

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse

Von

Dr. Hermann Staudinger

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

Fünfte Auflage

unter Mitarbeit von

Dr. Werner Kern

pl. ao. Professor für organische Chemie
an der Universität Mainz



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1948

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse

Von

Dr. Hermann Staudinger

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

Fünfte Auflage

unter Mitarbeit von

Dr. Werner Kern

pl. ao. Professor für organische Chemie
an der Universität Mainz



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

ISBN 978-3-642-53155-2 ISBN 978-3-642-53154-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-53154-5

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright 1929, 1939 and 1948 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag OHG,
in Berlin, Göttingen and Heidelberg 1948
Softcover reprint of the hardcover 5th edition 1948

Vorwort zur fünften 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 fünften 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 den weiteren Auflagen keine wesentlichen Änderungen mehr vorgenommen worden. Ferner danken die Unterzeichneten Herrn Dr. H. Kämmerer, Assistenten am organ.-chem. Institut der Universität Mainz, für die sorgfältige Durchsicht der Korrektur. An die Fachgenossen richten wir die Bitte, uns auch fernerhin durch Anregungen zur weiteren Verbesserung und Ergänzung des Analysenganges zu unterstützen.

Freiburg i. Br., Sommer 1948
Prof. Dr. H. STAUDINGER

Mainz, Sommer 1948
Prof. Dr. W. KERN

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	12
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	19
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
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

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

Inhaltsverzeichnis.	V
	Seite
c) Filtrieren	48
d) Fraktionierte Destillation	48
e) Ausschütteln	49
f) Chromatographische Adsorption	50
g) Quantitative Trennung	51
4. Prüfung der Einzelbestandteile auf Einheitlichkeit und Identifizierung derselben	51
a) Feste Stoffe	51
b) Flüssige Substanzen	54
5. Analysengang	56
Vorprüfung.	
I. Beschreibung der physikalischen Eigenschaften	58
II. Prüfung auf Elemente	58
III. Prüfung auf Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit	60
IV. Prüfung auf Löslichkeit	60
Hauptprüfung.	
L. F. Leichtflüchtige Verbindungen (organische Lösungsmittel)	62
Trennung der leichtflüchtigen von den schwerflüchtigen Verbindungen	62
Trennung der leichtflüchtigen Verbindungen in die Hauptgruppen L. F. I und L. F. II	63
Trennung der Gruppe L. F. V von Verbindungen der Gruppe L. F. I	64
L. F. I. In Äther lösliche, in Wasser schwerlösliche Verbindungen	64
A. Säuren (S-haltig: Mercaptane)	64
B. Phenole	} sind hier nicht vorhanden.
C. Basen	
D. Neutralstoffe	65
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff, evtl. Sauerstoff.	65
1. Aliphatische Ester.	65
2. Aliphatische Acetale und Paraldehyd, höhermolekulare Ketone (von C ₄ —C ₆)	66
3. Aliphatische Äther	66
4. Höhermolekulare aliphatische Alkohole	66
5. Kohlenwasserstoffe	67
α) Ungesättigte aliphatische bzw. hydroaromatische Kohlenwasserstoffe	67
β) Aromatische Kohlenwasserstoffe	67
γ) Paraffinkohlenwasserstoffe und Cycloparaffine	68
b) Enthält weiter Stickstoff	68
Ester der salpetrigen Säure und der Salpetersäure. Aliphatische Nitroverbindungen	68
c) Enthält weiter Halogen	68
1. Jodhaltig: Alkyljodide	68
2. Chlor- oder bromhaltig	69
α) Kein Halogen nachweisbar: aromatische Halogenverbindungen	69
β) Halogen nachweisbar: aliphatische Halogenverbindungen	69

	Seite
d) Enthält weiter Chlor und Stickstoff	70
e) Enthält weiter Schwefel	70
f) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff: Senföle	70
Trennung verschiedener in Wasser schwerlöslicher Verbindungen L.F. I	70
L.F. II. In Äther und Wasser leichtlösliche Verbindungen	73
A. Säuren	73
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Niedere Fettsäuren	73
b) Enthält weiter Schwefel: Thiosäuren	74
B. Phenole kommen hier nicht vor	74
C. Basen: Enthält Stickstoff	74
1. Die wässrige Lösung reagiert neutral: Pyridin und Homologe	75
2. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch: Aliphatische Amine, Piperidin	75
D. Neutralstoffe	75
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	75
1. Niedere aliphatische Aldehyde und Ketone	75
2. Niedere aliphatische Alkohole	76
3. Niedere aliphatische Ester	77
b) Enthält weiter Stickstoff: Niedere aliphatische Nitrile	77
Trennung verschiedener wasserlöslicher Verbindungen L.F. II.	77
L.F. III. In Äther unlösliche, in Wasser lösliche Verbindungen	78
L.F. IV. In Äther und Wasser unlösliche Verbindungen (kommen hier nicht vor)	79
L.F. V. Durch Wasser zersetzliche Verbindungen	79
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Essigsäureanhydrid	79
b) Enthält weiter Halogen: Aliphatische Säurehaloide	79
c) Enthält weiter Stickstoff: Isocyanate	79
Trennungen in der Gruppe L.F.V	79
S. F. Schwerflüchtige Verbindungen	79
1. Es liegen nur Substanzen einer Hauptgruppe vor	80
S.F. I. Die Substanz ist in Äther leicht, in Wasser nicht oder schwer löslich	80
S.F. II. Die Substanz ist in Äther und Wasser leicht löslich	80
S.F. III. Die Substanz ist in Wasser leicht, in Äther schwer oder nicht löslich	81
S.F. IV. Die Substanz ist in Äther und Wasser schwer oder nicht löslich	81
S.F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen	81
2. Es liegen Substanzen aus verschiedenen Hauptgruppen vor	81
Trennung der Gruppe S.F. (Schwerflüchtige Verbindungen) in die Hauptgruppen	81
A. Trennung von Gemischen der Gruppen I, III und IV	82
B. Trennung von Gemischen der Gruppen I und II	82
C. Trennung von Gemischen der Gruppen I, II, III und IV	83
D. Trennung der Gruppe V von anderen Gruppen	83
S.F. I. In Äther leicht-, in Wasser schwer- oder nichtlösliche Substanzen	84

	Seite
A. Säuren und Phenole mit stark saurem Charakter	84
1. Die Säure ist flüssig oder tiefschmelzend (unter 100°)	87
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	87
α) Gesättigte Säuren: Fettsäuren von mittlerem Molekulargewicht und aliphatisch-aromatische Säuren	87
β) Ungesättigte Säuren	88
b) Enthält weiter Halogen: Halogensubstituierte höhere Fettsäuren und Halogenphenole	88
c) Enthält weiter Schwefel: Thiophenol	88
2. Feste, höherschmelzende (über 100°) Säuren	88
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	88
α) Zeigt keine Eisenchloridreaktion	88
Gesättigte und ungesättigte aromatische Säuren	88
β) Die Säure gibt Eisenchloridreaktion	89
Phenolcarbonsäuren und sauer reagierende Phenole	89
b) Enthält weiter Stickstoff	90
Aromatische Aminocarbonsäuren; aromatische Nitrocarbonsäuren, ferner schwachbasische Aminocarbonsäuren. Nitrophenole und Nitronaphthole. Amid- und Anilidderivate von Di-, evtl. Polycarbonsäuren	90
c) Enthält weiter Halogen	90
Halogensubstituierte Phenole und halogensubstituierte Säuren	90
d) Enthält weiter Schwefel: Thiosalicylsäure, Thionaphthole	91
3. In Äther sehr leicht, in Wasser lösliche Säuren bzw. Phenole (s. Gruppe S.F. II A, S. 122)	91
Trennungen in der Gruppe A	91
B. Phenole, Naphthole und Enolverbindungen sowie Säureimmitterivate mit saurem Charakter	92
1. Beim Ansäuern tritt eine Ausscheidung ein	94
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	94
α) Reagiert mit Phenylhydrazin: Phenolaldehyde und Enolverbindungen	94
β) Reagiert nicht mit Phenylhydrazin, Phenole, Naphthole, Phenolcarbonsäureester	94
b) Enthält weiter Stickstoff	94
α) Nitrophenole	94
β) Einfache Oxyazoverbindungen	95
γ) Säureanilidderivate	95
c) Enthält weiter Halogen: Halogenphenole	95
d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff: Sulfamidderivate	95
2. Beim Ansäuern erfolgt keine Ausscheidung: Aminophenole	95
Trennungen in der Gruppe B	96
C. Basen	97
1. Starkbasische Amine, in Wasser schwer löslich	98
2. Schwachbasische Amine, in Wasser schwer löslich	98
a) Primäre aromatische Amine	99
α) Enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, evtl. Sauerstoff: Anilin und Homologe, Nitroaniline usw.	99
β) Enthält weiter Halogen: Halogenaniline	100
b) Sekundäre aromatische Amine	100

	Seite
c) Tertiäre aromatische und cyclische Amine	101
d) Phenylhydrazin und dessen Substitutionsprodukte mit freier NH ₂ -Gruppe	102
3. Amine, die in Wasser und in Äther leicht löslich sind (s. Gruppe S. F. II C, S. 124f)	102
Trennungen in der Gruppe C	102
D. Neutrale organische Substanzen und sehr schwache Basen	104
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff, evtl. Sauerstoff	105
1. Reagiert sofort mit Phenylhydrazin: Aldehyde, Chinone	105
2. Reagiert nicht oder nur langsam mit Phenylhydrazin	106
α) Ketone: Aromatische Ketone. Aliphatisch-aromatische Ketone. Cyclische Ketone. α-Diketone, γ-Diketone. Unge- sättigte Ketone, spez. α, β-ungesättigte Ketone	106
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 Alko- holen. Ester von in Wasser leicht-, in Äther schwerlös- lichen 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	107
γ) Alkohole: aliphatische und aliphatisch-aromatische Al- kohole, Terpenalkohole	110
δ) Äther: Phenoläther	110
ε) Kohlenwasserstoffe: Ungesättigte aliphatische Kohlen- wasserstoffe. Flüssige und feste aromatische Kohlen- wasserstoffe. Feste und flüssige gesättigte Kohlenwasser- stoffe ohne aromatischen Charakter	111
b) Enthält noch Stickstoff	112
1. Schwachbasische Verbindungen, die aber mit 2 n-Salzsäure keine Salze bilden	112
2. Nitroverbindungen	112
3. Nitrile	113
4. Azoverbindungen	113
5. Säureamide, Säureanilide und Derivate	113
6. Säurehydrazide (Phenylhydrazide usw.)	114
7. Cyclische Verbindungen. Indolderivate	114
c) Enthält weiter Halogen	114
1. Halogen im aromatischen Kern substituiert	114
α) Halogen- und Polyhalogensubstitutionsprodukte aroma- tischer Kohlenwasserstoffe	115
β) Halogensubstituierte aromatische Aldehyde, Säureester. Alkohole und Phenoläther	115
2. Halogen in der Seitenkette aromatischer Verbindungen substituiert	115
3. Rein aliphatische Halogenverbindungen	115
d) Enthält weiter Halogen und Stickstoff	116
1. Halogennitroverbindungen	116
2. Halogensubstituierte aromatische Amine mit schwachbasi- schem Charakter	116

	Seite
3. Saureanilidderivate von halogensubstituierten Aminen oder Säuren	116
4. Amid- bzw. Anilidderivate aliphatischer halogensubstituierter Säuren	116
e) Enthält weiter Schwefel	116
1. Thioäther, Thioester	116
2. Ester der Schwefelsäure	116
3. Ester von aliphatischen und aromatischen Sulfosäuren	117
f) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel	117
1. Senföle	117
2. Sulfosäureamidderivate von sekundären Aminen	117
Trennungen in der Gruppe D	117
S. F. II. In Wasser und Äther leichtlösliche Substanzen	121
A. Säuren	122
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	122
I. Die wässrige Lösung zeigt keine Eisenchloridreaktion	122
1. Aromatische Oxysäuren: Mandelsäure	122
2. Aliphatische Säuren: Ketocarbonsäuren, ungesättigte Säuren, Fettsäuren, Dicarbonsäuren, Oxysäuren	123
II. Die wässrige Lösung zeigt Eisenchloridreaktion	123
3. Polyoxybenzolcarbonsäuren	123
b) Enthält weiter Stickstoff: Aromatische Aminosäuren	123
c) Enthält weiter Halogen: Halogensubstituierte Fettsäuren und Dicarbonsäuren	123
B. Phenole: Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer und zeigt Eisenchloridreaktion	124
1. Mehrwertige Phenole	124
2. Enolverbindungen	124
C. Basen: Enthält Stickstoff	124
a) Aliphatisch-aromatische Amine	124
b) Aromatische Diamine	124
c) Aminophenole	125
D. Neutralstoffe	125
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Hydroxylverbindungen	125
b) Enthält weiter Stickstoff: Säureamide, -anilide, Oxime	125
c) Enthält weiter Halogen: Chloralhydrat	125
Trennungen in der Gruppe S. F. II	126
S. F. III. In Wasser leicht-, in Äther schwer- oder nichtlösliche Substanzen	127
A. Säuren: Die wässrige Lösung reagiert sauer	129
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	129
1. Zeigt keine Eisenchloridreaktion: Gesättigte und ungesättigte aliphatische Di- und Polycarbonsäuren, Oxysäuren	129
2. Zeigt Eisenchloridreaktion: Dihydroresorcin	130
b) Enthält weiter Stickstoff	130
Aliphatische Aminosäuren	130
c) Enthält weiter Schwefel	130
Sulfosäuren, speziell aromatische	130

B. Phenole sind hier nicht vorhanden.	
C. Basen: Enthält Stickstoff	131
Die wässrige Lösung reagiert alkalisch: Aliphatische Polyamine und Aminoalkohole	131
D. Neutralstoffe	131
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	131
1. Polyhydroxylverbindungen: reduzieren FEHLINGSche Lö- sung nicht	131
2. Zucker: FEHLINGSche Lösung wird reduziert	131
b) Enthält weiter Stickstoff	132
Die wässrige Lösung reagiert neutral oder schwach sauer: Säureamidderivate	132
c) Enthält weiter Stickstoff und Schwefel: Thioharnstoff	132
E. Salze	132
1. Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen	132
I. Die Base scheidet sich aus	132
α) Die Base ist in Äther löslich: Salze aromatischer Basen von Gruppe S.F. I, C (S. 99)	132
β) Die Base ist in Äther unlöslich: Salze höhermolekularer aromatischer Basen von Gruppe S.F. IV, C (S. 143)	132
II. Es tritt keine Ausscheidung ein	132
α) Die Base ist mit Wasserdampf leicht flüchtig: Salze von aliphatischen Aminen	132
β) Die Base ist schwerflüchtig, aber mit Äther extrahier- bar: Salze von aromatischen Diaminen	132
γ) Die Base ist in Wasser löslich, aber mit Äther nicht extrahierbar	132
γ_1) Salze der Basen S.F. III C und Salze quartärer Ammoniumbasen	132
γ_2) Salze von Aminosäuren	133
γ_3) Salze von Aminophenolen	133
γ_4) Salze von löslichen Farbstoffen	133
2. Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren, evtl. Phenolen	133
a) Enthält neben Metall nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	133
I. Beim Ansäuern fällt die Säure (bzw. das Phenol) fest oder flüssig aus	133
α) Die Säure ist in Äther löslich: Salze der Säuren und Phenole von S.F. I A oder B	133
β) Die Säure ist in Äther nicht löslich: Salze der Säuren von S.F. IV	133
II. Beim Ansäuern tritt keine Ausscheidung ein	133
α) Die Säure ist mit Äther extrahierbar	133
Salze von leichtflüchtigen Fettsäuren (L.F. II A, S. 73)	133
Salze von schwerflüchtigen Säuren der Gruppe S.F. II A (S. 122), evtl. von S.F. III A (S. 129)	134
β) Die Säure ist mit Äther nicht extrahierbar	134
b) Enthält neben Metall noch Stickstoff	134

	Seite
I. Beim Ansäuern scheiden sich die Säuren bzw. Phenole aus	134
α) In Äther löslich: Salze der Säuren (Phenole) von S. F. I A oder B	134
β) In Äther unlöslich: Salze der Säuren (Phenole) von S. F. IV A oder B	134
II. Die Säuren bzw. Phenole scheiden sich nicht aus	134
α) Salze von aliphatischen Aminosäuren	134
β) Salze von aromatischen Aminosäuren	134
γ) Metallsalze von Aminophenolen	134
c) Enthält neben Metall noch Schwefel	134
α) Mercaptanderivate	134
β) Bisulfitderivate von Aldehyden und Ketonen	134
γ) Alkylschwefelsäure Salze	135
δ) Salze von Sulfo Säuren	135
d) Enthält neben Metall noch Stickstoff und Schwefel	135
3. Salze organischer Säuren mit organischen Basen, ferner Ammoniaksalze	135
4. Innere Salze: Betaine	136
Trennungen in der Gruppe S. F. III	136
S. F. IV. In Äther und Wasser schwer- oder nichtlösliche Substanzen	140
A. Säuren: In Sodalösung löslich	141
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	141
α) Aliphatische und alicyclische Polycarbonsäuren	141
β) Aromatische Säuren	141
b) Enthält weiter Stickstoff	142
α) Höhermolekulare stickstoffhaltige Säuren	142
β) Phenolderivate: Polynitrophenole	142
γ) Säureamid- und Säureimiderivate	142
δ) Heterocyclische Verbindungen	142
c) Enthält weiter Halogen	142
Halogensubstitutionsprodukte von Säuren S. F. IV	142
d) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff	142
α) Aminobenzol- und Aminonaphthalinsulfosäuren	142
β) Saccharin	142
B. Phenole: In Natronlauge löslich	142
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Oxyanthrachinone	142
b) Enthält weiter Stickstoff: Aminophenole	142
C. Basen: Enthält Stickstoff	143
Höhermolekulare Basen	143
D. Neutralstoffe	143
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und evtl. Sauerstoff	143
α) Höhermolekulare und kondensierte Kohlenwasserstoffe	143
β) Höhermolekulare Ketone	143
γ) Anhydride	143
δ) Polymerisationsprodukte von Aldehyden	143
b) Enthält weiter Stickstoff	143
α) Aromatische Nitroverbindungen und Polynitroverbindungen	143

	Seite
β) Säureamide, Säureanilide und Säurehydrazide	143
γ) Phenylhydrazone, Osazone, Ketazine	143
δ) Cyclische Verbindungen	144
c) Enthält weiter Halogen: Chloranil usw.	144
d) Enthält weiter Schwefel: Sulfone	144
e) Enthält weiter Schwefel und Stickstoff	144
Sulfamidderivate, Thiosäureamidderivate, Diphenylthioharnstoff	144
E. Salze	144
1. Unlösliche Salze anorganischer Säuren mit organischen Basen	144
2. Unlösliche Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren	144
3. Unlösliche Salze organischer Säuren mit organischen Basen .	145
Trennungen in der Gruppe S. F. IV	145
S. F. V. Durch Wasser zersetzliche Substanzen oder solche, die durch verdünnte Alkalien und Säuren verändert werden.	146
a) Enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	146
Ester. Anhydride. Lactone. Chinone	146
b) Enthält weiter Stickstoff	146
Isocyanate. Oxime. Schiff'sche Basen	146
c) Enthält weiter Halogen, evtl. Schwefel und Stickstoff	146
Säurehaloide. Triphenylchlormethan. Säureimidchloride. Pikrylchlorid. Sulfosäureester. Dimethylsulfat. Sulfosäurechloride. Senföle	146
Trennungstabellen 1—8	147—156
Sachverzeichnis	157

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 Gasmisches 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 Schwierig-

2 Der Unterschied zwischen anorganischer und organischer Analyse.

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

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.

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 35 000 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 ein-

zelter 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 ein Gemisch von verschiedenen Reaktionsprodukten, denen noch unveränderte Ausgangsmaterialien beigemengt 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 Neben-

produkte. 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 Gefrierpunktniedrigung 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 homöopolaren, 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.

Viele organische Substanzen sind fest und krystallisiert. 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 krystallisierten, 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.

Für die Trennung eines Gemisches organischer Verbindungen ist es sehr wesentlich, daß außer den typisch 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

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.