

OBSAH

Část první

PŘÍPRAVA VZORKU K ANALYSE

Adjustace vzorku k analýze	20
Sušení pevných látek před analýsou	21
Stanovení krystalového rozpouštědla	26

Část druhá

STANOVENÍ PRVKŮ (ELEMENTÁRNÍ ANALÝSA)

Kapitola I.

Stanovení uhlíku a vodíku	30
A. Makrometody	30
1. Metoda Liebigova	30
2. Metoda Demnstedtova	31
3. Jiné metody elementární analýsy	31
4. Stanovení uhlíku na mokré cestě	32
B. Mikrometody a semimikrometody	32
1. Historický vývoj a přehled metod. Problematika a obecné poznámky	32
Metoda Preglova	32
Jiné formy mikroanalytického stanovení uhlíku a vodíku	34
2. Stanovení uhlíku a vodíku. Upravená metoda Suchardova a Bobraňského. (Centigramový způsob).	42
3. Stanovení uhlíku a vodíku. Metoda Korblova (Miligramový způsob).	62
Literatura	74

Kapitola II.

Stanovení kyslíku	77
A. Makrometody a semimikrometody	77
1. Metoda kyslíkové bilance při spalování látky	77

2. Metoda katalytické hydrogenace	77
3. Metoda tepelného rozkladu a převedení kyslíku na kysličník uhelnatý	78
B. Mikrometody	78
1. Historický vývoj a obecné poznámky	78
a) Metody na principu ter Meulenově	79
b) Metody na principu Schütze	79
2. Stanovení kyslíku podle Schütze. Metoda Unterzaucherova	81
Literatura	89

Kapitola III.

Stanovení dusíku	90
A. Makrometody	90
1. Metoda Dumasova	90
2. Metoda Kjeldahlova	90
3. Metoda ter Meulenova	91
B. Mikrometody na principu Dumasově	91
1. Historický vývoj a obecné poznámky	91
Metoda Preglova	91
Teorie spalování a prameny chyb	93
Novější rychlometody	95
Analýsa těžko spalitelných látek	98
2. Plynoměrné stanovení dusíku. Metoda Zimmermannova (Mikro-Dumas)	99
Automatické spalování podle Večeři	109
C. Semimikrometody na principu Dumasově	113
Plynoměrné stanovení dusíku. Metoda Zimmermannova (Centigramový způsob).	113
D. Mikrometody na principu Kjeldahlově	114
1. Historický vývoj a obecné poznámky	114
2. Odměrné stanovení dusíku (Mikro-Kjeldahl). Úprava Rothova	116
Jodometrické stanovení amoniaku podle Banga	119
E. Semimikrometody na principu Kjeldahlově	120
Odměrné stanovení dusíku. Metoda Fishova (Centigramový způsob)	120
F. Ostatní metody	123
Literatura	123

Kapitola IV.

Stanovení halogenů	125
A. Makrometody	125
1. Oxydační metody	125
a) Metody založené na spalování látky v kyslíku	125
b) Metody založené na oxidaci látky alkalicko-oxydačními činidly	126
c) Metody oxydační na mokré cestě	126

a) Centigramový způsob	400
b) Miligramový způsob	402
Literatura	403

Kapitola XVII.

Stanovení diazozkupin ($-N \equiv N$)	405
1. Přehled metod	405
2. Plynoměrné stanovení diazozkupin (Centigramový způsob)	406
Literatura	408

Kapitola XVIII.

Stanovení oximů (skupiny $=N-OH$)	409
Stanovení primárních hydrazinů (skupiny $-NH-NH_2$)	410
Literatura	410

Kapitola XIX.

Stanovení skupin thiolových (sulfhydriových) (SH)	412
1. Přehled metod a obecné poznámky	412
a) Jodometrická metoda	412
b) Mědnatá metoda	412
c) Metoda stříbrná	413
2. Jodometrické stanovení merkaptoskupin (Decigramový způsob)	413
3. Stanovení sulfhydriových skupin butylfitalanem mědnatým. Upravená metoda Turkova a Reidova (Decigramový způsob)	413
Literatura	415

Kapitola XX.

Stanovení skupin thionových ($>C=S$)	416
1. Přehled metod a obecné poznámky	416
2. Stanovení skupin thionových a isorhodanových. (Metoda Kitamurova-Böhmova) (Decigramový způsob)	416
Stanovení isokyanatanů a isothiokyanatanů (skupiny $-N=C=O$ a $-N=C=S$)	417
Literatura	417

Kapitola XXI.

Stanovení sulfidů a disulfidů (skupiny $-S-$ a $-S-S-$)	418
1. Přehled metod	418
2. Stanovení dialkylsulfidů a alkyldisulfidů titrací bromem podle Siggidy a Edsberga	419
Stanovení sulfoxydů (skupiny $>SO$)	420
Titanometrické stanovení sulfoxydů podle Barnarda a Hargreavea	420
Literatura	422

URČENÍ EMPIRICKÉHO VZORCE
STANOVENÍ MOLEKULÁRNÍ VÁHY

Kapitola I.

Určení empirického vzorce	424
-------------------------------------	-----

Kapitola II.

Stanovení molekulární váhy	426
1. Přehled metod a obecné poznámky	426
2. Stanovení molekulární váhy kryoskopickou metodou Rastovou	427
Literatura	432
Seznam obrázků	433
Rejstřík jmenný	435
Rejstřík věcný	440

2. Hydrogenační metody	127
a) Metody založené na katalytické hydrogenaci	127
b) Metody založené na redukcí vodíkem ve zrodu	127
3. Pyrolytické metody	127
4. Metody založené na mineralisaci halogenů alkalickými kovy	128
5. Hydrolytické metody	129
B. Mikrometody	129
1. Historický vývoj a přehled metod	129
a) Metody na principu spalování látky v plynném kyslíku	129
b) Metody na principu Pringsheimově	131
c) Metody na principu Cariově	131
d) Metody na principu Baubigny-Chavanneově	131
e) Metody hydrogenační	132
f) Metody založené na mineralisaci látky alkalickým kovem (hořčíkem)	133
2. Stanovení halogenů kontaktním spalováním látky v kyslíku (Miligramový způsob)	134
a) Merkurimetrické stanovení chloru a bromu. Metoda Jurečkova a Vežeřova	134
b) Jodometrické stanovení jodu. Metoda Leipterova	138
3. Stanovení halogenů spalováním látky v kyslíku v uzavřené nádobě. Metoda Schönigerova (Miligramový způsob)	140
4. Stanovení chloru a bromu pomocí mineralisace hořčíkem. Metoda Schönigerova (Miligramový způsob)	144
C. Semimikrometody	148
1. Přehled metod	148
2. Stanovení halogenů kontaktním spalováním látky v kyslíku (Centigramový způsob)	148
a) Merkurimetrické stanovení chloru a bromu. Metoda Jurečkova	149
b) Jodometrické stanovení jodu. Metoda Leipterova	150
3. Stanovení halogenů spalováním v uzavřené nádobě. Metoda Schönigerova (Centigramový způsob)	151
Literatura	152

Kapitola V.

Stanovení síry	155
A. Makrometody	155
a) Metody založené na oxidaci látky alkalicko-oxidačními činidly	155
b) Metody založené na oxidaci látky plynným kyslíkem	155
c) Metody oxidační na mokré cestě	155
B. Mikrometody	156
1. Historický vývoj a přehled metod	156
a) Metody založené na spalování látky plynným kyslíkem	156
b) Metody založené na principu Cariově	158
c) Metody založené na principu ter Meulenově	158
d) Metody založené na mineralisaci draslíkem (hořčíkem)	159

2. Odměrné stanovení síry kontaktním spalováním látky v kyslíku. Úprava podle Večeři (Miligramový způsob)	160
3. Odměrné stanovení síry pomocí mineralisace hořčíkem. Metoda Schönigerova (Miligramový způsob)	163
C. Semimikrometody	168
1. Přehled metod	168
a) Metody oxydační	168
b) Metody hydrogenační	168
2. Stanovení síry kontaktním spalováním látky v kyslíku (Centigramový způsob)	168
Literatura	170

Kapitola VI.

Stanovení fosforu	172
A. Makrometody	172
B. Mikrometody	172
1. Přehled metod, problematika a obecné poznámky	172
2. Kolorimetrické stanovení fosforu pomocí mineralisace hořčíkem. Metoda Jurečkova a Jeníkova	174
Literatura	177

Kapitola VII.

Stanovení arsenu	178
A. Makrometody a semimikrometody	178
1. Metody oxydační	178
2. Metody redukční	179
B. Mikrometody	179
1. Přehled metod a obecné poznámky	179
2. Odměrné stanovení arsenu pomocí mineralisace hořčíkem. Metoda Jurečkova a Jeníkova.	180
3. Kolorimetrické stanovení arsenu v organickém materiálu podle Jurečka	182
Literatura	185

Kapitola VIII.

Stanovení boru	186
1. Problematika a obecné poznámky	186
2. Stanovení boru tavením se sodou. Metoda Rothova I.	187
a) Miligramový způsob	187
b) Centigramový způsob	188
3. Stanovení boru esterovou metodou. Metoda Rothova II.	189
a) Miligramový způsob	189
b) Centigramový způsob	190
4. Stanovení kovů v látkách obsahujících bor. Metoda Rothova (Miligramový způsob)	191
Literatura	192

Kapitola IX.

Stanovení křemíku	193
1. Problematika a přehled metod	193
2. Odměrné stanovení křemíku. Metoda Širova a Komersova (Centigramový způsob)	196
3. Stanovení halogenu na křemíku. Metoda Širova a Komersova (Centigramový způsob)	199
Literatura	200

Kapitola X.

Stanovení selenu	202
1. Přehled metod	202
2. Stanovení selenu. Upravená metoda Alberova a Harandova (Centigramový způsob)	203
Literatura	204

Kapitola XI.

Stanovení kovů (kromě rtuti)	205
A. Obecné metody	205
1. Stanovení nespalitelného zbytku (popela)	206
a) Stanovení v kelímku	206
b) Stanovení na lodičce	208
2. Stanovení síranového popela (alkalických kovů). Metoda Martinova.	208
B. Speciální metody	210
Stříbro	211
Olovo	211
Měď	212
Kadmium	212
Vizmut	212
Antimon	213
Cín	213
Železo, hliník, chrom	214
Mangan	214
Zinek	214
Kobalt a nikl	214
Hořčík	214
Vápník, stroncium, baryum	214
Literatura	215

Kapitola XII.

Stanovení rtuti	216
A. Makrometody	216
B. Mikrometody	216
1. Přehled metod	216

2. Stanovení rtuti (současné stanovení chloru, bromu, jodu a síry). Metoda Jurečkova a Večeřova (Centigramový způsob)	218
a) Stanovení rtuti v látkách obsahujících jen C, H, (O) a Hg	219
b) Stanovení rtuti v látkách dusíkatých	221
c) Současné stanovení rtuti a halogenů nebo síry	221
d) Ostatní případy	222
Literatura	223

Kapitola XIII.

Mikroelektrolysa	224
Mikroelektrolytické stanovení mědi. Metoda Preglova	225
Mikroelektrolytické stanovení rtuti podle Verdina	227
Literatura	228

Část třetí

STANOVENÍ FUNKČNÍCH SKUPIN

Kapitola I.

Stanovení nenasyčených vazeb	230
1. Problematika, přehled metod a obecné poznámky	230
1) Adice halogenů	230
2) Adice vodíku (katalytická hydrogenace)	233
3) Adice kyslíku	235
4) Speciální metody	236
2. Stanovení nenasyčených vazeb adicí bromu. Upravená metoda Lucasova a Pressmanova	238
3. Stanovení jodového čísla adicí bromidu jedného. Metoda Hanušova	239
4. Stanovení nenasyčených vazeb katalytickou hydrogenací. Metoda Weygandova a Wernerova	241
Literatura	245

Kapitola II.

Stanovení vodíku na trojně vázaném uhlíku (skupina $\text{HC}\equiv\text{C}-$)	247
1. Přehled metod a obecné poznámky	247
a) Metody stříbrné	247
b) Metody mědné	248
c) Metoda rtuťnatá	249
2. Stanovení acetylenového vodíku metodami stříbrnými	249
Metoda A	250
Analýsa plynných vzorků	251
Metoda B	253
Metoda C	254
3. Stanovení acetylenového vodíku metodou rtuťnatou	255
Literatura	255

Kapitola III.

Stanovení aktivního vodíku	257
1. Problematika, vývoj metod a obecné poznámky	257
1) Metody, založené na reakci s Grignardovým činidlem	257
2) Metody, založené na reakci s hydridem lithno-hlinitým	258
2. Činidla, rozpouštědla, prameny chyb a slepé pokusy	259
3. Reakce atomových skupin a jejich vliv na stanovení aktivního vodíku.	261
a) Reakce s Grignardovým činidlem	261
b) Reakce s hydridem lithno-hlinitým	264
4. Stanovení aktivního vodíku podle Čugajeva-Cerevitinova nebo reakcí s hydridem lithno-hlinitým v aparatuře Součkové (Centigramový a miligramový způsob)	265
Literatura	272

Kapitola IV.

Stanovení acylovatelných skupin (OH, NH ₂ , NH)	273
1. Problematika a přehled metod	273
2. Stanovení hydroxylových skupin a primárních a sekundárních aminoskupin acetylací. Metoda Verleyova a Bölsingova, upravená Oggem, Porterem a Willitsem (Decigramový způsob)	276
3. Stanovení hydroxylových skupin vedle primárních a sekundárních aminoskupin. Metoda Siggiova a Kervenskiové (Decigramový způsob).	279
Stanovení alkoholů	280
1. Přehled metod	280
2. Stanovení vicinálních hydroxylových skupin oxidací kyselinou jodistou. Metoda upravená Pohlem, Mehlenbacherem a Cookem	282
Stanovení fenolů	283
Stanovení enolů	283
1. Přehled metod	283
2. Jodometrické stanovení enolického hydroxyly podle K. H. Meyera	285
Literatura	285

Kapitola V.

Stanovení skupin karbonylových (>C=O).	287
1. Přehled metod, problematika a obecné poznámky	287
2. Stanovení karbonylových skupin metodou oximační. Úprava podle Wanky, Jurečka a Holánka	289
Postup A	290
Postup B	291
Postup C	291
3. Titanometrické stanovení karbonylových skupin. Metoda Schönigerova, Liebova a Gassnerova (Miligramový způsob)	292
Stanovení aldehydů (skupiny $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$)	296

1. Přehled metod	296
2. Argentometrické stanovení aldehydů. Metoda Ponndorfova	298
Stanovení acetalů, ketalů a alkylvinyletherů	299
Stanovení methylketonů (skupiny $\text{CH}_3\text{CO}-$)	300
Jodometrické stanovení methylketonů. Metoda Messingerova	300
Literatura	301

Kapitola VI.

Stanovení sacharidů	303
1. Přehled metod	303
2. Jodometrické stanovení redukujících cukrů podle Schoorla	306
3. Jodometrické stanovení aldosa podle Auerbacha a Bodländerové	306
Literatura	308

Kapitola VII.

Stanovení neutralizačního ekvivalentu organických kyselin a zásad	309
1. Problematika a obecné poznámky	309
Titrace organických kyselin	309
Titrace organických zásad	312
Analýsa solí	315
Analýsa derivátů	317
2. Stanovení neutralizačního ekvivalentu organických kyselin	317
a) Centigramový způsob	319
b) Miligramový způsob	321
3. Alkalimetrická titrace aminokyselin. Metoda Grassmannova a Heydeova	323
a) Centigramový způsob	323
b) Miligramový způsob	324
4. Acidimetrická titrace aminodusíku	324
a) Metoda Tomíčkova (Centigramový způsob)	324
b) Metoda Keenova a Fritze (Miligramový způsob)	325
Stanovení karboxylových skupin ($-\text{COOH}$)	326
Literatura	327

Kapitola VIII.

Stanovení zmydelňovacího ekvivalentu esterů	328
1. Problematika a obecné poznámky	328
2. Pracovní postupy	331
Postup A	331
Postup B	332
Postup C	332
Stanovení anhydridů (skupiny $-\text{O.CO.O}-$)	333
1. Přehled metod	333
2. Stanovení anhydridů vedle karbonových kyselin podle Smitha a Bryanta	335

Stanovení laktónů (skupiny $\begin{pmatrix} -CO \\ \\ -O \end{pmatrix}$)	337
Literatura	337

Kapitola IX.

Stanovení skupin acetylových a benzoylových na kyslíku a na dusíku (O,N—COCH ₃ a O,N—COC ₆ H ₅)	338
Stanovení skupin methylových na uhlíku (C—CH ₃)	338
1. Přehled metod, problematika a obecné poznámky	338
2. Stanovení skupin O- a N-acetylových (benzoylových) a C-methylových. Metoda Wiesenbergerova	343
A. Miligramový způsob	343
a) Stanovení skupin acetylových (benzoylových) zmýdlením	346
b) Stanovení skupin C-methylových oxidačním štěpením kyselinou chromovou podle Kuhna a Rotha	348
c) Stanovení acetylových skupin esterovým způsobem podle Freudberga	348
B. Centigramový způsob	350
a) Stanovení skupin acetylových (benzoylových) zmýdlením	350
b) Stanovení skupin C-methylových oxidační kyselinou chromovou	351
Oxydace těkavých látek v zatavené trubici	351
c) Stanovení skupin acetylových esterovou metodou	352
Literatura	353

Kapitola X.

Stanovení nitrilů, amidů, imidů a sulfonamidů	353
---	-----

Kapitola XI.

Stanovení skupin alkylových na kyslíku a na dusíku (—OR a >NR)	356
1. Přehled metod	356
2. Obecné poznámky, prameny chyb a zkušenosti z praxe	358
3. Odměrné stanovení skupin methoxylových a ethoxylových	362
A. Centigramový způsob. Metoda Vieböckova a Schwappachova	362
a) Stanovení skupin —OCH ₃ a —OC ₂ H ₅ v látkách netěkavých	363
b) Stanovení skupin —OCH ₃ a —OC ₂ H ₅ v látkách těkavých podle Furtera	365
B. Miligramový způsob. Metoda Vieböckova a Brecherové	366
4. Stanovení methoxyly vedle ethoxyly	367
Dělení methoxylových a ethoxylových skupin podle Küstera a Maaga	368
5. Odměrné stanovení skupin methyliminových a ethyliminových	370
A. Centigramový způsob. Metoda Vieböckova a Schwappachova	370
B. Miligramový způsob. Metoda Vieböckova a Brecherové	371
6. Stanovení O-alkylů vedle N-alkylů	372
Stanovení etherů	372
Literatura	373

Kapitola XII.

Stanovení skupin <i>isopropylidenových</i> na kyslíku a na uhlíku $\left(\begin{array}{c} \text{—O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—O} \end{array} \right) \text{C}(\text{CH}_3)_2$	
a $>\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	375
1. Princip stanovení, problematika a obecné poznámky	375
2. Stanovení skupin O- a C- <i>isopropylidenových</i> . Metoda Kuhnova a Rothova	376
a) Miligramový způsob	376
b) Centigramový způsob	378
Literatura	378

Kapitola XIII.

Stanovení skupin methylenových na kyslíku a koncových skupin methylenových na uhlíku $\left(\begin{array}{c} \text{—O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—O} \end{array} \right) \text{CH}_2$ a $>\text{C}=\text{CH}_2$)	
1. Problematika a přehled metod	380
2. Stanovení koncových skupin methylenových na uhlíku. Metoda Doeuvrova-Navesova (Miligramový způsob)	381
Literatura	383

Kapitola XIV.

Stanovení peroxydů (skupiny $-\text{O}-\text{O}-$)	
1. Přehled metod	384
2. Stannometrické stanovení peroxydů podle Barnarda a Hargravea	385
Literatura	386

Kapitola XV.

Stanovení primárních aminoskupin ($-\text{NH}_2$)	
1. Problematika a přehled metod	387
2. Plynoměrné stanovení primárních aminoskupin. Metoda Kainzova (Miligramový způsob)	391
3. Odměrné stanovení primárních aromatických aminoskupin (Decigramový způsob)	394
Stanovení α -aminokarbonových kyselin (skupiny $-\text{CO} \cdot \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-$)	395
Literatura	395

Kapitola XVI.

Stanovení redukovatelných skupin (NO_2 , NO , $\text{N}=\text{N}$, $\text{NH}-\text{NH}$)	
1. Problematika a přehled metod	397
2. Titanometrické stanovení nitro-, nitroso-, azo- a hydroazoskupin	400