

Lichocka, Halina

Polska balneochemia w dobie leku analitycznego

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 33/1, 193-210

1988

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Halina Lichocka
(Warszawa)

POLSKA BALNEOCHEMIA W DOBIE LEKU ANALITYCZNEGO

Zapoczątkowanie poszukiwań w zasobach przyrody silnie działających leków przypisuje się Paracelsusowi, chociaż realizacja tego ukierunkowania farmacji zależna była ściśle od postępów nauk podstawowych, stanowiących kanwę i tworzywo dla metod tych poszukiwań. To też zmieniał się charakter badawczych poczynań farmacji, aczkolwiek inspirująca je myśl przewodnia pozostawała niezmienna aż do połowy XIX w., a nawet nieco dłużej. Ten okres w dziejach nauk o leku nazwany został przez Barbarę Kuźnicką epoką leku analitycznego¹. Klimat, w którym celem stało się otrzymanie leku izolowanego, nie tylko sprzyjał wzrostowi zainteresowań chemią analityczną, ale wręcz promował chemię do roli czynnika determinującego rozmiary postępu w naukach farmaceutycznych. Zjawisko to miało zwłaszcza miejsce w czasach, gdy Etienne Bonnet de Condillac, a za nim inni filozofowie przyrody definiowali naukę jako system wyprowadzony z doświadczenia, oparty na faktach i zbudowany przy zastosowaniu metody analitycznej jako jedynej poprawnej².

Nadanie wysokiej rangi badaniom analitycznym doprowadziło do silnej integracji różnych dziedzin przyrodniczych, wyzwalając równocześnie w miarę narastania wiedzy — procesy specjalizacji, prowadzące z czasem do wyodrębniania się poszczególnych dyscyplin. W taki właśnie sposób powstała również balneochemia, stanowiąc pierwotnie obszar wspólnych dociekań farmaceutów, chemików, mineralogów i lekarzy. Szybki rozwój analizy chemicznej wód mineralnych, polegającej na identyfikacji rozpuszczonych substancji i ilościowym ich oznaczaniu, nastąpił zwłaszcza po odkryciu przez J. L. Prousta prawa stałości składu.

Przyjęło się w historii chemii, że ilościowe podejście w metodologii badań, prowadzące do sformułowania pierwszych ilościowych praw chemii, wywodzi się od A. L. Lavoisiera. Z drugiej strony — nie brak tak-

¹ B. Kuźnicka: *O periodyzacji dziejów farmacji*. „Farmacja Polska” 1964 nr 11—12 s. 439—444; por. również R. Rembieliński, B. Kuźnicka: *Historia farmacji*. Warszawa 1972 s. 38—39.

² Por. J. Legowicz: *Zarys historii filozofii, elementy doksografii*. Warszawa 1980 s. 336.

że głosów polemicznych wobec takiego stanowiska³, wskazujących że ilościowe metody badań stosowane były w przyrodznawstwie już w starożytności, a ich renesans w czasach nowożytnych obserwuje się od końca XIII w. Bez względu na spory o priorytety (np. w kwestii nowoczesnej definicji pierwiastka⁴) pozostaje faktem, iż pierwsze próby chemicznego ustalania składu substancji pochodzą z końca XVIII w. Wcześniejsze identyfikacje ciał występujących w przyrodzie, w tym także badania wód mineralnych, dokonywane były na podstawie niektórych cech fizycznych: barwy, smaku, zapachu, gęstości, stanu skupienia, czasem także twardości, struktury krystalicznej i innych.

Zewnętrznym przejawem zmian zachodzących w metodologii nauk przyrodniczych bywa pojawianie się, bądź narastanie liczby publikacji o charakterze metodycznym. W przypadku balneochemii pierwsza praca dotycząca metod analizy chemicznej wód mineralnych ukazała się w 1778 r. w Szwecji. Była to książka T. O. Bergmana — *De analysi aquarum*. W tym czasie tworzyły się dopiero zręby chemii gazów, a teoria spalania Lavoisiera zaczynała owocować hipotezami o kwaszących właściwościach tlenu oraz tlenowej budowie kwasów. I chociaż nowe spojrzenie na procesy spalania przyczyniło się do głębokich przeobrażeń chemii teoretycznej, to jednak dla badań analitycznych balneochemii o wiele większe znaczenie miały eksperymenty stawiające sobie za cel ustalenie składu powietrza atmosferycznego. Zapoczątkował je angielski przyrodnik Henry Cavendish w 1775 r., opracowując metodę ilościowego oznaczania zawartości tlenu w próbkach powietrza, polegającą na całkowitym pochłanianiu tlenu poprzez przeprowadzenie tlenku azotu w brunatny, dobrze rozpuszczalny w wodzie dwutlenek. Podobne badania wykonywali również inni przyrodnicy, sądzono bowiem, że zawartość tlenu w atmosferze zależna jest od położenia geograficznego i klimatu. Przypuszczenie to legło u podstaw nowej specjalności chemicznej — eudiometrii, której nazwa wywodzi się od wynalezionej przez A. Voltę przyrządu do pomiaru i oznaczeń substancji gazowych — eudiometru. Najprostszy eudiometr składał się ze szklanej rurki z podziałką, której jeden koniec był zanurzony w waniencie wypełnionej rtęcią lub wodą, drugi zaś szczelnie zamykał doszlifowany korek. Pochłaniaczem tlenu w metodzie Volty był wodór w reakcji syntezy wody. Bieguny iskry elektrycznej, inicjującej tę reakcję stanowiły mosiężna kulka przymocowana do szlifowanego korka oraz rtęć w waniencie. Eudiometria upadła już po kilku latach, gdy przekonano się, iż oparta jest na błędnych przesłankach, jednakże wypracowane przez nią metody analizy mieszanin gazowych przetrwały i znalazły zastosowanie także w balneochemii.

Wartość książki Bergmana polegała głównie na tym, iż autor usystematyzował wiedzę opisową w zakresie analizy nieorganicznej, nagromadzoną od czasów alchemii i jatrochemii oraz wskazał sposoby praktycznego jej wykorzystania w badaniach wód mineralnych. Praca ta za-

³ R. Mierzecki: *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*. Warszawa 1985, s. 24—30.

⁴ Thorburn D. Burns: *Wkład Roberta Boyle'a (1627—1691) do teorii i praktyki analizy chemicznej*. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1986 R. XXXI nr 1 s. 95—124.

wierała wykaz znanych wówczas odczynników chemicznych i metod identyfikacji. Zaproponowany przez autora tok analizy rozpoczynało oddzielenie rozpuszczonych w badanej wodzie składników gazowych poprzez ogrzewanie próbki i zbieranie wywiązujących się gazów w cylindrze umieszczonym nad płuczką rtęciową, a następnie ich oznaczanie metodami eudiometrycznymi. Kolejnym etapem procesu było odparowanie próbki do sucha i rozpuszczanie tak uzyskanej suchej pozostałości w następujących rozpuszczalnikach: alkohol etylowy, woda destylowana, kwas octowy, kwas solny. Identyfikacja poszczególnych składników przebiegała w otrzymanych roztworach angażując empiryczną wiedzę o charakterystycznych reakcjach odczynników.

W 1783 r. według podobnego schematu badał leczniczą wodę mineralną w Krzeszowicach Jan Jaśkiewicz (1749—1809), a następnie przedstawił opis wykonanej analizy i jej wyniki w dysertacji wygłoszonej na sesji publicznej Szkoły Głównej Koronnej w 1787 r.⁵ Jan Jaśkiewicz — profesor historii naturalnej, chemii i botaniki w Kolegium Fizycznym Uniwersytetu Krakowskiego, był pierwszym w Polsce wykładowcą chemii analitycznej w zastosowaniu do badań źródeł mineralnych. Rękopis notatek jego wykładów o chemicznym składzie naturalnych wód leczniczych i metodach analizy, pochodzący z roku akademickiego 1786/87 jest jednym z najstarszych w Europie dokumentów świadczących o uniwersyteckim nauczaniu balneochemii⁶.

Autorem pierwszej w języku polskim obszernej rozprawy poświęconej metodyce badań źródeł leczniczych był Emilian Klemens Nowicki (1791—1876). Jego praca zatytułowana: *Nauka o rozbieraniu wód mineralnych i sztucznym ich przysposobianiu...*⁷, wydana drukiem w Warszawie 1813 r., napisana została pod kierunkiem profesora farmacji — Józefa Celińskiego, gdy Nowicki był jeszcze uczniem Szkoły Wydziału Lekarskiego. Praca ta była wzorowana na szeroko znanej i najbardziej wówczas aktualnej książce Richarda Kirwana: *An Essay on the Analysis of Mineral Waters*, której pierwsze wydanie ukazało się w Londynie 1799 r. Obu autorów w zasadniczy sposób różniły poglądy na zagadnienia przemian substancji chemicznych. Kirwan niewzruszenie stał na gruncie teorii flogistonowej, Nowicki zaś w interpretacjach opisywanych zjawisk operował pojęciami wywodzącymi się z tlenowej teorii spalania oraz nowoczesną nomenklaturą chemiczną, wprowadzoną przez Jędrzeja Śniadeckiego. Różnice te wszakże nie miały większego wpływu na praktykę laboratoryjną balneochemii.

Przegląd metod identyfikacji i oznaczeń ilościowych związków mi-

⁵ J. Jaśkiewicz: *Dysertacja na publicznej sesji Szkoły Głównej Koronnej w przytomności Najjaśniejszego Pana czytana przez... doktora nadwornego JK, Akademii Królewskiej Nauk w Paryżu Korespondenta, historii naturalnej i chemii w Szkole Głównej Koronnej Profesora, w Krakowie dnia 25 czerwca 1787 roku*. Por. H. Madurowicz: *Działalność naukowa Jana Jaśkiewicza*. „Studia i Materiały z Dziejów Nauki Polskiej” 1959 Ser. C, z. 3 s. 36.

⁶ H. Lichocka: *Narodziny polskiej balneochemii*. „Farmacja Polska” R. XLII 1986 nr 10 s. 529—537.

⁷ E. K. Nowicki: *Nauka o rozbieraniu wód mineralnych i sztucznym ich przysposobianiu przez [...] ucznia Wydziału Akademicko Warszawskiego Nauk Lekarskich*. Warszawa 1813.

neralnych, występujących w naturalnych wodach leczniczych, poprzedził Nowiski wstępem zawierającym rys historyczny tej specjalności począwszy od prac eksperymentalnych Boyle'a, a skończywszy na Bergmanie. Książka ta mogła służyć jako kompendium metodyczne balneochemii, aczkolwiek jej autor nie miał wówczas prawdopodobnie żadnego doświadczenia w przeprowadzaniu analizy wód.

Odmienny charakter miała o kilka lat późniejsza polska praca typu metodycznego, znana jedynie z rękopisu przechowywanego obecnie w Archiwum Biblioteki Jagiellońskiej. Mowa tu o dziełku Józefa Sawiczewskiego pt.: *Krótki rys o wodzie czyli łatwy sposób doświadczenia wód mineralnych...*⁸. Sawiczewski pisał w tonie dydaktyka i zarazem doświadczonego balneochemika. Jak można sądzić, rzecz przeznaczona była głównie dla studentów farmacji i obejmowała materiał wykładów z analizy wód mineralnych. Wyakcentowanie przede wszystkim zagadnienia doboru selektywnych odczynników i warunków ich stosowania świadczy, jak dalece autor zdawał sobie sprawę z problemów, na które napotykał analityk w procesie badania wieloskładnikowych mieszanin, jakimi zawsze były próbki wód źródłanych. Toteż w uporządkowaniu wiedzy o odczynnikach widział głównie drogę do uniknięcia błędów w wynikach analiz.

Niezgodności zaś rezultatów badań balneochemicznych były w początkach XIX w. raczej regułą niż wyjątkiem⁹. Sytuacja ta z jednej strony wywoływała wzrost zapotrzebowania na publikacje dotyczące metod analizy chemicznej, a z drugiej skłaniała do upowszechniania takich modeli badań, które prowadziły do najlepszej efektywności i wiarygodności uzyskiwanych wyników. Dlatego też w dziedzinie metodyki najszybciej bodaj dokonywała się recepcja obcej nauki. Czysto recepcyjny charakter miał np. artykuł N. A. Kumelskiego: O praktycznym użyciu reagensów w rozbiorach ciał rozmaitych¹⁰. Był to luźny przekład fragmentów traktatu A. Payena i J. Chevaliera, wydanego w Paryżu w 1925 r., dotyczących analizy wód mineralnych.

W polskiej literaturze naukowej z zakresu metodyki badań źródeł leczniczych ważne miejsce zajmowała książka Józefa Bełzy: *O wodach mineralnych*¹¹, która ukazała się w Warszawie 1829 r. Była to ostatnia i zarazem reprezentatywna pozycja typu metodycznego, propagująca charakterystyczny i ugruntowany od początków XIX w. tok badań ana-

⁸ Biblioteka Jagiellońska, sygn. 1867 II. *Krótki rys o wodzie czyli łatwy sposób doświadczenia wód mineralnych z różnych autorów zebrany, a dla wygody ciekawych w języku ojczystym przez Józefa Sawiczewskiego farmacji i toksykologii publicznego profesora, Towarzystwa Naukowego Krakowskiego członka do druku podany*. W Krakowie 1817.

⁹ H. Lichočka: *Problemy balneochemii na łamach warszawskich i wileńskich czasopism naukowych (1800—1830)*. „Studia i Materiały z Dziejów Nauki Polskiej” 1984 Ser. B, z. 31 s. 45—79.

¹⁰ N. A. Kumelski: *O praktycznym użyciu reagensów w rozbiorach ciał rozmaitych*, przez [...] Rubryka: *Chemia*. „Dziennik Wileński” 1826 t. 1, Umiejętności i Sztuki, s. 220—252.

¹¹ J. Bełza: *O wodach mineralnych uważanych szczególnie pod względem sposobów i historii ich rozbioru przez [...] magistra filozofii Ob. Prawa i Administracji Uniwer. Królew. Warszawskiego*. Warszawa 1829.

litycznych. Do balneochemii nie wносиła już niczego nowego, spełniała natomiast z powodzeniem rolę dydaktyczną. Autor zawarł w tej pracy szczegółowe omówienie właściwości substancji występujących w wodach mineralnych, odczynników chemicznych stosowanych w analizie i wzorcowego przebiegu procesu badawczego. Przedstawił również bogaty materiał historyczny na temat wód leczniczych, kładąc przy tym nacisk na dzieje odkryć i zastosowań nowych odczynników począwszy od czasów starożytnych.

Następną falę piśmiennictwa metodycznego przyniosło wprowadzenie do praktyki badań analitycznych niekonwencjonalnych wówczas sposobów oznaczeń, opartych na acydymetrii i alkalimetrii. Dało to początek przedstawianiu balneochemii na odmienne niż dotąd tory — rozwijaniu i doskonaleniu badań objętościowych, realizowanych poprzez miareczkowanie próbek odpowiednio dobranymi roztworami o znanym stężeniu. Prekursorstwo wprowadzenia do chemii eksperymentalnej metod objętościowych przypisuje się J. Gay-Lussacowi, który w latach 1824—1828 wykonywał doświadczenia z roztworami mianowanymi, jednakże rozwój tych metod i pierwsze, sporadyczne jeszcze zastosowania ich w balneochemii nastąpiły dopiero w początkach lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Nawet szeroko znany Przewodnik do rozbioru chemicznego H. Willa¹², który w polskim przekładzie K. Lilpopa ukazał się w Warszawie w 1859 r., nie zawierał żadnych informacji na temat objętościowej analizy wód mineralnych, mimo że metodom tym w zastosowaniu do badań chemicznych innych substancji poświęcono przecież wiele miejsca. Nie należy się temu dziwić, albowiem miareczkowanie pozwalało na ilościowe oznaczenie jednego tylko składnika zawartego w próbce, toteż zakres przydatności tego sposobu badań wydawał się początkowo bardzo ograniczony.

W literaturze polskiej pierwszy opis metod objętościowych przeprowadzonych w toku analizy wód mineralnych pojawił się w 1857 r. Była to całkowicie oryginalna praca Adolfa Aleksandrowicza (1811—1875) dotycząca składu chemicznego źródeł leczniczych w Szczawnicy¹³. Począwszy od tego momentu znaczenie badań objętościowych stopniowo wzrastało, spychając na drugi plan „tradycyjne” metody oznaczeń. W dziejach balneochemii polskiej zamykał się z tą datą etap zapoczątkowany dysertacją J. Jaśkiewicza o wodach w Krzeszowicach i jego wykładami o sposobach analizy źródeł leczniczych. Ze względu na metodykę badawczą etap ten można by nazwać **okresem analizy wagowej**.

Na charakterystyczny dla tego okresu tok badań balneochemicznych składało się kilka etapów występujących we wszystkich relacjach z przeprowadzonych analiz. Pierwsze czynności miały na celu organoleptyczne ustalenie cech fizycznych wody, ponieważ takie właściwości jak smak, zapach, barwa dostarczały wskazówki o rodzaju zmineralizowania źró-

¹² H. Will: *Przewodnik do rozbioru chemicznego przez [...] profesora chemii doświadczalnej w Uniwersytecie Gissenskim. Przetłumaczył z czwartego niemieckiego wydania Karol Lilpop, magister farmacji, asesor Urzędu Lekarskiego Miasta Warszawa*. Warszawa 1859.

¹³ A. Aleksandrowicz: *Rozbiór chemiczny dwóch nowych źródeł wód mineralnych szczawnickiej jod i brom zawierającej*. Kraków 1857.

dła i stanowiły podstawę zwyczajowej klasyfikacji wód leczniczych¹⁴. W miarę rozwoju chemii analitycznej badania organoleptyczne traciły na znaczeniu, były jednak wykonywane dla uzyskania pełniejszego obrazu na danych, określających typ źródła. Wysiłki analityków zmierzały w kierunku zwiększenia precyzji tych badań. Dotyczyło to zwłaszcza ustalania barwy i przezroczystości. Adam M. Kitajewski (1789—1837) oceniał barwę i przezroczystość badanych próbek poprzez optyczne porównanie ich z takimi samymi ilościami wody destylowanej¹⁵. Podobnie postępowali inni polscy przyrodnicy, zajmujący się zagadnieniami składu chemicznego źródeł leczniczych (np. J. Celiński, I. Fonberg, J. Markowski, M. A. Pawłowicz, F. Werner, F. Wolfgang i inni). Wyjątek wśród nich stanowił Teodor Torosiewicz (1789—1876), który wykonywał pomiary przezroczystości próbek, wykorzystując do tego celu metodę opisaną w czasopiśmie K. Kastnera „Archiv für die gesammte Naturlehre Nürnberg”. Sama metoda, polegająca na przepuszczaniu wiązki światła przez szklany słoik napełniony wodnym roztworem krochmalu, a potem dla porównania przez podobny słoik, zawierający badaną próbkę i odczytaniu wyniku na odpowiednio wyznaczonej skali, była dosyć kłopotliwa w zastosowaniu¹⁶ oraz obarczona w dodatku dużym błędem odczytu.

Jednakże te właśnie pomiary przezroczystości skłoniły prawdopodobnie Torosiewicza do podjęcia obserwacji zdolności przenikania światła przez szkło w zależności od jego zabarwienia. Ponieważ od dawna znane było zjawisko wpływu światła na przebieganie procesów chemicznych, Torosiewicz zastosował kolorowe naczynia apteczne w celu przedłużenia trwałości przechowywanych medykamentów¹⁷. Naczynia te bardzo szybko zdobyły popularność, zwłaszcza wśród farmaceutów berlińskich¹⁸.

Wstępne badania wód mineralnych obejmowały również wyznaczenie ciężaru właściwego gdyż wartość różnicy między tą wielkością dla

¹⁴ Opis wstępnych badań organoleptycznych opublikowany został w anonimowym artykule: *Wody mineralne*. „Dziennik Wileński” 1806 t. 2, nr kwiecień, s. 69—80.

¹⁵ A. M. Kitajewski: *Rys krótki wypadków rozbioru chemicznego wód mineralnych Goździkowskich czytany na posiedzeniu publicznym Towarzystwa Królewskiego Warszawskiego Przyjaciół Nauk przez [...] członka tegoż Towarzystwa. Dnia 30 kwietnia 1821 roku*. „Roczniki Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk” 1822 t. XV s. 94.

¹⁶ Dokładny opis pomiarów przezroczystości oraz aparatury służącej do tego celu zamieszczony jest w książce T. Torosiewicz: *Rozbiór fizyczno-chemiczny źródła siarczystego w Konopkówce, Królestwie Galicji, najprzód w języku niemieckim wydanej, teraz zaś na język polski przełożonej i dodatkami pomnożonej przez [...] aptekarza lwowskiego, wraz z lekarskimi uwagami o skutkach i mocy onegoż leczącej przez G. Henryka Mosing, doktora medycyny*. Lwów 1833 s. 35—44.

¹⁷ T. Torosiewicz: *O przechowywaniu lekarstw w naczyniach szklanych zabarwionych przez ...* „Pamiętnik Farmaceutyczny Krakowski” 1836 t. 3 nr 2 s. 33—38.

¹⁸ Wyjątek z listu doktora Buchnera, radcy nadwornego bawarskiego, pisarza z Monachium dnia 30 kwietnia b. r. do naszego chemika Teodora Torosiewicza. „Rozmaitości. Pismo dodatkowe do Gazety Lwowskiej”. Lwów 1843 nr 22 s. 175.

badanej wody mineralnej i wody destylowanej była miarą zasolenia źródła. Drugą przyczynę wyznaczenia ciężaru właściwego stanowiła labilność składu chemicznego wód mineralnych, spowodowana czynnikami zewnętrznymi, toteż zmiana jego wartości w określonej temperaturze sygnalizowała zmianę stężenia rozpuszczonych substancji. Najprostszym i najczęściej stosowanym sposobem wyznaczenia tej wielkości było posłużenie się areometrem, w przypadku zaś gdy chodziło o dokładniejsze wyniki, uciekano się do metod wagowych. Ignacy Fonberg (1801—1891) badając źródła w Druskiemikach¹⁹, ważył w szklanym naczyniu próbki wody mineralnej, a następnie takie same co do objętości próbki wody destylowanej i wyznaczał stosunek mas. Teodor Torosiewicz natomiast używał w tym samym celu specjalnie skonstruowanej wagi hydrostatycznej²⁰. Wartość ciężaru właściwego badanego źródła podawana była zazwyczaj przy uwzględnieniu temperatury wody, temperatury otoczenia i ciśnienia atmosferycznego. Pomiaru temperatury dokonywano za pomocą termometrów rtęciowych, wyskalowanych według Réaumura, rzadziej według Celsiusa, a podawane wyniki były z reguły średnią arytmetyczną wielokrotnych odczytów.

Do wstępnych operacji analitycznych należało przede wszystkim ustalenie odczynu roztworu, co również było początkowo wykonywane organoleptycznie. W okresie leku analitycznego vel w okresie analizy wagowej powszechnie stosowane były jako wskaźniki kwasowości i zasadowości liczne barwniki roślinne, z których najważniejsze znaczenie miał lakmus. Spośród odczynników mineralnych rolę uniwersalnego indykatora pełnił stop soli manganowych z węglanem sodowym i azotanem potasowym. Stop ten noszący nazwę kameleonu i przybierający w zależności od odczynu środowiska — kolor fioletowy lub zielony, szczególnie chętnie używany był przez Józefa Celińskiego²¹.

Następnym etapem badań chemicznych była analiza jakościowa. W początkowej fazie omawianego okresu identyfikacja substancji rozpuszczonych w wodach leczniczych miała pierwszorzędne znaczenie jako podstawa klasyfikacji źródeł i wskazań terapeutycznych. Z czasem ustalenie rodzaju składu mineralnego wód potrzebne było głównie w ce-

¹⁹ I. Fonberg: *Opisanie wody mineralnej druskiemickiej*. „Wizerunki i Roztrząsania Naukowe” 1835 t. XI s. 5—59.

²⁰ Por. np. pracę T. Torosiewicza: *Źródła mineralne w Królestwie Galicji i na Bukowinie pod względem fizyczno-chemicznych własności opisane tudzież rozbiór fizyko-chemiczny wód mineralnych w Iwoniczu przez [...] aptekarza we Lwowie, C. K. Towarzystwa Lekarzy w Wiedniu, Towarzystwa Naukowego Jagiellońskiego w Krakowie, Towarzystwa Fizyczno-Medycznego w Erlandze, Towarzystwa Farmaceutów w Mnichowie, C. K. Towarzystwa Gospodarskiego w Galicji itd. czynnego, korespondującego i honorowego członka. Lwów 1849 s. 47.*

²¹ J. Celiński: *Rozbiór wody natęczowskiej*. — *Rzecz czytana przez [...] profesora Uniwersytetu Warszawskiego na posiedzeniu publicznym d. 15 stycznia 1817*. „Roczniki Towarzystwa Królewskiego Warszawskiego Przyjaciół Nauk” 1818 t. 12 s. 40—52, a także tegoż autora: *Opis rozbioru wody mineralnej w domu Szubertów przy ulicy Grzybowskiej i Ciepłej, czytany na posiedzeniu publicznym Towarzystwa Warszawskiego Królewskiego Przyjaciół Nauk dnia 30 kwietnia 1822 przez [...] członka tegoż Towarzystwa*. „Roczniki Towarzystwa Królewskiego Warszawskiego Przyjaciół Nauk” 1823 t. 16 s. 40—50.

lu dokonania optymalnego wyboru metod oznaczeń w badaniach ilościowych. Analizę jakościową przeprowadzano techniką dodawania selektywnie działającego odczynnika do świeżej porcji wody i interpretacji zmian, zachodzących w wyniku reakcji chemicznej. Stworzony przez empirię zestaw odczynników wzbogacał się w miarę odkrywania nowych pierwiastków i właściwości ich połączeń, zmieniały się także interpretacje przemian chemicznych. W rękopisie J. Sawiczewskiego składniki wód mineralnych podzielone zostały na kwasy, zasady, sole i gazy. Spośród gazów identyfikowany był jedynie tlen, gdyż siarkowódór i dwutlenek węgla znalazły się w grupie kwasów, a amoniak w grupie zasad. Sole wykrywane były według ich typów poprzez kolejne oznaczanie siarczanów, chlorków, węglanów i azotanów. Po identyfikacji typów soli przystępował Sawiczewski do wykrywania zasad. Taki początek badań był zgodny z założeniami teorii tlenowej związków chemicznych i miał szereg wspólnych cech z o wiele późniejszymi oznaczeniami jakościowymi, opartymi na oddzielnej identyfikacji anionów i kationów. Innymi słowy, Sawiczewski niezależnie wykrywał tzw. „reszty kwasowe” i połączone z nimi metale. Tę drogę badań wytyczały właściwości stosowanych odczynników oraz wiedza płynąca z eksperymentu, toteż podobny tok oznaczeń jakościowych realizowała większość polskich balneochemików pierwszej połowy minionego stulecia.

Tabela 1. Metody badań jakościowych w latach dwudziestych XIX wieku

| Substancja | Odczynnik | Wynik | Wnioski |
|--|---|---|--|
| Dwutlenek węgla CO ₂ rozpuszczony w wodzie | woda wapienna Ca(OH) ₂ | biały osad rozpuszczający się w nadmiarze wody mineralnej | obecność dwutlenku węgla, podobnie identyfikowano wolny gazowy CO ₂ |
| | woda barytowa Ba(OH) ₂ | białe zmętnienie | |
| Kwas węglowy węglany | kwas solny HCl | wydzielanie się pęcherzyków gazu | występowanie węglanów |
| | rozpuszczalne w wodzie sole srebra (siarczan srebra, azotan srebra) | biały osad rozpuszczalny w kwasie azotowym | |
| Siarczany | azotan baru Ba(NO ₃) ₂ | biały osad nierozpuszczalny w kwasach | obecność siarczanów |
| | azotan srebra AgNO ₃ | białe zmętnienie rozpuszczalne w wodzie | |
| | octan ołowiu Pb(CH ₃ COO) ₂ | biały osad | |
| Kwas siarkowodorowy, siarczki | azotan srebra | czarny osad | obecność siarczków |
| | sole ołowiu (azotan lub octan) | czarny osad | |
| | alkoholowy wyciąg z galasówek | ciemnofioletowa barwa roztworu | obecność żelaza |

Tab. 1 c.d.

| Substancja | Odczynnik | Wynik | Wnioski |
|----------------------------------|--|--|---|
| Związki żelaza | żelazocyjanek potasu $K_3Fe(CN)_6$ | natychmiastowe błękitne zabarwienie (błękit pruski) | żelazo na wysokim stopniu utlenienia |
| | | białe zmętnienie, a następnie słabe niebieskie zabarwienie, które dopiero po pewnym czasie nabiera intensywności | żelazo na niskim stopniu utlenienia |
| Wapń | węglan amonu $(NH_4)_2CO_3$ | białe zmętnienie | obecność soli wapnia |
| | kwas szczawiowy lub rozpuszczalne w wodzie szczawiany | błyszczący, perłowy osad | |
| | kwaśny ortofosforan amonu $(NH_4)_2HPO_4$ | biały osad, często towarzyszy reakcji wydzielania się pęcherzyków gazu | |
| Jod | zakwaszony roztwór krochmalu | barwa błękitna | obecność jodu i jego związków |
| Kwas solny i jego sole (chlorki) | azotan srebra | biały osad nierozpuszczalny w kwasie azotowym, lecz rozpuszczalny w amoniaku | występowanie chlorków |
| | octan ołowiu | biały osad | |
| Miedź | zasada amonowa NH_4OH (amoniak) lub sole amonowe | błękitny osad lub błękitne zabarwienie roztworu | obecność miedzi |
| Potas | kwas chloroplatynowy $H_2(PtCl_6)$ dodany do próbki zagęszczonej przez odparowanie | wytrącenie się osadu | była to metoda pozwalająca na wykrycie obecności potasu w mieszaninie soli alkalicznych |
| Sole amonowe | wodorotlenek potasu KOH (próbkę odparować do sucha, a suchą pozostałość rozetrzeć z odczynnikiem) | charakterystyczny zapach amoniaku | obecność soli amonowych |

W latach trzydziestych ubiegłego wieku pojawił się nowy styl analizy balneochemicznej, charakteryzujący się tym, iż identyfikacja poszczególnych składników mineralnych utraciła, jako etap procesu badawczego, swą integralną odrębność. Ferdynand Werner (1779—1870) w opisie badań chemicznych wody buskiej²², całkowicie zrezygnował ze

²² F. Werner: *Rozbiór chemiczny wody mineralnej znajdującej się pod miastem Busk uskuteczniony z polecenia Wysokiej Komisji Rząd. Spraw Wewn. i Po-*

wstępnych oznaczeń jakościowych. Po ustaleniu właściwości fizycznych próbki i wykonaniu analizy gazów odparował roztwór do sucha, pozostałość po parowaniu rozpuścił w alkoholu etylowym i przystąpił bezpośrednio do oznaczeń ilościowych, identyfikując równocześnie poszczególne substancje.

Jeszcze inaczej prowadził badania chemiczne wód leczniczych Teodor Torosiewicz. Podczas badań chemicznych źródła w Konopkówce wykonał próby na obecność w świeżej wodzie jedynie gazowego siarkowodoru, wolnego dwutlenku węgla i żelaza. Inne składniki identyfikował po odparowaniu wody i rozpuszczeniu osadu w rozpuszczalnikach dobieganych tak, aby uzyskać rozdzielenie substancji na dogodnie analityczne grupy. Takie postępowanie w oznaczeniach jakościowych pozwalało w większości przypadków na wyeliminowanie z badanej próbki jonów, których obecność przeszkadzała w zamierzonym procesie identyfikacji na skutek występowania niepożądanych reakcji z użytym odczynnikiem. Ten styl analizy nie miał wówczas żadnego uzasadnienia w doktrynach chemii, a wykształtował się jedynie pod wpływem wiedzy empirycznej.

Szczegółowe opisy wykrywania bromu i jodu w źródłach mineralnych balneochemia polska zawdzięcza Florianowi Sawiczewskiemu (1797—1876), a pośrednio także J. J. Berzeliusowi²³. Sawiczewski w 1845 r. badał skład chemiczny wody ze studni usytuowanej w piwnicy drewnianego domku w Krakowie obok Sukiennic. Woda ta w opinii ludu uchodziła za leczniczą. Była to solanka, a więc — zgodnie z hipotezą Berzeliusa o tym, że w naturalnych słonych wodach zawsze występują brom i jod — Sawiczewski spodziewał się ich obecności w badanej próbce. Tymczasem wszystkie zabiegi identyfikacyjne nie wykazywały nawet śladowych ilości tych substancji. Tym tłumaczy się, że F. Sawiczewski kilkakrotnie powtarzał eksperymenty, stosując rozmaite metody i sprawdzając je na specjalnie przygotowanych próbkach, zawierających sole bromowe i jodowe. Przy okazji wykonał także próby chemiczne na zawartość bromu i jodu w solankach Wieliczki i w wodzie słonego Jeziora Przykos. Wyniki tych badań również były negatywne²⁴. użytymi w tych operacjach odczynnikami były chlorek palladu PdCl_2 i azotan srebra. Sawiczewski przeprowadzał także oznaczanie chlorowców metodą elektrolityczną.

Znajomość jakościowego składu chemicznego wody mineralnej miała podstawowe znaczenie dla badań ilościowych, prowadziła bowiem do uproszczenia toku analizy poprzez eliminowanie tych metod oznaczania, które dla określenia próbki byłyby zbędne. Analizę ilościową rozpoczynano zwykle od określenia objętości dwutlenku węgla i innych gazów rozpuszczonych w badanej wodzie. Praktycznie operacja ta polegała na ogrzewaniu próbki wody mineralnej do temperatury bliskiej wrzenia i zbieraniu uchodzących substancji gazowych do szklanych, za-

licji, przez [...] asesora farmacji w Radzie Ogólnej Lekarskiej. Warszawa 1832 s. 13—16

²³ S. Zamecki: *Metodologiczne problemy XIX-wiecznej chemii — Jons Jacob Berzelius*. „Człowiek i Światopogląd” 1984 nr 2 s. 92—110.

²⁴ F. Sawiczewski: *Wiadomość o wodzie stonej krakowskiej przez prof. dra ...* „Rocznik Wydziału Lekarskiego w Uniwersytecie Jagiellońskim”. 1845 t. 8, Oddział II Rozbiory i Spostrzeżenia Lekarskie, s. 125—132.

opatrzonych w podziałkę odbieralników, umieszczonych nad płuczką rtęciową. W pracach podejmowanych na początku XIX w. zamiast rtęci stosowano płuczkę wodną. Ogrzewanie prowadzone przy użyciu łaźni piaskowej przerywano w momencie, gdy badacz uznał, że zostały oddzielone wszystkie składniki gazowe. Najczęściej wskazówką do przerwania ogrzewania było zebranie objętości gazów równej objętości badanej próbki. Zmontowaną aparaturę pozostawiano do całkowitego wystygnięcia. Dolna część odbieralników, na skutek ochłodzenia, wypełniała się rtęcią i skroploną parą wodną, zaś w ich części górnej gromadziły się substancje gazowe pod ciśnieniem równym ciśnieniu zewnętrznemu. Odczytanie objętości tych gazów dawało pierwszą wskazówkę ilościową — sumaryczną zawartość składników lotnych.

Identyfikację oraz ilościowe oznaczanie poszczególnych substancji gazowych wykonywano metodami należącymi do analizy wagowej oraz eudiometrycznymi. Dwutlenek węgla wykrywano np. za pomocą wody barytowej ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), gazowy siarkowódz oznaczano ilościowo przy użyciu octanu ołowiu lub azotanu srebra, tlenu zaś najczęściej poprzez spalanie fosforu albo metodą syntezy wody w eudiometrze Volty. Podejmowane były również próby oznaczania gazów w stanie rozpuszczenia. Tym sposobem F. Werner badał zawartość siarkowodoru w wodach mineralnych Buska, poprzez dodawanie do świeżej próbki kwaśnego siarczanu miedzi CuHSO_4 tak długo, dopóki obserwował tworzenie się czarnego osadu siarczku Cu_2S . Z masy tego osadu, na podstawie znajomości stosunków wagowych, obliczał zawartość siarkowodoru. Z eudiometrycznej analizy gazów pierwszy w Polsce zrezygnował A. Aleksandrowicz podczas oznaczania zawartości dwutlenku węgla w wodach leczniczych w Krościenku²⁵.

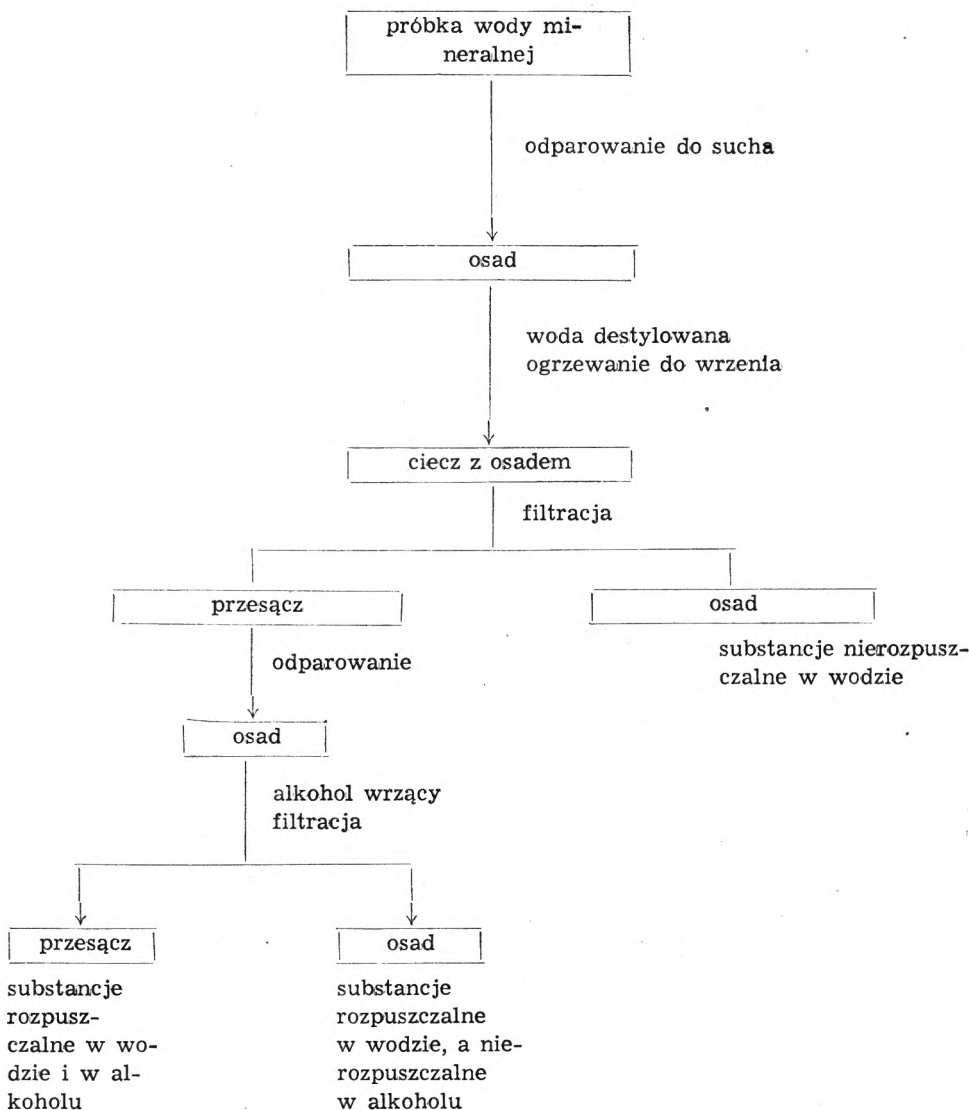
Po oddzieleniu wszystkich składników gazowych każda woda źródłana zawierała jeszcze co najmniej kilka substancji mineralnych w stanie rozpuszczenia i zawiesiny. Toteż naturalnym niejako trybem przeprowadzania badań było dzielenie próbki w taki sposób, aby w uzyskanych częściach znajdowało się możliwie najmniej związków chemicznych. Stosowanym w początkach XIX w. kryterium podziału były różnice stopnia rozpuszczalności poszczególnych substancji mineralnych w wodzie destylowanej i w alkoholu etylowym.

Zastosowanie alkoholu o różnych stężeniach tworzyło możliwości uzyskania większej liczby grup analitycznych. Możliwości te wykorzystał Ignacy Fonberg w badaniach składu chemicznego źródeł w Szczawnicy. Stosując analogiczne kryteria wyodrębnił substancje rozpuszczalne w alkoholu, substancje dobrze rozpuszczalne w wodzie a słabiej w alkoholu, substancje rozpuszczalne w wodzie a nierozpuszczalne w alkoholu, wreszcie substancje nierozpuszczalne ani w wodzie, ani w alkoholu. Proces rozdzielania składników mineralnych jeszcze bardziej skomplikował się w wykonanej przez Fonberga analizie wody z Druskienik. W tym przypadku badacz wyodrębnił aż sześć grup związków różniących się stopniem rozpuszczalności.

Z biegiem lat rozdzielanie badanej próbki na grupy związków według ich zdolności do rozpuszczania, zaczęło tracić na znaczeniu. Prak-

²⁵ A. Aleksandrowicz: *Badania fizyczno-chemiczne podjęte w celu oceny wody z dwóch źródeł krościenkowskich przez ...* „Biblioteka Warszawska” 1859 t. 3 s. 154—174.

Schemat 1. Rozdzielanie na grupy analityczne wody goździkowskiej wykonane przez A. M. Kitajewskiego w 1821 r.



tyka wykazywała bowiem, iż w obydwu stosowanych rozpuszczalnikach większość soli mineralnych ulega częściowemu rozpuszczeniu, zatem kryterium podziału nie było dostatecznie ostre. W rezultacie analityk zmuszony był do oznaczania tego samego związku w kilku grupach i sumowania uzyskiwanych wyników. Zwiększała się skutkiem tego liczba koniecznych do przeprowadzenia operacji, to zaś pociągało za sobą wyższą wartość błędów oznaczeń.

Odczynniki służące do ilościowego wytrącania z roztworów wodnych nierozpuszczalnych osadów, były w większości tymi samymi odczynniki, które stosowano również w analizie jakościowej, jednakże warun-

ki i kolejność ich użycia miały dla uzyskiwanych wyników ilościowych — kapitalne znaczenie. Problem właściwego doboru odczynników polegał przede wszystkim na wyeliminowaniu możliwości jednoczesnego wytrącania się z badanego roztworu dwóch lub więcej różnych osadów. W przypadku wyodrębnienia np. czterech grup analitycznych uzyskiwano roztwory o następującym przybliżonym składzie:

1. Substancje rozpuszczalne w alkoholu — halogenki metali alkalicznych i chlorek wapnia;

2. Związki rozpuszczalne w wodzie i rozcieńczonym alkoholu — halogenki i węglany alkaliczne;

3. Sole rozpuszczalne w wodzie, a nierozpuszczalne w alkoholu — niektóre siarczany i węglany;

4. Substancje nierozpuszczalne w wodzie — węglany żelaza, wapnia i magnezu oraz krzemionka.

Przed przystąpieniem do oznaczeń związków w grupach 1 i 3, dzielono odnośne roztwory na dwie, równe co do wagi, porcje. Jedna z tych porcji służyła do badania zawartości w próbce tzw. „positive” (części elektrododatnich), druga zaś przeznaczona była do ilościowego oznaczania „negative” (części elektroujemnych). Posługując się aktualnym aparatem terminologiczno-pojęciowym, należałoby stwierdzić, iż balneochemicy w początkach XIX w. wykonywali oddzielnie analizę kationów i analizę anionów. Postępowanie takie było zgodne z pierwotną postacią teorii dualistycznej Berzeliusa, nade wszystko jednak wypływało z definicji kwasów, zasad i soli. W myśl tych definicji kwasy należały do „negative”, zasady do „positive”, sole zaś stanowiły ich połączenie. Badania empiryczne wykazywały, iż możliwe jest oddzielne oznaczanie kationów i anionów, toteż w praktyce tak postępowano, aczkolwiek interpretacja uzyskiwanych rezultatów nie mogła być inna, aniżeli pozwalala na to stan wiedzy teoretycznej. Dlatego też w przypadku oznaczania np. siarczanów za pomocą azotanu baru, obliczano na podstawie danych empirycznych o składzie ilościowym siarczanu baru — zawartość kwasu siarkowego w badanej wodzie mineralnej. Analiza „positive” miała na celu ilościowe oznaczenie zasad, występujących w rozpatrywanym roztworze. Wyznaczone masy kwasów łączono w odpowiednich stosunkach z masami zasad, obliczając w ten sposób ostateczne wyniki badań ilościowych — wagowe lub procentowe zawartości soli zidentyfikowanych w toku analizy jakościowej. Oddzielne badania dla kationów i anionów w analizie balneochemicznej wykonywali w Polsce: I. Fonberg, A. M. Kitajewski, T. Torosiewicz, F. Werner i inni.

W miarę narastania liczby odkryć w dziedzinie chemii organicznej i związanego z tym natężania się głosów krytycznych pod adresem teorii elektrochemicznej, na czoło zaczęło wysuwać się pojęcie powinowactwa, implikując modyfikację dualistycznej interpretacji wiązań chemicznych. Przejawem odbicia tych zjawisk w balneochemii były nie tyle zmiany w sposobie wykonywania analiz, ile w sposobie ich opisu. W naszej literaturze balneochemicznej lat czterdziestych ubiegłego wieku znanikowi uległy sformułowania o częściach elektroujemnych i elektrododatnich oraz ich oznaczaniu, jednak proces analizy ilościowej pozostawał niezmienny w swej zasadniczej treści. Wiedza płynąca z doświadczenia nakazywała bowiem tok postępowania, sprowadzający się do wykrywania i oznaczania „części”, z których drogą obliczeń „budowano” sole. Możliwości takiego działania nie negowała teoria dualistyczna, pod

warunkiem jednak, iż owym „częściom” nie przypisuje się ładunku elektrycznego lecz jedynie odmienne właściwości chemiczne, wyzwajające oddziaływanie sił powinowactwa.

Takie to między innymi konsekwencje wyniknęły z badań cech chemicznych i fizycznych substancji izolowanych z materiałów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Nie małe zasługi na tym polu położyli farmaceuci, którzy zgodnie z duchem czasu, poszukiwali silnie działających leków przede wszystkim w naturalnych zasobach przyrody. Odkrycie alkaloidów (W. Sertürner 1805—6), a następnie synteza mocznika (F. Wöhler 1828) wywołały zafascynowanie chemią organiczną oraz spostrzeżenie, iż funkcjonujące wówczas teorie chemiczne nie wyjaśniają właściwości coraz liczniej poznawanych związków węgla. Tak więc szybki rozwój badań eksperymentalnych w pierwszej połowie XIX w. stworzył sytuację, w której nowoczesne i, jak się początkowo wydawało, niepodważalne podstawy teoretyczne chemii obarczone były elementem niepewności.

Daje się to zaobserwować na przykładzie rękopisu notatek z wykładów Józefa Bełży (1805—1888), wygłoszonych w roku akademickim 1844/45 w Instytucie Gospodarstwa Wiejskiego i Leśnictwa w Marymoncie²⁶. Główne wątpliwości dotyczyły sposobu definiowania i co za tym idzie, odróżniania kwasów i zasad spośród innych związków. W wygłoszonym przez Bełżę wykładzie zarysowała się wyraźna niekonsekwencja, polegająca z jednej strony na uwzględnianiu nowych zdobyczy chemii w zakresie kwasów beztlenowych oraz braku zjawisk elektrolitycznych w przypadku substancji organicznych, a z drugiej zaś na opowiadaniu się za teorią tlenową.

Na to, aby chemia mogła wyzwolić się ostatecznie spod wpływów teorii tlenowej musiało upłynąć jeszcze kilka lat. W interpretacji zmodyfikowanej teorii dualistycznej wykładał chemię²⁷ w Warszawskiej Akademii Medyko-Chirurgicznej Teofil Lesiński (1821—1860). Wprowadzenie modyfikacji do berzeliusowskiego dualizmu miało na celu uniwersalizację doktryny poprzez rozszerzenie jej zakresu na wszystkie znane substancje chemiczne. Aby to osiągnąć, należało odrzucić wszystkie dywagacje Berzeliusa na temat polaryzacji molekuł i wiązań chemicznych, wywołanych grawitacją ładunków elektrycznych. Na miejsce tych oddziaływań wprowadzono pojęcie powinowactwa, rozumianego jako siła chemicznego przyciągania stanowiąca wewnętrzny atrybut każdej substancji. Powinowactwo miało charakter odmienny niż wszystkie znane oddziaływania natury fizycznej, ujawniało się w wyniku zetknięcia dwóch substancji i miało wartość tym większą, im bardziej przeciwstawne właściwości wykazywały łączące się ciała. W zależności od budowy substratów wchodzących w reakcję, uzyskiwane produkty mogły być związkami pierwszego-, drugiego-, trzeciego-, lub wyższych rzędów. Związkami pierwszego rzędu były kwasy i zasady, natomiast ich połączenia — sole, zaliczano do związków rzędu drugiego.

²⁶ Archiwum PAN w Warszawie, sygn. 1—17, 34j. *Chemia wykładana przez profesora Bełżę, magistra filozofii w Instytucie Gospodarstwa Wiejskiego i Leśnictwa w Marymoncie na kursie pierwszoletnim w r. 1844/45.*

²⁷ Biblioteka Narodowa w Warszawie, sygn. 453115. *Kurs chemii wykładany w Akademii Cesarsko-Królewskiej Medyko-Chirurgicznej Warszawskiej przez profesora Teofila Lesińskiego, na rok 1857/8.*

Zmodyfikowana teoria dualistyczna wprowadzała zmiany interpretacyjne w metodach badań balneochemicznych, nie podważała jednak samych metod. Gorzej rzecz przedstawiała się, gdy chodziło o nowszą niż dualistyczna, bo pochodzącą z 1850 r., teorię unitarną, sformułowaną przez A. Laurenta i Ch. Gerhardtta. Pogląd unitarny, podobnie jak dualistyczny, miał również w założeniu zakres uniwersalny, aczkolwiek jego rodowód wywodził się z obserwacji poczynionych wobec substancji organicznych. Ponieważ w myśl tego poglądu każdy związek chemiczny należało uważać za jednolitą całość, której właściwości wynikały z wewnętrznego uporządkowania atomów, wszystkie metody analityczne zmierzające do wykrywania soli poprzez identyfikację części kwasowych i zasadowych, pozbawione były sensu. Innych wszelako metod, prowadzących do wiarygodnych rezultatów, balneochemia nie znała.

I jeszcze jedna doktryna, tym razem jedna z najbardziej doniosłych, a mianowicie teoria atomistyczna była w pierwszych dziesięcioleciach swego istnienia mało przydatna. Było to spowodowane trudnością wyznaczania względnych mas atomowych, wynikającą z braku uzgodnionej, wspólnej dla wszystkich miary odniesienia. Równoprawne funkcjonowanie tzw. małych i dużych mas równoważnych stosowanych w myśl konwencji zgodnej z poglądami dualistycznymi, albo innej konwencji, wynikającej z teorii unitarnej, prowadziło do chaosu i nie mogło być przydatne jako podstawa metod obliczeniowych w oznaczeniach ilościowych. Dlatego też obliczanie z mas uzyskiwanych osadów, zawartości poszczególnych substancji mineralnych w wodach leczniczych, dokonywane było w rezultacie znajomości danych empirycznych o ilościowym składzie odpowiednich związków chemicznych.

Z tych samych względów co teoria atomistyczna, nieprzydatna była w balneochemii tego okresu również literowa symbolika chemiczna. Zamiast powiększać komunikatywność poprzez pominięcie barier nomenklaturowych, literowe wzory związków chemicznych wprowadzały do literatury zamieszanie, gdyż te same substancje opisywane przez różnych autorów wyrażane były poprzez różniące się postaci wzorów, a to zmuszało do stosowania dodatkowo nazw zwyczajowych. Toteż w pochodzących z pierwszej połowy XIX w. polskich opisach analiz wód leczniczych nie stosowano symboliki chemicznej, chociaż w podręcznikach i notatkach wykładów z chemii oraz czasopismach naukowych i wydawnictwach zwartych dotyczących chemii były zamieszczane wzory sumaryczne różnych substancji.

Aparat pojęciowy chemii, przebudowywany i uzupełniany w obliczu szybkiego narastania liczby odkryć dokonywanych w laboratoriach, nie stanowił dostatecznie pewnej bazy dla metodologii balneochemii. Stąd też chemiczne badania składu naturalnych wód leczniczych mogły rozwijać się przede wszystkim w oparciu o wiedzę płynącą bezpośrednio z eksperymentu.

Recenzent: Stefan Zamecki

Artykuł wpłynął do redakcji we wrześniu 1987 r.

Г. Лichocka

ПОЛЬСКАЯ БАЛЬНЕОХИМИЯ В ПЕРИОД АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВ

Периодом аналитических лекарств был назван тот этап развития фармации, в котором ведущим направлением изучений были поиски природных, изолированных лекарственных средств. Реализация этого направления увеличивала значение аналитической химии и выделение новых специальностей о лекарственных средствах, в частности бальнеохимии. Из-за методики аналитических изучений этот этап можно назвать также периодом весового анализа. Он начался во времена Лавуазье, а завершился в половине XIX века. Первым польским преподавателем бальнеохимии и автором современных анализов лечебных минеральных вод был Ян Яськевич (1749-1809 гг.). Началу периода весового анализа польской бальнеохимии сопутствовало развитие методическо-дидактической литературы. Авторами работ о методах химических изучений минеральных источников были Э. К. Новицки, Я. Савичевски, Н. А. Кумельски и Й. Белза. Можно принять, что завершение этого периода произошло наряду с появлением объемных методов в бальнеологическом анализе (А. Александрович — 1857 г.).

Характерному ходу анализа сопутствовали тогда вступительные изучения, охватывающие определение цвета, прозрачности, удельного веса и реакции пробы минеральной воды. Измерения прозрачности привели к открытию влияния цвета стеклянной аптечной посуды на прочность хранимых лекарств (Т. Торосевич — 1836 г.). Качественные анализы выполнялись при использовании эмпирических знаний о характерных реакциях веществ применяемых в качестве реактивов. В первой половине XIX века уже были известны большинство неорганических реактивов и начиналось использование некоторых органических реактивов. В качественном анализе иногда пользовались электролитическими методам. (напр. Ф. Савичевски в своих изучениях, которые привели к опровержению гипотезы Й. Й. Берцелиуса о химическом составе соляных источников — 1845 г.).

Количественный анализ начинался обычно от отделения, идентификации и количественного определения газовых веществ, растворенных в испытуемой пробе. Это выполнялось методами, заимствованными из зудиометрии. Определение компонентов постоянного вида выполнялось после разделения пробы на аналитические группы согласно критерию растворимости минеральных веществ в дистиллированной воде и этиловом спирте. Определения выполнялись посредством количественного осаждения плохо растворимых осадков при использовании реактивов, применяемых также в качественном анализе. Исходя из массы получаемых осадков вычисляли содержание отдельных веществ в испытуемой лечебной воде на основании эмпирических данных о качественном составе этих осадков. Отдельно определялись „кислотные остатки” и металлы. Такой стиль анализа исеткал из свойств применяемых реактивов и не имел подтверждения в теории химии. Описываемый период был характерен отсутствием стабильности химических теорий в противоречии с новейшими лабораторными открытиями. Поэтому бальнеохимия развивалась прежде всего на основе знаний, получаемых экспериментальным путем.

Н. Лichocka

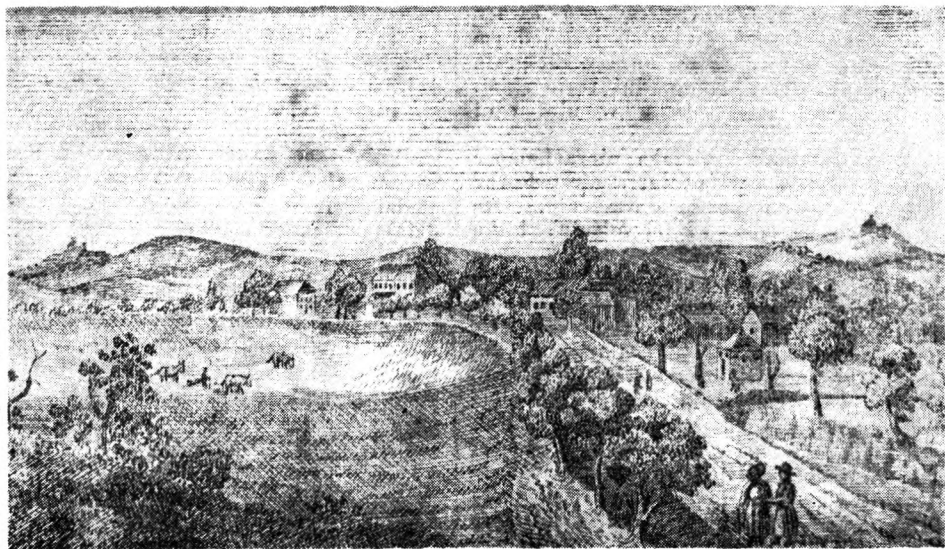
POLISH BALNEOCHEMISTRY AT THE TIME OF ANALYTICAL DRUGS

The period of analytical drugs was a stage in the evolution of pharmacy during which the main object of research was to find in nature isolated medicines. This approach increased the importance of analytical chemistry and led to the

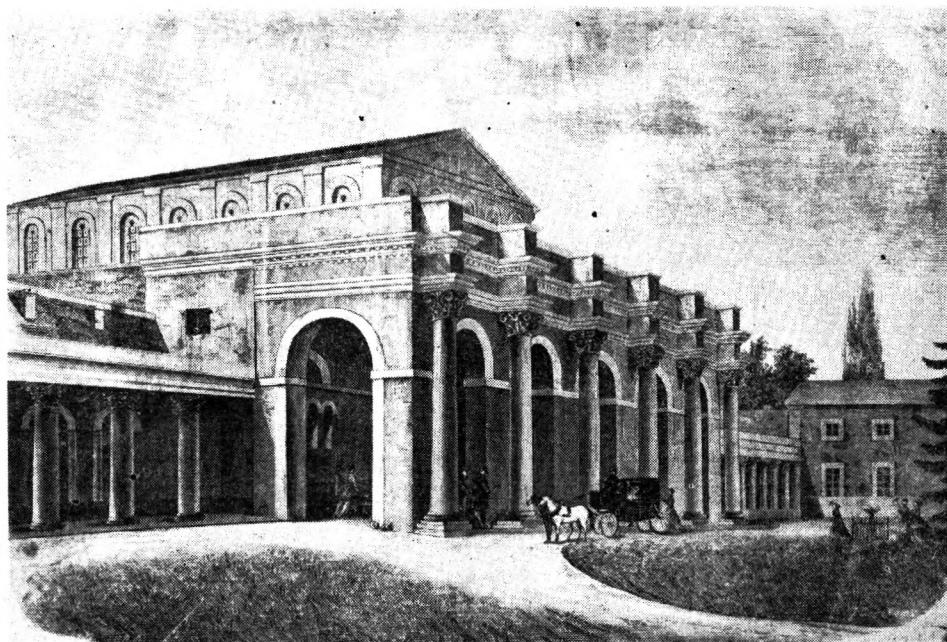
formation of new branches in the science of drugs, among others of balneology. Considering the method of analytical research this particular stage may be also called the period of scales analysis. It began with Lavoisier and ended in the middle of the 19th century. In Poland the first instructor in balneochemistry and the modern analyst of mineral spring waters was Jan Jaśkiewicz (1749—1809). During the period of the scales analysis in Polish balneology books on the method and teaching of that branch were written and among the writers on the chemical study of mineral spring waters were E. K. Nowicki, J. Sawiczewski, N. A. Kumelski and J. Beiza. It may be assumed that this particular period ended with the emergence of volumetric methods in the balneochemical analysis (A. Aleksandrowicz — 1857).

The characteristic method of analysis used to be preceded at that time by initial investigations which included the establishment of the colour, transparency, specific weight and reaction of a sample of mineral water. Measurements of transparency led to the discovery of an influence of glass pharmaceutical vessels on the durability of drugs (T. Torosiewicz — 1836). Quality tests were conducted on the basis of the empirical knowledge of reactions as regards particular substances. In the first half of the 19th century most of the mineral reactions were already known and some organic ones were coming into use as well. In the quality analysis occasionally electrolytical methods were already applied (e.g. F. Sawiczewski in his researches which led to the refutation of J. J. Barzelius' hypothesis on the chemical composition of salt springs — 1845).

The quality analysis used to begin mostly with the separation, identification and establishment of quality of a gas substance dissolved in the sample. This was done by methods borrowed from endiometry. The fixing of solid concentration components was arrived at after the division of sample into analytical groups according to the criterium of the solvency of mineral substances in distilled water and in ethyl alcohol. The fixing was done through quality precipitation of slow-solting deposits with the use for this purpose of reactions applied also in quality analysis. From the amount of deposits the amount of particular substances in the water under investigation could be established as the quantitative composition of these deposits was empirically known. The acid residues and metals were established separately. That particular style of analysis was dictated by the properties of reactions but had at that time no justification in chemical theory. Indeed the period under discussion was noted for an absence of stable chemical theories owing to a fast succession of new discoveries made then at laboratories. That is why balneochemistry was based in its evolution first of all on experimental knowledge.



Rys. 1 Łazienki w Busku. Litografia według rysunku Tyssona. Fundacja Michalskich, zbiory specjalne Biblioteki Instytutu Badań Literackich PAN, sygn. 24 378



Rys. 2 Widok Krzeszowic. Cynkografia. Fundacja Michalskich, zbiory specjalne Instytutu Badań Literackich PAN, sygn. 25 250