. 140).

c) Enthält weiter Halogen, evtl. Schwefel und Stickstoff.

Säurehaloide, Triphenylchlormethan, Säureimidchloride, Pikrylchlorid, Sulfosäureester, Dimethylsulfat, Sulfosäurechloride, Senföle.

¹ Säureanhydride können neben den entsprechenden Säuren anwesend sein, ebenso neben tertiären Aminen.

² s. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 680, Leipzig.

Tabelle 1. Trennung in Hauptgruppen.

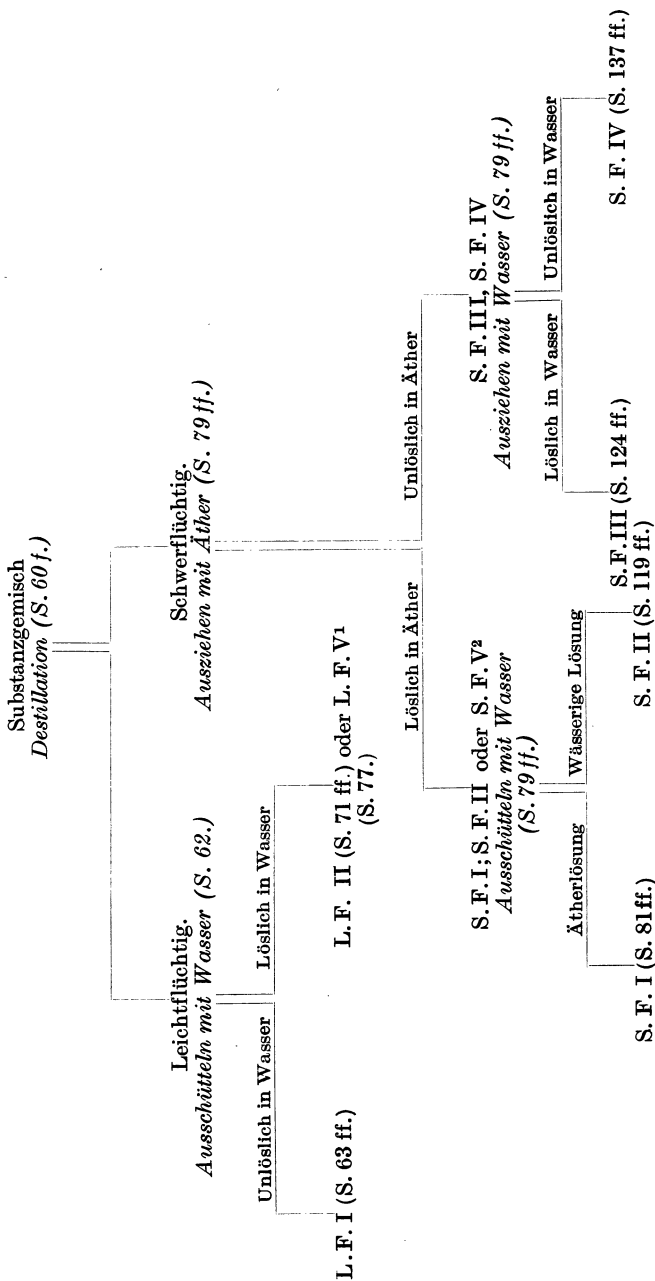
¹ Unter Zersetzung.² S. F. V ist von S. F. I nur durch Spezialmethoden zu trennen (S. 81, 143).

Tabelle 2. L. F. I. In Äther löslich, in Wasser schwerlöslich. (Vgl. S. 68 ff.)	
Höhere Alkohole, Ester, höhere Ketone, Acetale, Äther, Kohlenwasserstoffe, Alkyl- und Arylhalogenide	
<i>Umsatz mit Phthalsäureanhydrid, Abdestillieren (S. 68 f.) (oder Ausäthern)</i>	Destillat
Rückstand	Alles übrige.
Saure Phthalate der Alkohole (S. 64 f, 68 f.)	<i>Verseifen mit Natrontauge (S. 68 f.)</i> ¹
	Rückstand
	Alkalisches Lösung
Alles übrige, ferner höhere Alkohole aus den Estern ² . <i>Ausschütteln mit Bisulfidlösung</i> ³ (S. 69)	Verseifungsprodukte der Ester: Säuren L. F. II (S. 71 f.) und niedere Alkohole L. F. II (S. 73 f.)
Niederschlag und wässrige Lösung	Öl
Bisulfidverbindungen der Ketone (S. 64)	Alles übrige.
	<i>Spaltung der Acetale durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (S. 69)</i>
	Rückstand
	Salzsaure Lösung
Äther, Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen. <i>Ausschütteln mit konz. Salzsäure (S. 69)</i>	Niedere Aldehyde und Alkohole aus Acetalen.
	Rückstand
	Salzsaure Lösung
Kohlenwasserstoffe, Alkyl- u. Arylhalogenide. <i>Verseifen mit alkohol. Natron. Versetzen mit viel Wasser (S. 69 f.)</i>	Äther (S. 64) ⁴
Wässrige Lösung	Rückstand
Verseifungsprodukte der Alkylhalogenide (S. 67 f., 70)	Kohlenwasserstoffe, Arylhalogenide <i>Sulfurierung (S. 65 f, 70, 118 f.)</i>
	Rückstand
	Schwefelsaure Lösung
Sulfosäuren (S. 127 f.) von aromat. Kohlenwasserstoffen (S. 65 f.) und Arylhalogeniden (S. 67)	Aliphat. Kohlenwasserstoffe. (S. 65)

¹ Bei Gegenwart von Alkylhalogeniden (Probe! S. 67) verseift man mit konz. Salzsäure; hierbei werden auch Acetale gespalten. 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. Acetale werden von Bisulfid nur langsam zersetzt. ⁴ Höhere Äther lösen sich nicht in konz. Salzsäure.

Tabelle 3. L. F. II. In Äther und Wasser löslich. (Vgl. S. 75 f.)
 Säuren, Basen¹, Aldehyde, Ketone, Alkohole.
Ansäuern mit Salzsäure und Destillieren oder Ausäthern (K. St.)² (S. 75)

Salzsaure Lösung	Destillat oder Ätherlösung
Basen (S. 72 f.)	Alles übrige. <i>Neutralisieren mit Soda³ und destillieren oder ausäthern (K. St.) (S. 75)</i>
	Destillat oder Ätherauszug
	Rückstand oder wässrige Lösung
	Säuren (S. 71 f.)
	Alkohole, Aldehyde, Ketone. <i>Umsatz mit Phthalsäureanhydrid, destillieren (S. 75)</i>
Rückstand	Destillat
Saure Phthalate der Alkohole (S. 73 f., 68 f.)	Aldehyde, Ketone ⁴ (S. 73, 75 f.)

¹ Säuren und Basen können hier nicht gleichzeitig vorhanden sein.

² Im Extraktionsapparat (KUTSCHER-SREUDEI) mit Frittenplatte.

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. 81 ff.)

Säuren, Phenole, Basen, Neutralstoffe.

Ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung ausschütteln (S. 82 ff.)

Bicarbonatlösung		Ätherlösung
Starke Säuren (S. 84 ff.)	Alles übrige. Ausschütteln mit Sodatlösung (S. 82 ff.) ¹	
Sodalösung		Ätherlösung
Schwache Säuren, stärkere Phenole (S. 84 ff.)	Phenole, Basen, Neutralstoffe. Ausschütteln mit Natronlauge (S. 90 f.) ^{1, 2}	
Alkalische Lösung		Ätherlösung
Schwachsaure Phenole (S. 90 ff.)	Basen, Neutralstoffe. Ausschütteln mit Salzsäure (S. 94 ff.) ³	
Salzsaure Lösung		Ätherlösung
Amine (S. 96 ff.)	Neutralstoffe (S. 102 ff.) Tabelle 5. S. F. I D	

¹ Dabei können Ester und z. T. Halogenverbindungen verseift werden, z. B. Oxalester, Benzalchlorid usw. Man säuert daher die alkal. Lösung an, filtriert Säuren und Phenole ab (Ausäthern) und macht mit Barytwasser alkalisch. Niederschlag der Bariumsalze von Säuren leicht spaltbarer Ester; man untersucht nach S. 134 f. (Vgl. ferner S. 143.)

² Die alkalische Lösung ist sogleich anzusäuern (S. 90).

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. 114ff.)

Aldehyde, Alkohole, schwach basische Amine, Säureamide und -anilide, Ester, Alkylhalogenide, Nitroverbindungen, Ketone, Äther, Kohlenwasserstoffe, Arylhalogenide usw.

*Ätherische Lösung ausschütteln mit Bisulfittlösung (S. 115)*¹

Bisulfittlösung + Niederschlag		Ätherlösung	
Bisulfittverbindungen von Aldehyden und einigen Ketonen (S. 102 ff.)		Alles übrige. <i>Umsatz mit Phthalsäureanhydrid², lösen in Äther, ausschütteln mit Soda-lösung (S. 115 f.)</i>	
Niederschlag		Ätherlösung	
Alles übrige. <i>Einleiten von Chlorwasserstoffgas (S. 116)</i>		Sodaaflösung	
Chlorhydrate der schwachen ³ Basen, der Säureamide und -anilide (S. 109 ff.)		Saure Phthalate der Alkohole S.F. I (S. 107 f.)	
Äther		Äther	
Ester, Alkylhalogenide usw. <i>Verseifen mit Natronlauge⁴ bzw. konzentrierter Salzsäure (S. 116 f.), ausschütteln mit Äther</i>		Alkalische Lösung	
Ätherlösung		Säuren L. F. II, S. F. I—IV, Phenole, Alkohole L. F. II, S. F. III aus Estern (S. 105 ff., 110, 112)	
Alkylhalogenide, Nitroverbindungen usw. Alkohole L. F. I, S. F. I und II aus Estern ⁵ . <i>Verseifen mit Pott- aschelösung (S. 116 f.)⁶</i>		Nitroverbindungen, Ketone usw. <i>Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Ätherzusatz (S. 117)⁷</i>	
Säuren, Aldehyde, Alkohole aus Alkylhalogeniden (S. 112 f.)			

Ätherlösung	Salzsäurelösung
Ketone, Äther usw. <i>Umsatz mit Hydrocylaminchlorhydrat und Natronlauge. Ätherzusatz. Oder Abtrennung nach GIRARD⁸ (S. 117 f.).</i>	Amine aus Nitroverbindungen (S. 110, 113)
Alkalische Lösung	
Oxime der Ketone (S. 104)	Phenoläther, Kohlenwasserstoffe usw. <i>Spalten mit Jodwasserstoffsäure (Zeisel), Ätherzusatz, ausschütteln mit Natronlauge (S. 118)</i>
Ätherlösung	Flüchtig
Alkalische Lösung	
Kohlenwasserstoffe, Arylhalogenide (S. 118, 108 f, 112)	Alkyljodid aus Äthern (S. 108)

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. Abtrennung der Amine evtl. als Pikrate (zusammen mit einigen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern), der Amide durch Spaltung (S. 111). Chlornwasserstoff kann evtl. mit tertiären Alkoholen reagieren oder sich an Doppelbindungen anlagern; bei Hydrasoverbindungen erfolgt damit Benzidinumlagerung.

⁴ Ist mit methylalkoholischer Natronlauge Halogen abspaltbar, so wählt man die saure Verseifung. Sehr schwer verseifbare Ester sind mit methylalkoholischer Natronlauge zu verseifen. [Säureanhydride (S. 107), Schwefelsäureester (S. 114).] Dabei können Nitroverbindungen verändert werden, ferner werden Nitrile verseift (Ammoniakentwicklung). Reaktionen mit konzentrierter Salzsäure s. Anm. 3.

⁵ Abscheidung wie oben.

⁶ 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.

⁷ Hier werden auch Azoverbindungen usw. zu primären Aminen reduziert (S. 111).

⁸ Abtrennung mit Girardreagens, vgl. S. 118. GIRARD u. SANDULESCO; Helv. chim. Acta 19, 1095 (1936).

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. 123 f.)
 Säuren, arom. Aminosäuren, mehrwertige Phenole, Amine, Aminophenole¹, Säureamide, Hydroxylverbindungen.
Lösen in 2 n-Natronlauge², Extrahieren mit Äther (K.-St.) (S. 123)³

Alkalische Lösung		Ätherlösung	
Säuren und Phenole. <i>Einleiten von CO₂ mit Äther extrahieren (K.-St.) (S. 124)</i>	Ätherlösung	Basen, Säureamide usw. <i>Einleiten von HCl-Gas in die getrocknete Lösung (S. 124)</i>	Ätherlösung
Bicarbonatlösung	Niederschlag	Ätherlösung	Niederschlag
Säuren (S. 120)	Phenole, Aminosäuren ⁴ . <i>Einleiten von HCl-Gas in die getrocknete Lösung (S. 124)</i>	Hydroxylverbindungen (S. 122)	Chlorhydrate der Amine und Säureamide. <i>Lösen in 2 n-Salzsäure⁵, extrahieren mit Äther (K.-St.) (S. 124)</i>
Chlorhydrate der Aminosäuren (S. 121)	Ätherlösung	Ätherlösung	Salzsaure Lösung
	Niederschlag	Säureamide (S. 122 f.)	Basen (S. 121 f.)
	Phenole (S. 121)		

¹ Bei Gegenwart von Aminophenolen (starke Dunkelfärbung und Verharzung mit Alkali) löst man zuerst in Salzsäure und äthert Säuren, Phenole usw. aus (S. 123 f.).

² Ist die Alkalikonzentration zu gering, so gehen die Phenole mit in den Äther. Bei Dunkelfärbung extrahiert man in Stickstoffatmosphäre.

³ Es können auch Oxime vorhanden sein, die z. T. vom Äther aufgenommen werden, z. T. in der alkalischen Lösung verbleiben. 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 hier 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.

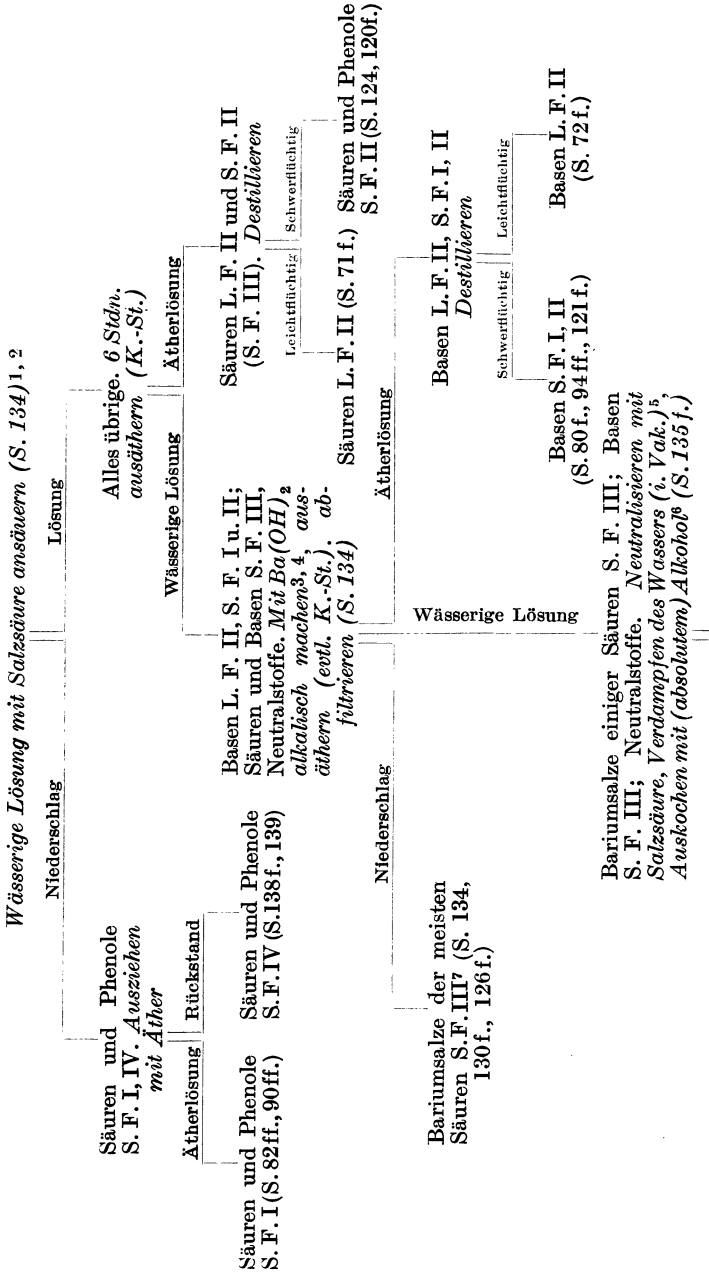
⁵ Dabei tritt häufig teilweise Zersetzung der Säureamide ein (Formamid).

Tabelle 8. S. F. IV. In Äther und Wasser schwer- oder unlöslich. (Vgl. S. 142.)
Säuren, Phenole, Basen, Neutralstoffe, Salze von Basen und Säuren aus allen Gruppen.

Salzsaure Lösung		Rückstand
Säuren und Phenole S. F. II und III. Salzsaure Salze der Basen L. F. II, S. F. I bis IV. 5 Stckn. <i>Extrahieren mit Äther (K.-St.)</i>	Säuren und Phenole S. F. I, IV, salz- oder schwefelsaure Salze von Basen S. F. I, IV, Neutralstoffe. <i>Erwärmen mit Natronlauge¹, kalt filtrieren</i>	
Ätherlösung	Alkalische Lösung	Rückstand
Säuren und Phenole S. F. II (S. 124, 120).	Säuren S. F. III. Salzsaure Salze der Basen L. F. II, S. F. I bis IV. <i>Mit Soda alkalisch machen, ausäthern (evtl. K.-St.)</i>	Basen S. F. I, IV. Neutralstoffe. <i>Ausäthern</i>
Ätherlösung	Sodalösung	Rückstand
Basen L. F. II, S. F. I, II (Tab. 7, S. 153 rechts unten)	Säuren S. F. III, Basen S. F. III (Tab. 7, S. 152 f. Mitte)	Ätherlösung
	Niederschlag	Basen S. F. I (S. 94ff.)
	Basen S. F. IV (S. 140)	Basen S. F. IV, Neutralstoffe, <i>Auskochen mit Salzsaure (S. 140)</i>
	Neutralstoffe (S. 140 f.)	Rückstand
		Salzsaure Lösung
		Basen S. F. IV. (S. 140)

¹ Dabei werden Säureanhydride verseift, z. B. Phthalsäureanhydrid.

Tabelle 7. S. F. III. In Äther unlöslich, in Wasser löslich. (Vgl. S. 133 ff.)
 Oxy-, Polycarbonsäuren, Aminosäuren, Basen, Säureamide, Polyhydroxyverbindungen, Salze von Säuren, Phenolen
 und Basen aus allen Gruppen.



Rückstand	Alkoholische Lösung
Bariumsalze einiger Säuren S. F. III, einige Kohlehydrate (S. 134 ff.), BaCl ₂ .	Basen S. F. III, Säure- amide, Neutralstoffe. <i>Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäure- lösung (S. 136)</i>
Rückstand	Alkoholische Lösung
Pikrate niederer Säure- amide, Polyoxyverbindungen. <i>Verdampfen zur Trockene⁵, Ausziehen mit wenig Wasser</i>	Niederschlag Pikrate von Basen S. F. III und den mei- sten Säureamiden S. F. III (S. 136, 129)
Rückstand	Wässrige Lösung
Pikrate niederer Säureamide (S. 136, 129)	Polyoxyverbindungen (S. 136, 128)

¹ Polysaccharide (z. B. Rohrzucker) werden dabei invertiert.

² Sind Calciumsalze anwesend, so muß der Trennungsgang abgeändert werden. Mit Soda wird CaCO₃ mit den Basen S. F. I und S. F. IV ausgefällt. Andernfalls würde später CaCl₂ in den Alkohol gehen. Nach dem Ausäthern bzw. Abfiltrieren der Basen und des CaCO₃ säuert man zur Zersetzung der Natriumsalze der org. Säuren die wässrige Lösung mit Salzsäure an, trennt die Säuren wie oben ab und macht mit Ba(OH)₂ alkalisch. Weiter wie oben.

³ Bei Anwesenheit von sehr leicht (unter 80°) flüchtigen Basen (Geruch) verfähre man nach Seite 136, 3.

⁴ Über die Fällung der Säuren mit Bleiacetat siehe S. 137.

⁵ Glykol und Glycerin gehen infolge ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdampf z. T. verloren.

⁶ Dabei kann evtl. milchsaures Barium in Lösung gehen (vgl. S. 136).

⁷ Der Niederschlag enthält evtl. BaCl₂.

Sachverzeichnis^{1,2}

Acetale, aliphat. 64, 69.
Acetamid 129.
Acetanilid 109, 111, 116.
Acetessigester 91.
Aceton s. Ketone, niedere aliphat.
L. F.
Acetonitril s. Nitrile.
Acetophenon s. Ketone, aliphat. aromat.
Acridin 99.
Adipinsäure 138.
Äpfelsäure 126, 136.
Äthanolamin 128.
Äther, niedere aliphat. L.F. 63, 67.
—, höhere aliphat. S. F. 106.
—, aromat. 106, 116.
Äthersäuren, aromat. 84.
Äthylchlorid 67.
Äthylendiamin 128.
Aldazine 143.
Aldehyde, niedere aliphat. L. F.
73, 75.
—, höhere aliphat. S.F. 102, 115.
—, aromat. 102, 115.
Alizarin 87, 139.
Alkalisalze s. Salze anorgan. Basen.
Alkohole, niedere aliphat. L.F.II.
73, 75.
—, höhere aliphat. L.F.I 64, 68, 70.
—, höhere aliphat. S.F.I 107, 115.
—, aliphat.-aromat. 107, 115.
—, mehrwertige 128.
Ameisensäure 71f.
Amidsäuren 88.
Amine, niedere aliphat. L.F. 72, 75f.
—, höhere aliphat. und hydroaromat.
S.F.I, II 96, 101, 121.
—, aliphat.-aromat. S.F.I, II 96,
101, 121.
—, aromat. S.F.I. C 96ff., 100ff.
—, schwach basische S.F.I. D 109,
116.

Amine, Unterscheidung mit salpetriger
Säure 96, 100.
—, Trennungen von primären, sekundären
und tertiären 100f.
Aminoalkohole 121, 128.
— -anthrachinone 140.
— -azoverbindungen 97, 140.
— -benzolsulfosäure 139.
— -gruppe, Einfluß auf Flüchtigkeit
und Löslichkeit 24.
— -naphthalinsulfosäure 139.
— -phenole 93, 122, 123, 139.
— -phenoläther 97.
— -säuren, aliphat. 127.
— —, aromat. 83, 87, 89, 121, 124.
— -säureester 97.
Ammoniak 132.
Ammoniaksalze 132, 134ff.
Amylalkohol 64.
Anilin 97.
Anisol s. Phenoläther.
Anissäure s. Äthersäuren, aromat.
Anthracen 140.
Anthrachinon 140.
Anthranilsäure 87, s. Aminosäuren,
aromat.
Antipyrin 129.
Arsenverbindungen, organ. 57.
Ausschütteln 49.
Azine 140, 143.
Azoverbindungen 111.
Azoxyverbindungen 111.

Basen s. auch Amine.
— quaternäre 128.
— L.F.II 72, 75f.
— S.F.I 94ff.
— S.F.II 121f., 123f.
— S.F.III 128, 134ff.
— S.F.IV 140, 142.
Barbitursäure 139.
Benzalchlorid 113.

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.

² Reagenzien ist in Klammer ein R beigefügt: (R).

- Benzaldehyd s. Aldehyde, aromat.
 Benzidin 94, 97.
 Benzidinderivate 140.
 Benzin 66.
 Benzoessäure s. Säuren, aromat.
 Benzoessäureanhydrid s. Säureanhydride.
 Benzol 65.
 Benzolsulfamide, Darstellung 100f.
 Benzolsulfchlorid (R) 100.
 Benzonitril s. Nitrile S.F.
 Benzophenon s. Ketone, aromat.
 Benzotrichlorid 113.
 Benzoylchlorid (R) 46.
 Benzoylierung von Aminen 97.
 Benzylalkohol s. Alkohole, aliphatisch-aromat.
 Benzylamin 96, 121.
 Benzylchlorid 113.
 Bernsteinsäure 126, 135, 138.
 Betaine 133.
 Bindon (R) 97.
 Bindung, homöopolar 6.
 —, heteropolar 6.
 Biosen 128.
 Brenztraubensäure 120.
 Bromlösung (R) 46, 65.
 p-Bromphenacylbromid (R) 85.
 p-Bromphenacylester, Darstellung 85.
 Buttersäure 120.
 Butylalkohol 64.
 Campher 104.
 Camphersäure 138.
 Carbazol 141.
 Carbodiimide (R) 72, 85f.
 Chinolin 99, 101.
 Chinon 103, 143.
 Chloralhydrat 123.
 Chlorameisensäureester 68.
 Chloranil 141.
 Chloranilsäure 139.
 Chloressigsäureester 68.
 Chlorhydrine 123.
 Chlorkohlensäureester 68.
 Chloroform 67.
 Chlorpikrin 68.
 Cholin 128.
 Chrysen 140.
 Citronensäure 126, 135.
 Coffein 129, 139.
 Crotonsäure 120.
 Cumol 109.
 Cyanursäure 139.
 Cyclohexen 65.
 Cyclohexan 66.
 Cyclohexanon 104.
 Decahydronaphthalin oder Dekalin 109.
 Destillation, fraktionierte 48.
 Dialyse 9, 30.
 Diamine, aliphatisch. 128.
 —, aromat. 97, 122.
 Dicarbonsäuren, aliphatisch. 120, 126, 138.
 Dichloräthylen 67.
 Di-p-dimethylaminophenyl-carbodiimid (R) 72, 85.
 Dihydroresorcin 127.
 Diketone (α) 104.
 — (β) 91.
 Dimedon (R) 76, 103.
 Dimethylanilin 98f., 101.
 — (R) 66, 108.
 Dimethyldihydroresorcin (R) 76, 103.
 Dimethylsulfat 114, 143.
 Dimethylsulfid 68.
 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (R) 64f., 73.
 2,4-Dinitrochlorbenzol (R) 64.
 2,4-Dinitrophenylhydrazin (R) 73, 103.
 Dioxan 46.
 Diphenylamin 95, s. ferner Amine, schwach basische S.F.I.D.
 Diphenylharnstoff 140.
 —-thioharnstoff 141.
 Einheitlichkeit, Prüfung auf 50, 53.
 Einteilung der organ. Verbindungen 30, 32f.
 Flaidinsäure 85.
 Elemente, Prüfung auf 57ff.
 Enolverbindungen 90, 91.
 Epichlorhydrin 67.
 Essigsäure 71, 76.
 Essigsäureanhydrid 77.
 — (R) 97, 100.
 Ester, aliphatisch. L.F. 63, 69, 75.
 —, aliphatisch. und aromat. S.F. 105ff., 116.
 —, durch Wasser zersetzliche 143.
 Estersäuren, aromat. 86.
 Eugenol 92.
 Eutektische Temperatur, Anwendung zur Identifizierung organ. Verbindungen 40.

- Fenchon 104.
 Fette 106.
 Fettsäuren s. Säuren, aliphat.
 Filtrieren 48.
 Flüchtigkeit 9f.
 Flüchtigkeit, Prüfung auf 58.
 Formaldehyd s. Aldehyde, niedere aliphat.
 Formamid 129.
 Formanilid 122 (109, Anm. 2).
 Fumarsäure 138.
 Furfurol 122.
- Gallussäure 82, 138.
 Girard-Reagens (R) 118.
 Glutarsäure 120.
 Glycerin 128.
 Glycerinmono-(di-)acetat 122.
 Glycerinmono-(di-)methyläther 122.
 Glykol 125, 128.
 Glykolsäure 120.
 Guajacol 92.
 Guanidin 128.
- Halogen, Prüfung auf 58.
 — -aniline 98, 113.
 — -benzoesäuren 88.
 — -carbonsäuren, aliphat. S.F.I 86, 88.
 — —, aliphat. S.F.II 121.
 — —, aliphat. S.F.IV 139.
 — —, arom. 88, 139.
 — -carbonsäureamide 114.
 — -carbonsäureanilide 114.
 — -essigsäuren 121.
 — -essigester 68, 112.
 — -kohlenwasserstoffe, aliphat. L.F. 67, 70.
 — —, aliphat. S.F.I 113.
 — —, arom. L.F.I 66f.
 — —, arom. S.F.I 112f., 118.
 — -nitroverbindungen 113.
 — -phenole 86, 88, 92.
 — -wasserstoffsäure Salze s. Salze, anorgan. Säuren.
- Harnsäure 139.
 Harnstoff 129, 136.
 Harnstoffderivate 129.
 Harnstoffe, acylierte, Darstellung 72, 85.
 Hauptprüfung 59—153.
 Hexamethylentetramin 128.
 Hexanitrodiphenylamin 139.
 Hexite 128.
- Hippursäure 139.
 Hydrazinderivate 96, 99.
 Hydroxylamin-chlorhydrat (R) 117.
 Hydroxylverbindungen s. Alkohole, Phenole.
 —, Flüchtigkeit und Löslichkeit 20.
 — S.F.II 122.
 — S.F.III 128.
- Identifizierung organ. Verbindungen 38ff., 50ff.
 Indol 112.
 Isatin 139, 141.
 Isocyanate L.F. 77.
 — S.F. 143.
 Isopren 65.
- Kaliumpermanganatlösung (R) 46.
 Kaliumsalze s. Salze anorgan. Basen.
 Ketazine 140, 143.
 Ketocarbonsäuren, aliphat. 120.
 —, arom. 86.
 β -Ketocarbonsäureester 91.
 Ketone, niedere aliphat. L.F.II 73, 75.
 —, höhere aliphat. L.F.I 64, 69.
 —, höhere aliphat. S.F.I 103f., 115, 117f.
 —, aliphat.-aromat. 104, 117f.
 —, arom. 104, 117f., 140.
 Kohlenwasserstoffe L.F.I 65f., 69f.
 — S.F.I 108f., 118f.
 — S.F.IV 137, 140.
 Kohlehydrate 128, 135ff.
 Kresol 92.
 Kresole 92, 94.
 Kutscher-Steudel-Apparat 64.
- Lactone 107, 122, 143.
 Lävulinsäure 120.
 Leichtflüchtige Verbindungen 60ff.
 — —, Trennung von schwerflüchtigen 60f.
 — —, Trennung in die Hauptgruppen L.F.I, II, V 62f.
 L.F.I 63ff., Trennungen 68ff.
 L.F.II 71ff., Trennungen 75f.
 L.F.III 76.
 L.F.IV 76.
 L.F.V 77.
- Limonen 108.
 Literatur 41f.
 Löslichkeit 13.
 —, Prüfung auf 59.

- Makromoleküle 28ff.
 Maleinsäure 126.
 Malonsäure 120.
 Mandelsäure 120.
 Mannit 128.
 Mercaptane 63.
 Metaldehyd 140.
 Metalle, Prüfung auf 58.
 Metallorganische Verbindungen 57.
 Metallsalze s. Salze anorgan. Basen.
 Methoxylbestimmung nach Zeisel 108.
 Methylal 64.
 Methylanilin 98.
 Methylenchlorid 47, 67.
 Michlersches Keton 140.
 Milchsäure 125, 126, 136.
 Mischprobe 40f., 52f.
 Mischsäure (R) 66.
 Monosen 128.
- Naphthalin 109.
 Naphthionsäuren 139.
 Naphthole 90ff., 94.
 Naphtholäther 108.
 Naphtholsulfosäuren 128.
 Naphthylamin 97.
 α -Naphthylisocyanat (R) 65, 75, 107.
 Natriumsalze s. Salze von anorgan. Basen.
 Natriumsulfat, wasserfreies 46.
 Neutralstoffe L.F.I 63ff.
 — L.F.II 73ff.
 — S.F.I 102ff.
 — S.F.II 122f.
 — S.F.III 128f.
 — S.F.IV 140f.
- Nitrile L.F. 75.
 — S.F. 110f.
- Nitro-aldehyde, arom. 110.
 — -alkohole 110.
 — -aniline 98, 110.
 — -anthrachinone 140.
 — -benzoesäuren 87.
 — -benzoesäureester 110, Darstellung 73f.
 — -benzol s. Nitrokohlenwasserstoffe S.F.
- p- — -benzolsulfochlorid (R) 97.
 p- — -benzoylchlorid (R) 46, 65, 73f., 107.
 p- — -benzylechlorid (R) 85, 97.
 p- — -benzylester, Darstellung 85.
 — -carbonsäuren, arom. 87, 139.
 — -carbonsäureester 110.
- Nitro-kohlenwasserstoffe L.F. 66.
 — — S.F.I 110, 117.
 — — S.F.IV 140.
 — -naphthole 87, 139.
 — -phenole 87f., 92.
 p- — -phenylhydrazin (R) 64, 73, 103.
 p- — -phenylhydrazone, Darstellung 73, 75.
 3- — -phthalimidkalium (R) 67.
 3- — -phthalsäureanhydrid (R) 68.
- Ölsäure 83, 85.
 Osazone 140.
 Oxalsäure 126, 135.
 Oxanilsäure 88.
 Oxime 122, 143.
 —, Darstellung 117f.
 Oxyamine 121, 125, 128.
 Oxy-anthrachinone 92, 137, 139.
 — -azoverbindungen 92, 139.
 — -benzoesäuren s. Oxy Säuren, arom.
- -polycarbonsäuren 126.
 — -säuren, aliph. 120, 126f.
 — —, arom. 86f., 88, 120.
 — -verbindungen s. Hydroxylverbindungen.
- Paraffine 66, 69f., 109.
 Paraformaldehyd 140.
 Paraldehyd 64.
 Petroläther 66.
 Phenole, stark saure S.F.I. A 82ff., 87, 89.
 —, schwach saure S.F.I B 90ff.
 — S.F.II 121, 123f.
 — S.F.IV 139, 142.
 —, mehrwertige 93f., 121, 123f.
- Phenol-äther 108, 118.
 — -aldehyde 91, 94.
 — -carbonsäuren 87, 89f.
 — -carbonsäureester 91, 94.
 — -ester 107.
 — -sulfosäuren 128.
- Phenylendiamine 97, 122.
 Phenylhydrazide 112, 140.
 Phenylhydrazin 94f., 99.
 — (R) 103.
 Phenylhydrazone 140.
 —, Darstellung 103.
- Phenylisocyanat (R) 65, 75, 107.
 Phosphorverbindungen, organ. 57.
 Phthalanilsäure 88.

- Phthalestermethode 68, 115f.
 Phthalimid 139.
 Phthalimidkalium (R) 67.
 Phthalsäuren 138, s. a. arom. Säuren.
 Säuren.
 Phthalsäureanhydrid 140.
 Phthalsäureanhydrid (R) 68, 115.
 Physikalische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe 9f.
 --- von organ. Verbindungen mit anorgan. Substituenten 15ff.
 Pikrate 128f., 73, 98f.
 Pikrinsäure 87, 89, 83.
 --- (R) 73, 98f., 128.
 Pikrylchlorid 143.
 Pinakon 122.
 Pinen 108.
 Piperazin 128.
 Piperidin 73.
 Polyamine, aliph. 125, 128.
 Polycarbonsäuren, aliph. 126, 135, 138.
 Polyhydroxylverbindungen S.F.III 128 (125).
 Polynitraniline 140.
 Polynitrophenole 83, 87, 139.
 Polynitroverbindungen 110, 140.
 Polyoxybenzoensäuren 120f.
 Polyoxycarbonsäuren, aliph. 126, 135.
 Polyoxymethylene 140.
 Polyoxyverbindungen s. Polyhydroxylverbindungen.
 Propionsäure 71, 76.
 Pyrazolonderivate 139.
 Pyridin 73.
 Pyridinium-acetylhydrazidchlorid (R) 118.
 Pyrrol 66.

Quantitative Trennung 50, 60.
 --- Bestimmung 50, 60.

Reagenzien 46.

Saccharin 139.
Säuren, niedere aliph. L. F. II 71ff. 75f.
 ---, mittlere aliph. S.F.I 84f.
 ---, mittlere aliph. S. F. II 120, 123f.
 ---, höhere aliph. S.F.I 85.
 ---, aliph.-aromat. 84f.
 ---, arom. 86f.
- Säuren**, S. F. I 82ff. Trennungen 89f.
 --- S.F.II 120f., 123f.
 --- S.F.III 126ff., 134ff.
 --- S.F.IV 138f., 142.
Säure-amide S.F.I 111, 116.
 --- S.F.II 122ff.
 --- S.F.III 129, 135f.
 --- S.F.IV 139f., 142.
 --- -anhydride L.F.V 77.
Säure-anhydride S.F. 107, 140, 143.
 --- -anilide S.F.I D 109ff., 116.
 --- S.F.II 122, 124.
 --- S.F.IV 139f.
 --- -Darstellung 71f., 85ff., 120.
 --- -anilidderivate, schwach saure S.F.I B 92, S.F.IV 139.
 --- -chloride, Darstellung 71f., 85ff., 120.
 --- -halogenide L.F.V 77.
 --- S.F.V 143.
 --- -hydrazide 112, 140.
 --- -imidchloride 143.
 --- -imidderivate sauer 139.
 --- -toluide Darstellung 71f., 85ff., 120.
Salicylsäure s. Phenolcarbonsäuren.
Salpetersäureester 66.
Salpetrige Säure (R) 96f.
Salpetrigsäureester 66.
Salze (S.F.III) anorgan. Säuren mit organ. Basen 125, 129f., 134ff.
 --- (S.F.III) anorgan. Basen mit organ. Säuren und Phenolen 125, 130ff., 134ff.
 --- (S.F.III) organ. Säuren mit organ. Basen und Ammoniak 125, 132f., 134ff.
 --- (S.F.IV) anorgan. Säuren mit organ. Basen 137, 141.
 --- (S.F.IV) anorgan. Basen mit organ. Säuren 137, 141.
 --- (S.F.IV) organ. Säuren mit organ. Basen 138, 142.
Schiffsche Basen 143.
Schleimsäure 126.
Schmelzpunkt 11f., 50ff.
 --- mikroskopische Bestimmung 39, 40, 51.
Schwefel, Prüfung auf 57.
Schwefelkohlenstoff 68.
Schwefelsäureester 114, 143.
Schwefelsäure Salze s. Salze anorgan. Säuren.

- Schwerflüchtige Verbindungen 77ff.
 —, Trennung in die Hauptgruppen 79ff.
 — — S.F.I 78, 81ff.
 — — S.F.II 78, 119ff.
 — — S.F.III 78, 124ff.
 — — S.F.IV 79, 137ff.
 — — S.F.V 79, 143.
- Seifen 83, s. Salze anorg. Basen.
 Semicarbazid (R) 64, 103.
 Semicarbazone 140.
 —, Darstellung 103.
 Senföle L.F. 68.
 — S.F. 114, 143.
 S.F.I 82ff., Trennungen 89f., 93f., 100ff., 114ff.
 S.F.II 119ff., Trennungen 123f.
 S.F.III 124ff., Trennungen 133ff.
 S.F.IV 137ff., Trennungen 142.
 S.F.V 143.
- Siedepunkt, Bestimmung 53f., 58.
 Stickstoff, Prüfung auf 57.
 Stilben 109.
 Styrol 65.
 Sulfamidderivate 93, 114, 139, 141.
 Sulfanilidderivate 93, 114, 139, 141.
 Sulfanilsäure 139.
 Sulfide 68, 114.
 Sulfone 141.
 Sulfosäuren 127f.
 Sulfosäure-chloride 143.
 — -ester 114, 143.
- Terpene 108.
 Tetrachlorkohlenstoff 67.
 Tetrahydrochinolin 98.
 Tetralin 109.
 Thio-äther 114.
 — -ester 114.
 — -harnstoff 129.
 — -naphthole 88.
 — -phen 68.
 — -phenol 86.
 — -säuren 72.
- Thio-säureamide 93, 141.
 — -säureanilide 93, 141.
 — -salicylsäure 88.
 Thymol 90.
 Toluidine 97, 102.
 Toluolsulfamide, Darstellung 100f.
 p-Toluolsulfochlorid (R) 97, 100f.
 Tricarballylsäure 126.
 Trichloräthylen 67.
 Trimethylamin (R) 66.
 Trimethylammoniumacetylhydrazid-chlorid (R) 118.
 Triphenylchloromethan 143.
 Tyrosin 139.
- Ultrafiltration 9, 30.
 Umkrystallisieren 47f.
 Urethanderivate 122f.
 Urethane, Darstellung 65, 75, 107.
- Valeriansäure 120.
 Vanillin 82, 86.
 Verbindungen, typisch organische 15f.
 —, typisch anorganische 16ff.
 —, mit gemischt organisch-anorganischem Verhalten 19ff.
 Veresterung mit Methanol und HCl 138.
 Voranalyse 59.
 Vorprüfung 56ff.
- Weinsäure 126, 135.
- Xylole 65f.
- Zeisel, Methoxylbestimmung 108.
 Zersetzlichkeit, Prüfung auf 58.
 — mit Wasser, Prüfung auf 61f., 79.
 Zimtsäure 86.
 Zucker 128, 135ff.
 Zusammenstellung der Analysen 44ff.