

Anleitung zur quantitativen Bestimmung  
der  
**organischen Atomgruppen.**

Von

**Dr. Hans Meyer,**

Assistent für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

---

*Mit in den Text gedruckten Abbildungen.*



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1897

ISBN 978-3-662-35857-3

ISBN 978-3-662-36687-5 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-36687-5

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1897

## Vorwort.

---

Das vorliegende Schriftchen verfolgt in erster Linie den Zweck, den Studirenden der organischen Chemie als analytischer Leitfaden zu dienen, wird aber auch — wie ich hoffe — manchem erfahreneren Fachgenossen gelegentlich von Nutzen sein.

Mit der weiteren Verbreitung der Methoden und der dadurch bedingten Sichtung des Guten vom Minderwerthigen wird auch das von vielen Seiten gegen diese Art des organisch-analytischen Arbeitens gehegte Misstrauen schwinden und wird gewiss in kurzer Zeit auch dieses, bis jetzt mit Unrecht wenig gepflegte Kapitel der chemischen Forschung die ihm gebührende Beachtung und Entwicklung finden.

In der Beschreibung der einzelnen Verfahren bin ich in der Regel den Originalangaben gefolgt, habe indess überall dort, wo diesbezüglich Erfahrungen zu Gebote standen, die zweckmässigste Modifikation der Methode der Beschreibung zu Grunde gelegt.

Ausser den in den Anmerkungen aufgeführten Arbeiten habe ich noch die folgenden grösseren Werke wiederholt zu benutzen Gelegenheit gefunden:

Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl.

Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, 2. Aufl.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 2. Aufl.

V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie.

Seelig, Organische Reaktionen und Reagentien.

Vortmann, Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe.

Dass ich auch die Kohlenstoff-freien N- und J-haltigen Atomkomplexe unter die „organischen“ gerechnet habe, bedarf wohl kaum der Begründung.

Und somit sei dieses Büchlein der wohlwollenden Nachsicht seiner Leser empfohlen.

Wien, im April 1897.

**Der Verfasser.**

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
I. Bestimmung der Hydroxylgruppe ( $-\overset{\text{I}}{\text{OH}}$ ) . . . . .	3
A. Acetylierungsmethoden . . . . .	4
1. Die Verfahren zur Acetylierung . . . . .	4
a) Acetylierung mittelst Acetylchlorid . . . . .	5
b) Acetylierung mit Essigsäureanhydrid . . . . .	6
c) Acetylierung durch Eisessig . . . . .	7
2. Isolierung der Acetylprodukte . . . . .	7
3. Bestimmung der Acetylgruppen . . . . .	8
a) Verseifungsmethoden . . . . .	8
b) Additionsmethode von Goldschmiedt . . . . .	12
c) Destillationsverfahren . . . . .	13
B. Benzoylierungsmethoden . . . . .	15
1. Verfahren zur Benzoylierung . . . . .	15
a) Benzoylieren mittelst Benzoylchlorid . . . . .	15
b) Benzoylieren mit Benzoësäureanhydrid . . . . .	19
c) Benzoylieren mittelst substituierter Benzoësäurederivate und Acylierung durch Benzosulfonchlorid . . . . .	19
2. Analyse der Benzoylderivate . . . . .	21
C. Acylierung durch andere Säurereste . . . . .	23
D. Ableitung von Karbamaten mittelst Harnstoffchlorid . . . . .	24
E. Alkylierung der Hydroxylgruppe . . . . .	25
F. Benzylirung der Hydroxylgruppe . . . . .	26
G. Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat . . . . .	26
II. Bestimmung der Karboxylgruppe ( $-\overset{\text{I}}{\text{CO}}.\text{OH}$ ) . . . . .	28
A. Bestimmung der Karboxylgruppe durch Analyse der Metall- salze der Säure . . . . .	28
B. Titration der Säuren . . . . .	30
C. Indirekte Methoden . . . . .	30
1. Karbonatmethode (Goldschmiedt und Hemmelmayr) . . . . .	30
2. Ammoniakmethode (Mc. Ilhiney) . . . . .	31

	Seite
3. Schwefelwasserstoffmethode (Fuchs) . . . . .	32
a) Volumetrische Bestimmung . . . . .	33
b) Titrimetrische Bestimmung . . . . .	34
4. Jod-Sauerstoffmethode (Baumann-Kux) . . . . .	36
D. Bestimmung der Karboxylgruppen durch Esterifikation . . . . .	39
E. Bestimmung der Basicität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze . . . . .	40
III. Bestimmung der Methoxylgruppe ( $\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H}_3\text{O}-$ ) . . . . .	45
A. Methode von Zeisel . . . . .	45
1. Verfahren für nicht flüchtige Substanzen . . . . .	47
2. Modifikation des Verfahrens für leicht flüssige Substanzen . . . . .	49
B. Beckmann's Methode zum Nachweis von Methoxyl und Aethoxyl . . . . .	51
IV. Bestimmung der Aethoxylgruppe ( $\overset{\text{I}}{\text{C}}_2\text{H}_5\text{O}-$ ) . . . . .	53
V. Bestimmung der Karbonylgruppe ( $\overset{\text{II}}{\text{C}}=\text{O}$ ) . . . . .	53
A. Karbonylbestimmung mittelst Phenylhydrazin . . . . .	53
1. Darstellung von Phenylhydrazonen (E. Fischer) . . . . .	53
2. Indirekte Methode von H. Strache . . . . .	56
Darstellung substituierter Hydrazone . . . . .	61
B. Darstellung von Oximen (V. Meyer) . . . . .	63
C. Darstellung von Semikarbazonen (Baeyer, Thiele) . . . . .	66
D. Darstellung der Pikrate von Amidoguanidinderivaten der Ketone (Baeyer) . . . . .	69
E. Paraamidodimethylanilin . . . . .	71
VI. Bestimmung der Methylimidgruppe ( $\overset{\text{II}}{\text{N}}\text{CH}_3$ ) . . . . .	72
Methode von J. Herzig und H. Meyer . . . . .	72
a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist . . . . .	72
b) beim Vorhandensein mehrerer Alkylgruppen . . . . .	74
c) Bestimmung der Alkylgruppen nach einander . . . . .	75
d) Methylbestimmung bei einem Körper, der zugleich Meth- oxylgruppen enthält . . . . .	75
VII. Bestimmung der Aethylimidgruppe ( $\overset{\text{II}}{\text{N}}\text{C}_2\text{H}_5$ ) . . . . .	77
A. Bestimmung nach J. Herzig und H. Meyer . . . . .	77
B. Unterscheidung der Methylimidgruppe und der Aethylimid- gruppe . . . . .	77
VIII. Bestimmung der Nitrilgruppe ( $\overset{\text{I}}{\text{C}}\equiv\text{N}$ ) . . . . .	78
IX. Bestimmung der Amidgruppe ( $\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{O NH}_2$ ) . . . . .	80

	Seite
X. Bestimmung der Amingruppe ( $\overset{\text{I}}{\text{NH}_2}$ ) . . . . .	81
A. Bestimmung aliphatischer Amingruppen . . . . .	81
1. mittelst salpetriger Säure . . . . .	81
2. Analyse von Salzen und Doppelsalzen . . . . .	82
3. Acylierungsverfahren . . . . .	82
B. Bestimmung aromatischer Amingruppen . . . . .	82
1. Titration der Salze (Menschutkin). . . . .	83
2. Methoden, welche auf der Diazotirung der Amingruppe beruhen . . . . .	83
a) Ueberführung der Base in einen Azofarbstoff . . . . .	83
b) Indirekte Methode . . . . .	84
c) Azomidmethode (Meldola und Hawkins). . . . .	85
d) Sandmeyer-Gattermann'sche Reaktion . . . . .	86
3. Analyse von Doppelsalzen . . . . .	88
4. Acylierungsverfahren . . . . .	88
XI. Bestimmung der Imidgruppe ( $\overset{\text{II}}{\text{N}}-\text{H}$ ) . . . . .	89
A. Acylierung von Imiden (Sekundären Aminen) . . . . .	89
B. Analyse von Salzen . . . . .	90
C. Abspaltung des Ammoniakrestes . . . . .	90
XII. Bestimmung der Diazogruppe ( $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}_1$ ) . . . . .	91
A. Diazogruppe der aliphatischen Verbindungen . . . . .	91
1. Bestimmung des Stickstoffs durch Titriren mit Jod . . . . .	91
2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehen- den Jodproduktes . . . . .	92
3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Wege . . . . .	92
B. Diazogruppe der aromatischen Verbindungen ( $\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ ) . . . . .	94
XIII. Bestimmung der Hydrazingruppe ( $\text{NH}-\text{NH}_2$ ) . . . . .	95
A. Methode von H. Strache und S. Iritzer . . . . .	95
B. Jodometrische Methode von E. v. Meyer . . . . .	96
XIV. Bestimmung der Nitrogruppe ( $\overset{\text{I}}{\text{NO}_2}$ ) . . . . .	98
A. Methode von H. Limpricht . . . . .	98
1. Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen . . . . .	99
2. Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen . . . . .	99
B. Verfahren von Gattermann . . . . .	100
XV. Bestimmung der Jodogruppe ( $\text{JO}_2$ ) und der Jodoso- gruppe ( $\text{JO}$ ) . . . . .	101
XVI. Bestimmung der Superoxydgruppe $\left( \overset{\text{II}}{\text{C}} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix} \right)$ . . . . .	103
Anhang: Die Jodzahl . . . . .	104
Tabellen . . . . .	107
Sachregister . . . . .	113

## Verzeichniss der Titelabkürzungen.

---

Am. Chem. Journ.	American chemical Journal.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. de Ch. Ph.	Annales de Chimie et de Physique.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie.
B.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull.	Bulletins de la Société Chimique de Paris.
C.	Chemisches Centralblatt.
Ch. R.	Chemische Revue.
Ch. Ztg.	Chemiker-Zeitung.
Ch. N.	Chemical News.
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des sciences (Paris).
Dingl.	Dingler's polytechnisches Journal.
Gazz.	Gazzetta chimica italiana.
H.	Beilstein, Handbuch.
J. Am.	Journal of the American Chemical Society.
Journ. chem. soc.	Journal of the chemical society of London.
J. pr.	Journal für praktische Chemie.
M.	Monatshefte für Chemie.
Rec.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Trans.	Transactions of the Chemical Society.
W. Ann.	Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie.
Z.	Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. An.	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. anal. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. f. Ch.	Zeitschrift für Chemie.
Z. physiol. Ch.	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. Rüb.	Zeitschrift des Vereines für Rübenzuckerindustrie.