

O. NEUNHOEFFER
Analytische Trennung und Identifizierung
organischer Substanzen

Analytische Trennung und Identifizierung organischer Substanzen

Für den Gebrauch in Unterrichtslaboratorien

von

Otto Neunhoeffter

Prof. mit Lehrstuhl an der Humboldt-Universität Berlin

unter Mitarbeit von

Dr. Heinz Woggon und Dr. Günter Lehmann

Mit 4 Abbildungen



WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung
Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.

Berlin 1960



Copyright 1960 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag,
Verlagsbuchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.

Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der photomechanischen Wiedergabe, der Herstellung von
Mikrofilmen und der Übersetzung, vorbehalten. Archiv-Nr. 5211560

Printed in Germany. Satz und Druck: Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto), Leipzig

Vorwort

Wer die Gelegenheit hatte, die Entwicklung in den Unterrichtslaboratorien der deutschen Hochschulen in organischer Chemie während der letzten Jahrzehnte zu verfolgen, konnte die Feststellung machen, daß sich die Studierenden vor und auch einige Zeit nach dem ersten Weltkrieg vorwiegend mit der experimentellen Arbeit im Laboratorium beschäftigten und deshalb sogar nur schwer zu einem regelmäßigen Besuch der Vorlesungen zu veranlassen waren. Es folgte dann eine Periode, in der versucht wurde, eigentliches experimentelles Können durch einen vermehrten apparativen Aufwand zu ersetzen. Nach dem zweiten Weltkrieg zeigte sich eine vermehrte Tendenz, an die Stelle experimenteller Arbeit theoretische Überlegungen zu setzen. Im Zusammenhang damit beobachtet man heute häufig einen bedauerlichen Rückgang der wirklichen experimentellen Fähigkeiten und eine Überbewertung des Lehrbuchwissens. Dieser Entwicklung wurde in Deutschland durch die Zerstörung zahlreicher Unterrichtslaboratorien wesentlicher Vorschub geleistet. Sie scheint aber allgemeiner Natur zu sein, denn sowohl im angelsächsischen wie im sowjetischen Raum sind ähnliche Erscheinungen zu beobachten. Es ist einleuchtend, daß ein Fortschreiten dieser Entwicklung die Fruchtbarkeit des chemischen Arbeitens auf die Dauer vermindern müßte.

Die Grundlage des naturwissenschaftlichen Arbeitens besteht darin, Schlüsse auf Grund exakt beobachteter Versuche zu ziehen. Wo die Verfasser dieses Buches einen Rückgang in der experimentellen Befähigung unserer Studenten beobachtet haben, beruhte er, abgesehen von einer gewissen Abneigung gegen das experimentelle Arbeiten, auf einer ungenügenden Beobachtung und Auswertung der Versuche, insbesondere im Hinblick auf die Versuchsführung selbst. Der Vater des chemischen Unterrichts, JUSTUS V. LIEBIG, hat die chemische Analyse zweifellos aus dem Grunde in das Unterrichtslaboratorium eingeführt, weil sie praktisch die einzige Methode ist, bei der der Unterrichtende mit Sicherheit kontrollieren kann, ob die Versuche richtig beobachtet werden und zu den richtigen Schlußfolgerungen führen. Es war ein großes Verdienst STAUDINGERS, daß er die Einführung der qualitativen organischen Analyse in den chemischen Unterricht durch eine entsprechende Anleitung propagierte.

Einer der wesentlichen Mitarbeiter STAUDINGERS bei der Abfassung der „Anleitung zur organischen qualitativen Analyse“, WALTER FROST, hatte den Ehrgeiz, einen vollständigen Trennungsgang zu schaffen, ähnlich dem in der anorganischen Analyse üblichen. Dieses Vorhaben wurde in einer durchaus beachtenswerten Weise verwirklicht, es hat aber den eigentlichen Unterrichtszweck der organischen Analyse kaum gefördert. Die Vielfalt der organischen Substanzen erfordert eine Beweglichkeit in der Anstellung der Versuche und auch in der Beobachtung, der ein Trennungsgang, der naturgemäß ziemlich schematisch durchgearbeitet werden muß, nicht sehr förderlich ist.

Verschiedene weitere Bearbeiter dieses Gebietes legen den Hauptwert auf exakte Identifizierungsmethoden, die aber auch wenig zu Beobachtungen und zur Auswertung der Beobachtungen anregen. Sie führen aber dazu, daß eine anderweitig gemachte Beobachtung und Schlußfolgerung durch ein exaktes Experiment erhärtet wird. Es erscheint uns möglich, die wesentlichen didaktischen Gesichtspunkte dieser beiden grundlegend verschiedenen Methoden bei einer Behandlung der organischen Analyse zu vereinigen. In diesem Sinne ist das vorliegende Buch hauptsächlich für Unterrichtslaboratorien bestimmt, wenn es auch dem älteren Chemiker vermutlich mancherlei Anregung zu bieten vermag. Es ist absichtlich kurz gefaßt, um einmal den Preis möglichst niedrig halten zu können, aber auch damit keinesfalls der Verdacht entstehen kann, als sollte der Studienstoff vermehrt werden. Manches ist daher ungesagt geblieben oder nur in Form von Literaturhinweisen erwähnt. Wesentlich muß aber auch bei der ausführlichsten Darstellung die persönliche Einflußnahme des Assistenten oder Dozenten bleiben. In diesem Sinne habe ich zahlreichen Mitarbeitern meines Berliner Institutes zu danken.

Dem Verlag danke ich für sehr viel Verständnis bei der Drucklegung.

Berlin, Januar 1960

O. Neunhoeffer

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	V
Einleitung	1
1. Teil. Allgemeine Zusammenhänge	3
I. Allgemeine Methoden zur Darstellung einheitlicher Substanzen	3
a) Destillation	3
b) Sublimation	6
c) Kristallisation	7
d) Schmelzpunkt	8
II. Prüfung auf einzelne Elemente	10
III. Die funktionellen Gruppen	11
IV. Allgemeine Regelmäßigkeiten	13
a) Reaktionsfähigkeit	13
b) Siedepunkt	13
c) Schmelzpunkt	15
d) Löslichkeit	16
e) Volumen, Dichte	17
f) Optische Eigenschaften	18
1. Refraktion	18
2. Dispersion	19
3. Absorption	19
4. Fluoreszenz	20
5. Drehung der Ebene des polarisierten Lichts	20
g) Geruch	21
V. Prinzipien der Trennung	21
a) Äther-Wasser	21
b) Saure Bestandteile	22
c) Basische Bestandteile	23
d) Carbonylverbindungen	23
e) Einführung saurer und basischer Gruppen	24
VI. Prinzipien der Erkennung	24
a) Schwefelsäure	24
b) Natrium	25
c) Alkalische Hydrolyse	25
d) Permanganat	26
e) Brom	26
f) Tetranitromethan	26
g) Maleinsäureanhydrid	26
h) Eisen(III)-chlorid	27
i) Alkalische Kupfer(II)-salzlösung	27
j) Ammoniakalische Silberlösung	28

	Seite
k) Diazobenzolsulfonsäure	26
l) Fluoresceinprobe	29
m) Reduktionsprobe	29
n) Salpetrige Säure	29
VII. Papierchromatographie zur Identifizierung von Homologen und Isomeren.	
Aminosäuren, Zucker, Phenole	30
a) Zucker	34
b) α -Aminosäuren	35
c) Phenole	35
VIII. Literatur zur organischen Analyse	36
2. Teil	40
IX. Kurzer Trennungsgang	40
a) Allgemeines Trennungsschema	40
b) Substanzen, die sich gegenseitig ausschließen	41
c) Erhitzungsprobe	42
d) Störungen der Destillation	42
e) Störungen der selektiven Lösung	42
f) Identifizierung	42
g) I. Hauptgruppe: Destillation unter Normaldruck	42
1. Prüfung auf einzelne Elemente	43
2. Kristallisierbare Substanzen	44
3. Löslichkeit in Wasser	44
4. Säuren	45
5. Nitrile	45
6. Amine	45
7. Alkohole, Aldehyde, Ketone	45
8. Ester, Acetale, Äther, Kohlenwasserstoffe	46
9. Ester der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs	46
10. Halogenverbindungen	46
11. Kohlenwasserstoffe	47
12. Identifizierung	47
13. Bilanz	47
h) II. Hauptgruppe: Vakuumdestillation	47
1. Substanzgemisch der Vakuumdestillation	48
2. Der stark saure Anteil	48
3. Der schwach saure Anteil	48
4. Die basischen Anteile	49
5. Ätherlösliche Neutralbestandteile	50
α) Carbonylverbindungen	50
β) Alkohole	50
γ) Ester	51
δ) Acetale	51
ϵ) Halogenkohlenwasserstoffe	51
ζ) Kohlenwasserstoffe	51
i) III. Hauptgruppe: Substanzen des Destillationsrückstandes	52
1. In Wasser leicht-, in Äther schwer- oder unlösliche Substanzen	52
α) Mehrwertige Alkohole	53
β) Zucker	53
γ) Hydroxycarbonsäuren	53

	Seite
δ) Aminosäuren	53
ε) Sulfonsäuren	54
ζ) Mehrwertige Amine	54
2. Der ätherlösliche Anteil	54
3. Der stark saure Anteil	54
4. Der schwach saure Anteil	55
5. In Säure lösliche Substanzen	56
6. Neutralbestandteile	58
α) Karbonylverbindungen	58
β) Chinone	58
γ) Hydroxyverbindungen	58
δ) Ester	59
ε) Lactone	59
ζ) Schwer hydrolysierbare Säureanhydride	60
η) Äther	60
θ) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	61
ι) Gesättigte Kohlenwasserstoffe	61
κ) Halogenkohlenwasserstoffe	61
λ) Stickstoffhaltige, neutral reagierende Substanzen	61
7. In Wasser und Äther schwerlösliche Verbindungen	62
3. Teil. Identifizierungsreaktionen	63
Allgemeine Bedingungen der Identifizierung	63
X. Identifizierung von Kohlenwasserstoffen	63
a) Paraffine	63
b) Hydroaromaten	64
c) Olefine	64
d) Konjugene	65
e) Aromatische Kohlenwasserstoffe	65
1. Nitrierung	65
2. Sulfonsäurechloride und Sulfonamide	66
3. Aroylbenzoesäuren	67
f) Allgemeine Methoden der Oxydation	67
1. Permanganatoxydation	67
g) Additionsverbindungen	68
1. Pikrinsäure, Styphninsäure	68
2. 1,3,5-Trinitrobenzol	68
3. 2,4,7-Trinitrofluorenon	69
XI. Halogenkohlenwasserstoffe	69
a) Alkylhylogenide	69
1. N-Alkyl-isothioharnstoffpikrate	69
2. Alkoxybenzoesäuren	70
3. Pikrinsäureadditionsprodukte der β-Naphtyläther	71
4. Acylamine aus Halogenkohlenwasserstoffen	71
b) Polyhalogenverbindungen, aromatische Halogenverbindungen	71
XII. Identifizierung von Hydroxyverbindungen und Äthern	72
a) Alkohole und Phenole	72
b) Veresterung	72
1. Darstellung der Acetate	72
2. Darstellung der Benzoate und p-Nitrobenzoate	73

	Seite
3. Benzoylierung nach SCHOTTEN und BAUMANN	73
4. Ester der 3,5-Dinitrobenzoesäure	73
5. Phenyl- und α -Naphtyl-urethane	74
6. Saure Ester der 3-Nitrophthalsäure	75
c) Verätherung	75
1. p-Nitrobenzyläther	75
2. Aryläther der Glykolsäure	75
d) Äther	76
1. Spaltung mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid	76
e) Aromatische Äther	76
XIII. Sulfhydrylverbindungen	77
a) Merkaptane und Thiophenole	77
b) Thioäther	77
XIV. Carbonylverbindungen. Aldehyde, Ketone, Oxycarbonylverbindungen, Zucker, Acetale, Chinone	78
a) Carbonylverbindungen	78
1. Darstellung der Oxime	79
2. Darstellung der Oxime in Gegenwart von Pyridin	79
3. Darstellung der Semicarbazone	79
4. Darstellung der p-Nitrophenylhydrazone	80
5. 2,4-Dinitrophenylhydrazone	80
6. Regenerierung der Carbonylverbindungen aus den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen mit Lävulinsäure	81
b) Spezifische Reagentien für Aldehyde	81
1. Darstellung der Dimedonderivate	82
2. Hydroxanthinderivate	82
3. Darstellung der Tetrahydroimidazolderivate	83
c) Acetale	83
d) 1,2-Dicarbonylverbindungen	83
1. Darstellung der Bis-phenylhydrazone	84
2. Darstellung der Chinoxaline	84
e) 1,3-Diketone	84
f) 1,4-Diketone	84
g) Zucker	85
1. Darstellung der Osazone	85
2. Darstellung der Acetylderivate der Zucker	86
h) Chinone	86
XV. Carboxylverbindungen	87
a) Carbonsäuren	87
1. p-Bromphenacylester	87
2. p-Nitrobenzylester	88
3. Amide, Anilide und substituierte Anilide	88
4. Phenylhydrazide	89
5. Salze der Carbonsäuren mit S-Benzylisothioharnstoff	89

	Seite
b) Carbonsäurehalogenide	90
c) Säureanhydride	90
d) Säureamide und substituierte Säureamide	90
1. Darstellung der Xanthyl derivative	91
e) Harnstoff und Harnstoffderivate	92
f) Säurenitrile	92
1. Thioglykolsäurederivate	93
g) Ester	93
1. Aminolyse	93
2. Umesterung	94
h) Hydroxysäuren	95
 XVI. Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff	 95
a) Darstellung der Benzalverbindungen	96
b) Kupferkomplexsalze	96
c) Darstellung der Isoxazole	97
b) Pyrazolderivate	97
 XVII. Sulfonsäuren	 98
a) Salzbildung	98
1. S-Benzylisothiuramate	98
2. Phenylhydrazonium-sulfonate	98
3. Toluidiniumsulfonate	99
4. Sulfonamide, substituierte Sulfonamide	99
b) Sulfonsäurechloride	99
c) Sulfonamide	99
 XVIII. Amine	 100
a) Salzbildung	100
1. Pikrate	100
2. Hydrochloride	101
b) Acylierung	101
1. Formyl derivative	101
2. Acetyl derivative	101
3. Benzoyl derivative	102
4. 4-Nitro-benzoyl derivative	102
c) Dinitrophenylierung	102
d) Quaternierung tertiärer Amine	103
1. Quartäre Jodide	103
2. Quartäre Toluolsulfonate	103
e) 1,2-Diamine	103
1. Acylierung von 1,2-Diaminen	103
2. Chinoxaline	104
 XIX. Aminosäuren	 104
a) β -Naphthalinsulfonsaure Salze	104

	Seite
b) Acylierung	105
1. Benzoylaminosäuren	105
2. 3,5-Dinitrobenzoylaminosäuren	105
3. p-Toluolsulfonsäurederivate	105
c) 2,4-Dinitrophenylderivate	105
XX. Hydrazinderivate	106
a) Monosubstituierte Hydrazine	106
b) Hydrazoverbindungen	106
XXI. Azoverbindungen	107
XXII. N-Hydroxylaminverbindungen	107
4. Teil. Tabellen	108
Tabelle 1. Siedepunkte	108
Tabelle 2. Siedepunkte, Dichte und Brechungsindizes von Halogenkohlenwasserstoffen	110
Tabelle 3. Schmelzpunkte von Aroylbenzoesäuren	111
Tabelle 4. Schmelzpunkte von Alkoxybenzoesäuren	111
Tabelle 5. Schmelzpunkte einiger S-Alkyl-iso-thiuroniumpikrate	111
Tabelle 6. Schmelzpunkte von α -Naphthylurethanen	111
Tabelle 7. Schmelzpunkte einiger Diphenyl-tetrahydroimidazolderivate	112
Sachregister	113

Einleitung

Die Analyse als eine Unterrichtsmethode in der Chemie ist von JUSTUS v. LIEBIG eingeführt worden. Sie ist bis heute das sicherste System, um kontrollieren zu können, ob auf Grund zweckmäßig angestellter Versuche und exakter Beobachtungen die richtigen Schlüsse gezogen werden. Während in der anorganischen Analyse die zweckmäßige Versuchsführung durch den festliegenden Trennungsgang gewährleistet ist, muß bei der organischen Analyse der Experimentierende in vielen Fällen über die Zweckmäßigkeit der anzustellenden Versuche selbst entscheiden. Dies ist jedoch nur auf Grund eines gewissen Kenntnisstandes möglich. Das hierzu Notwendige soll durch dieses kurzgefaßte Buch vermittelt werden. Es ist deshalb falsch, nur das Kapitel „Kurzer Trennungsgang“ aufzuschlagen und nach diesem die Analyse zu beginnen.

Der Inhalt gliedert sich in vier Hauptabschnitte. Im ersten sind die allgemeinen Zusammenhänge und Methoden beschrieben, im zweiten die wesentlichen Gesichtspunkte eines Trennungsganges, im dritten die Identifizierungsreaktionen, der vierte enthält Tabellen. Wiederholungen sind in der Regel vermieden. Daher setzt die Anwendung des zweiten Abschnittes die Kenntnis des ersten und einen Überblick über den dritten voraus. Grundsätzlich soll sich hierdurch jedoch keine Vermehrung des Lernstoffes ergeben, sondern er soll nur in einer anwendungstechnisch zweckmäßigen Weise vermittelt werden. Voraussetzung ist allerdings, daß eine beträchtliche Anzahl von Tatsachen in das Bereitschaftswissen aufgenommen werden.

Man kann sich hier nicht mit einem kategorischen „Unmöglich“ ausreden. Das Chemiestudium ist nicht für Gedächtnisschwache. Zudem ist Gedächtnisschwäche in den meisten Fällen nicht angeboren, sondern beruht auf mangelnder Intensität bei der Beschäftigung mit dem Stoff. Der große Umfang des Stoffes der modernen Chemie macht es allerdings notwendig, daß man sich etwa 2 Jahre seines Lebens mit völliger Ausschließlichkeit mit Chemie beschäftigt. In den meisten Fällen liegt das organische Praktikum innerhalb dieser 2 Jahre. Für diese Zeit müssen das Motorrad, die Freundin, die Briefmarkensammlung und der Diskutierklub, gleichviel welcher Richtung, zurückgestellt werden.

Es ist verständlich, daß im Rahmen eines solchen Buches mehr Einzelprobleme angeschnitten werden, als bei den einfacheren Analysen des Unterrichts im allgemeinen vorkommen. Dennoch sollte jeder Student mindestens eine Analyse durchführen, die ein wirkliches Problem einschließt; es ist hierbei durchaus nicht abzulehnen, daß er vom Assistenten auf dieses spezielle Problem hingewiesen wird. Die Lösung eines erheblichen Teiles dieser Probleme wird in das Bewußtsein der Laboratoriumsgemeinschaft eingehen, auch wenn jeder einzelne nur eines oder zwei bearbeitet hat. Nur durch derartige Maßnahmen läßt sich der notwendige Unterrichts-