

Sołoniewicz, Rajmund

Refleksje nad podręcznikami analizy chemicznej Freheniusa i Treadwella w 150 i 100 rocznicę ich wydania

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 37/4, 141-154

1992

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.



Rajmund Sołowiec
(Łódź)

**Refleksje nad podręcznikami analizy chemicznej
Freheniusa i Treadwella
w 150 i 100 rocznicę ich wydania**

Rozwój chemii zależał zawsze od opracowania właściwych metod analitycznych, pozwalających na określenie jakościowego i ilościowego składu badanych substancji, zarówno występujących w przyrodzie, jak i otrzymanych na drodze syntetycznej. Również w okresie obecnym istotny wpływ na postęp chemii mają nowe metody analityczne, które pozwalają bardzo szybko i łatwo wykrywać i oznaczać nawet bardzo małe ilości substancji i charakteryzować ich strukturę. Jest więc zrozumiałe, że stałe doskonalenie metod analitycznych stanowi istotny element dziejów chemii.

W 1841 r. ukazał się podręcznik pt. *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse (Podręcznik jakościowej analizy chemicznej)*, którego autorem był student farmacji uniwersytetu w Bonn, Carl Remigius Fresenius (1818-1897). Dzieło to nie było oczywiście pierwszym w historii chemii podręcznikiem jakościowej analizy chemicznej, jednak wprowadziło ono istotne uporządkowanie bogatej już wówczas wiedzy empirycznej o reakcjach chemicznych służących do wykrywania pierwiastków i związków chemicznych. Fresenius podał w tym podręczniku zasady klasycznego toku analizy metali i kwasów, przez co wywarł istotny wpływ nie tylko na tok postępowania analitycznego w codziennej praktyce, lecz przede wszystkim stworzył pewien akceptowany nawet obecnie system kształcenia chemików. Warto więc w 150 rocznicę ukazania się tego podręcznika scharakteryzować podane w nim reguły, tak istotne dla dalszych dziejów chemii.

W 1885 r., a więc prawie pół wieku później ukazały się litografowane notatki wykładów innego chemika, a mianowicie F.P.Treadwella, profe-

sora chemii analitycznej politechniki w Zurychu. Podręcznik ten, którego pierwsze wydanie wyszło drukiem w 1899 r. doczekał się podobnie jak dzieło Freseniusa wielu kolejnych wydań i stanowił podstawę studiów jakościowej analizy chemicznej co najmniej do końca pierwszej połowy obecnego wieku.

Chciałbym w tym artykule przedstawić i porównać obie te prace, gdyż tworzyły one, każda co najmniej przez pół wieku, podstawę dydaktyki chemii analitycznej. Podręcznik Freseniusa reprezentuje klasyczną chemię z połowy XIX wieku, a Treadwella — początków wieku XX. Oba dzieła zostały szybko uzupełnione przez wydanie następnego tomu, zawierającego drugi podstawowy dział chemii analitycznej, mianowicie analizę ilościową. W oparciu o metodykę podaną w obu podręcznikach powstało wiele następnych podręczników uniwersyteckich analizy chemicznej, jakościowej i ilościowej, w których można stwierdzić zasadniczy wpływ dzieł wyjściowych, którymi były podręczniki Freseniusa i Treadwella. Ze względów metodycznych omówię najpierw analizę jakościową w obu podręcznikach, a następnie — analizę ilościową.

Historia powstania podręcznika Freseniusa analizy jakościowej została podana w przedmowie do IX wydania tego dzieła (1856 r.)¹. Na przełomie lat 1840-1841 22-letni C.R. Fresenius napisał tekst zawierający zasady rozdziału metali opracowaną przez niego metodą siarkowodorową, polegającą na wytrącaniu grup siarczków metali. W podanej wyżej przedmowie Fresenius napisał, że nie przeznaczył rękopisu do druku, uważając go za notatki dla własnego użytku. Staranność i wartość naukowa tych notatek musiała być jednak duża, a zawarta w nich metoda tak ciekawa, że fachowiec, którego nazwiska Fresenius jednak nie podaje, a któremu przekazał swoją pracę do oceny, nakłonił go do wydania jej drukiem. W ten sposób powstało w 1841 r. pierwsze wydanie analizy jakościowej Freseniusa. Wydanie drugie ukazało się w 1842 r., już po przeniesieniu się autora z Bonn do Giessen, do słynnego laboratorium wybitnego profesora chemii organicznej Justusa von Liebiga. W laboratorium tym Fresenius objął początkowo stanowisko asystenta. Po pewnym czasie został w tym laboratorium docentem prywatnym.

Poczynając od wydania drugiego podręcznik analizy jakościowej Freseniusa zawierał zawsze słowo wstępne pióra Justusa von Liebiga. Ten wybitny chemik-organik był już wówczas uważany również za wybitnego

1 Przedmowa ta została przedrukowana w szesnastym wydaniu podręcznika analizy jakościowej Freseniusa z 1895 r.

analityka związków organicznych. Warto również dodać, że Liebig wprowadził w Giessen szkolenie uniwersyteckie chemików oparte po raz pierwszy nie tylko na wykładach, lecz także na wykonywaniu przez studentów eksperymentów laboratoryjnych. Znaczenie książki Freseniusa dla doskonałego dydaktyka i uczonego, jakim był Liebig było oczywiste, bowiem podręcznik ten spełniał doskonale warunki przewodnika do ćwiczeń laboratoryjnych. Słowo wstępne Liebiga jest krótkie. Poleca on pracę Freseniusa jako „szkołę wstępną” w pracowniach naukowych kształcących chemików i farmaceutów, jednak za podręcznik kursowy — co podkreśla bez niedomówień — uważa dzieło profesora chemii Henryka Rosego. Liebig dodaje jednocześnie, że praca Freseniusa zawiera oryginalne metody rozdziału pierwiastków i z tego powodu stanie się pożyteczna również dla tych, którzy posiadają także inne dzieła dotyczące „chemii mineralnej”. Umieszczając słowo wstępne Liebiga Fresenius stale podkreślał fakt, że był uczniem tego wybitnego chemika. Uważny czytelnik mógł chyba jednak stwierdzić, że z biegiem lat zalecenia Liebiga nie spełniły się. Książka Rosego nie wytrzymała konkurencji z dziełem Freseniusa, którego autor poświęcił na przygotowywanie i rozszerzanie tekstu następnych wydań (za jego życia wyszło ich szesnaście) następne 54 lata swojego życia. Warto jednak pamiętać, że Heinrich Rose (1795-1864) był również wybitnym chemikiem-analitikiem, pochodzącym z zasłużonej rodziny chemików i aptekarzy. W 1844 r. odkrył on niob, metaliczny pierwiastek z rodziny wanadoców².

W 1845 r., a więc po czterech latach pobytu u Liebiga w Giessen Fresenius przeniósł się do Wiesbaden, gdzie objął stanowisko profesora chemii instytutu rolnego. Dzięki jego staraniom zostało uruchomione samodzielne laboratorium, służące kształceniu studentów w dziedzinie analizy chemicznej. Laboratorium to stało się placówką służącą również sprawdzaniu publikowanych ówczesnie i opracowywanych nowych metod analitycznych, które następnie wchodziły do obu części podręcznika Freseniusa.

Zasługą Freseniusa jest nie tylko stale uaktualniany podręcznik chemii analitycznej. Nazwisko tego badacza wiąże się również (a może przede wszystkim), z systemem analitycznym, dzięki któremu można było analizować złożone mieszaniny związków różnych metali. Dzięki zastosowaniu siarkowodoru i jego soli amonowej — siarczku amonu metale te zostają w toku analizy wytrącone w postaci siarczków. Regulacja kwaso-

2 G.Bugge: *Das Buch der grossen Chemiker*, Weinheim/Bergstr. 1955, t. 1, s. 451.

wości roztworu pozwala na podział metali na poszczególne grupy, gdyż siarczki metali wytrącają się w odpowiednio dobranych warunkach. Część metali zostaje wytrącona przez Freseniusa za pomocą innych odczynników. Wykorzystując dalsze chemiczne właściwości siarczków metali można je rozdzielać na mniejsze grupy i ostatecznie wykrywać. Ten sposób postępowania, tj. podział metali na grupy analityczne przez kolejne wytrącanie metali właściwymi odczynnikami grupowymi był już stosowany wcześniej, np. przez szwedzkiego analityka Torbena Bergmana (1735-1784)³ oraz francuskiego chemika L.J. Thenarda (1777-1857)⁴. Niewątpliwą zasługą Freseniusa było dokładne opracowanie metody wydzielania poszczególnych grup metali w postaci ich siarczków. Mimo podstawowej wady, jaką jest stosowanie silnie toksycznego siarkowodoru, gazu o nieprzyjemnym zapachu, utrudniającego pracę w laboratoriach chemicznych tok analizy opierający się na wytrącaniu siarczków utrzymuje się już od 150 lat, głównie dzięki jego zaletom dydaktycznym. Modyfikacje tej metody, o których będzie mowa później, pozwoliły na wyeliminowanie toksycznego siarkowodoru, przez zastąpienie go odczynnikami wytrącającymi siarczki metali bez wyzwalania tego związku w stanie wolnym.

Podręcznik Freseniusa scharakteryzuję w oparciu o wydanie szesnaste z 1895 r.⁵. Jest to ostatnie wydanie przygotowane przez autora. Wydanie siedemnaste ukazało się w 1919 r., już po śmierci uczonego.

Szkieletem podręcznika jest opracowany przez autora system analityczny rozdziału kationów w postaci siarczków. Tom rozpoczyna propedeutyka analizy jakościowej, zawierająca dokładny opis wszystkich operacji analitycznych oraz charakterystykę ponad 70 odczynników analitycznych, obejmującą metody ich otrzymywania, właściwości i zastosowania. W drugiej części książki znajduje się systematyczny tok analizy jakościowej, głównie związków nieorganicznych, jednak z uwzględnieniem wszystkich znanych wówczas kwasów organicznych. Obszerny dodatek zawiera opis metod identyfikacji alkaloidów. Tom ten składa się z 637 stron tekstu. Jest to więc podręcznik obszerny, co wynikało ze znaczenia, jakie przypisywano wówczas analizie chemicznej w procesie kształcenia chemików. Według Freseniusa analiza jakościowa stanowi „najlepsze wprowadzenie do chemii praktycznej, gdyż zmusza ona do dokładnej obserwacji, uczy systematycznej pracy i prowadzi stosunkowo szybko do poznania dużej

3 G. Bugge..., s. 276.

4 G. Bugge..., s. 401.

5 C. Remigius Fresenius: *Anleitung zur Qualitativen Chemischen Analyse für Anfänger und Geübtere*, wyd. XVI, Braunschweig, 1895.

liczby najważniejszych związków i procesów chemicznych”. Program ćwiczeń studenckich w laboratorium analizy jakościowej, przedstawiony w tym podręczniku składał się ze 100 ćwiczeń, obejmujących identyfikację 20 roztworów soli, 30 soli stałych, 15 roztworów różnych soli, 15 mieszanin soli, w tym również soli kwasów organicznych i 20 analiz produktów technicznych występujących w przyrodzie lub wytwarzanych przez przemysł, jak woda, minerały, gleby, popioły, stopy metali i barwniki.

Powyższy program studenckiego laboratorium analizy jakościowej sprzed 100 lat wyraźnie wskazuje, jak doniosłe znaczenie szkoleniowe przypisywano tym zajęciom. W latach późniejszych malała systematycznie liczba zadań, chociaż cele programowe laboratorium pozostawały w zasadzie takie same. Funkcje szkoleniowe zaczęły natomiast przejmować w coraz większym stopniu fizykochemiczne teorie reakcji chemicznych i związane z nimi laboratoria.

Opracowany przez Freseniusa podział metali, a ściślej biorąc — tlenków metali (które uważano za składniki soli, o czym będzie mowa później) na sześć grup analitycznych przedstawiał się następująco: grupa I — potas, sód, amon (podaję tylko najważniejsze metale w tej grupie, jak również w następnych); grupa II — bar, stront, wapń, magnez; grupa III — glin i chrom; grupa IV — cynk, mangan, nikiel, kobalt, żelazo; grupa V — srebro, rtęć, ołów, bizmut, miedź, kadm; grupa VI — złoto, platyna, cyna, antymon, arsen. Sposób rozdziału tych metali w toku analizy polegał na stosowaniu różnych odczynników, nazwanych odczynnikami grupowymi: siarkowodoru do wytrącania siarczków metali grupy VI i V, siarczku amonu — również do wytrącania siarczków grupy IV i wodorotlenków grupy III, węglanów i fosforanów (najczęściej amonu) — do wytrącania osadów grupy II. Grupa I nie miała odczynnika grupowego. Opracowane w tym okresie (około 1860 r.) metody spektroskopowe dawały łatwą możliwość wykrywania metali grupy I bez konieczności uciekania się do reakcji na drodze mokrej.

Fresenius podzielił kwasy nieorganiczne na trzy grupy analityczne. Grupę I tworzą kwasy, których sole barowe są trudnorozpuszczalne, grupę II — kwasy tworzące trudnorozpuszczalne sole srebra, grupę III — kwasy, które nie tworzą osadów z solami baru i srebra.

Podręcznik Freseniusa zawierał odsyłacze do ówczynie najnowszych publikacji z chemii analitycznej, zawierających nowe metody wykrywania i identyfikacji substancji. Prace te były bardzo często ogłaszane w czasopiśmie pt. „Zeitschrift für analytische Chemie”, założonym przez Freseniusa w 1862 r. Był to pierwszy periodyk poświęcony wyłącznie chemii

analitycznej. Istnieje on do chwili obecnej, cieszy się wysoką renomą wśród chemików-analityków, a jego tytuł poprzedza nazwisko Freseniusa.

Już w jedenastym wydaniu podręcznika (1862 r.) Fresenius umieścił podstawy spektralnej analizy elementarnej, krótko po opracowaniu tej metody przez Kirchhoffa i Bunsena⁶ i wykryciu przez Bunsena tą metodą cezu⁷ i rubidu⁸. Sposób wykrywania metali I i II grupy analitycznej przy zastosowaniu analizy spektralnej został opisany w podręczniku bardzo dokładnie, co wskazuje, jak duże znaczenie przypisywał Fresenius już wówczas tej metodzie. Jak wiadomo, metody spektralne emisyjne i absorpcyjne stały się w przyszłości podstawowym narzędziem analizy chemicznej.

Inną metodę fizykochemiczną, a mianowicie mikrokrytaloskopię Fresenius opisał w podręczniku bardzo ogólnikowo — odsyłając czytelnika do podręczników i artykułów źródłowych, traktujących o badaniach kształtu kryształów za pomocą mikroskopu.

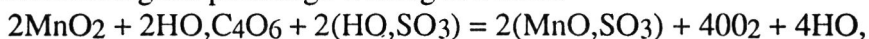
Chciałbym jeszcze zwrócić uwagę na kilka charakterystycznych cech podręcznika Freseniusa. Jest on napisany bardzo starannie. Niektóre metody wykrywania i rozdzielania podane są w sposób pedantycznie dokładny. Chemik-analytyk musi się charakteryzować przede wszystkim dużą starannością w pracy doświadczalnej. Tę właśnie cechę charakteru autora można znaleźć w każdym miejscu jego książki. Drugą właściwością książki jest jej daleko posunięty konserwatyzm. Wydanie z 1895 r. nie zawiera nawet prób teoretycznego wytłumaczenia zjawisk zachodzących podczas przeprowadzania reakcji analitycznych. A już wówczas powstawały podstawy koncepcji teoretycznych, w tym głównie fizykochemicznych, dotyczących przemian chemicznych. Jediną podstawą teoretyczną z jakiej korzysta autor jest efekt praw stechiometrii, mianowicie wzory związków i równania reakcji. Poczynając od wydania piętnastego, tzn. od 1885 r. Fresenius zaczyna podawać, chociaż jeszcze w nawiasie, a więc jako coś mniej pewnego, wzory atomowe i cząsteczkowe obok dotychczas stosowanych wzorów równoważnikowych. Fakt ten wskazuje na duże przywiązanie autora do pojęć klasycznych, powstałych w pierwszych dziesięcioleciach XIX wieku. Podajmy kilka przykładów. Równoważ-

6 G.Kirchhoff, R. Bunsen: *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*. „Annalen der Physik” 1860, t. 110, s. 161.

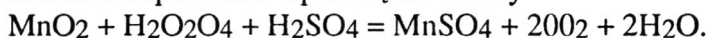
7 R.Bunsen: *Über ein neues Alkalimetali*. „Journal für praktische Chemie”. 1860, t. 80, s. 477.

8 R.Bunsen: *Über ein fünftes der Alkaligruppe angehörendes Element*. „Journal für praktische Chemie” 1861, t. 83, s. 198.

nikowym wzorem wody jest HO, gdyż równoważnik wodoru (H, czyli jednostka wagowa) reaguje z równoważnikiem tlenu (O, czyli 8 jednostek wagowych). Z tych samych powodów podawanym w książce równoważnikowym wzorem tlenku potasu jest KO, natomiast tlenek ołowiu (II) ma wzór PbO, zarówno w postaci równoważnikowej, jak i cząsteczkowej. Sole formułuje Fresenius jako związki zasad (tlenków metali) z kwasami (tlenkami niemetalu), zgodnie z podaną przez Berzeliusa⁹ klasyczną koncepcją reakcji związków elektrododatnich z elektroujemnymi. W tym ujęciu sól składa się z tlenku metalu i tlenku niemetalu i oba te składniki oddzielane są przecinkiem, np. azotan kobaltu (II) ma wzór równoważnikowy CoO, NO₅. Wzorem cząsteczkowym tej soli jest Co(NO₃)₂. W ujęciu ówczesnym kwasem siarkowym jest tlenek SO₃, a HO, SO₃ jest to hydrat kwasu siarkowego, który obecnie nazywamy właśnie kwasem siarkowym i przypisujemy mu wzór H₂SO₄. Wzorem równoważnikowym część elektrododatnią przedstawiano wzorem NH₄O (NH₃ + HO, czyli monohydrat amoniaku NH₃). W postaci równoważnikowej podawane były również równania reakcji, np. utlenienie kwasu szczawowego dwutlenkiem manganu przebiega według równania



któremu odpowiada zapis cząsteczkowy



Przegląd wzorów i równań reakcji w omawianym podręczniku wyraźnie wskazuje, że dobrze znane z historii chemii koncepcje Gerhardta, Laurenta i Cannizzaro¹⁰, pozwalające na wyraźne rozróżnienie pojęć równoważnika chemicznego, atomu i cząsteczki z trudem przebijały się do praktyki, mimo wielkiego znaczenia Kongresu Chemików w Karlsruhe w 1860 r., na którym poważnie przedyskutowano powyższy problem¹¹.

W XIX wieku zaczęto dopiero produkować odczynniki o czystości niezbędnej dla celów analizy chemicznej. Z tego powodu książka Freseniusa zawiera szczegółowe przepisy sporządzania i oczyszczania wielu odczynników stosowanych w analizie jakościowej. W podręczniku została starannie opracowana strona aparaturowa wyposażenia laboratorium, np. podane zostały cztery różne aparaty do otrzymywania siarkowodoru z siarczku żelaza i kwasu. Znany już wówczas aparat Kippa przewidziany

9 R. Sołoniewicz: *Elektroujemność. Rozwój pojęcia i metodyka nauczania*. „Chemia w Szkole” 1992, t. 38, s. 80.

10 R. Sołoniewicz: *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*. Warszawa 1986, s. 114.

11 S. Zamecki: *Pierwszy Międzynarodowy Kongres Chemików w Karlsruhe (1860)*. „Wiadomości Chemiczne” 1989, t. 43, s. 13.

był do otrzymywania dwutlenku węgla z marmuru, a nie do wywiązywania siarkowodoru.

Dzieło Freseniusa szybko zostało przetłumaczone na osiem języków, co wskazuje na jego powszechną akceptację przez środowiska chemików różnych krajów. Na język polski podręcznik Freseniusa nie został przetłumaczony.

Drugą książką, która w pierwszej połowie XX wieku wywarła silny wpływ na kierunek badań i dydaktyki chemii analitycznej był *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie (Krótki podręcznik chemii analitycznej)* napisany przez F.P.Treadwella, profesora chemii analitycznej politechniki w Zurychu. Treadwell przejął w swoim dziele podane przez Freseniusa zasady systematyki metali, jednak je nieco zmodyfikował. Istotną różnicę w porównaniu z książką Freseniusa stanowi wprowadzenie do podręcznika podstaw teoretycznych reakcji przebiegających w roztworach. Były nimi osiągnięcia chemii fizycznej drugiej połowy XIX w., a więc przede wszystkim teoria dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa, teoria równowagi chemicznej i równowag ustalających się w roztworach elektrolitów i w procesie wytrącania osadów (van't Hoff, Ostwald). Podręcznik ten, złożony z dwóch tomów, z których pierwszy obejmował analizę jakościową, a drugi — ilościową ukazywał się w wielu wydaniach. Po pierwszym wydaniu analizy jakościowej w 1919 r., czternaste — w 1930 r. i dwudzieste — w 1946 r.¹² Wydanie polskie (tłumaczenie z wydania ósmego) ukazało się w 1917 r., pod redakcją J.Harabaszewskiego, który przełożył to dzieło z języka niemieckiego wspólnie z M.Dominikiewiczem i S.Przemyskim. Przekład tomu drugiego, tj. analizy ilościowej ukazał się już w 1908 r.

Przy redagowaniu polskiego przekładu analizy jakościowej Treadwella tłumacze korzystali z pomocy wybitnego chemika-analytyka polskiego tego okresu, prof. Tadeusza Miłobędzkiego i chemika-organika, prof. Ludwika Szperla.

Autor książki, F.P.Treadwell zmarł w 1918 r. Wydawcą książki, poczynając od wydania 10 analizy jakościowej został jego syn, W.D.Treadwell, który objął również stanowisko ojca, tj. profesurę chemii analitycznej na politechnice w Zurychu.

Uwagi o podręczniku analizy jakościowej Treadwella opieram na polskim wydaniu z 1917 r. oraz wydaniu niemieckim z 1946 r.

12 F.P.Treadwell, wyd. W.D.Treadwell: *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden. I.Band. Qualitative Analyse*. Wien, 1946 (wydanie 20.).

Na treści podręcznika Treadwella odbija się wyraźnie postęp, jaki dokonał się w teoretycznych poglądach chemii w drugiej połowie XIX wieku. We wstępie książki zostały omówione, jak już wspomniano wyżej prawo działania mas, teoria dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa (ogłoszona w 1884 r.), prawo rozcieńczeń Ostwalda. Zostały również scharakteryzowane reakcje jonowe oraz ogłoszona przez Wernera w 1893 r. teoria jonów koordynacyjnych (zespolonych). Autor omówił dość dokładnie pojęcie tzw. iloczynu rozpuszczalności, opierając się na pracy Ostwalda dotyczącej podstaw teoretycznych chemii analitycznej¹³ i podał przykłady wykorzystania tej wielkości dla scharakteryzowania rozpuszczalności osadów. Wstęp zawiera ponadto zasady hydrolizy soli. Objętościowo skromny wstęp teoretyczny (24 strony) stanowi jednak istotną zmianę w ujmowaniu procesów analizy chemicznej, co odróżnia książkę Treadwella od klasycznego dzieła Freseniusa. Objętość części teoretycznej wzrosła w wydaniu z 1946 r. tylko do 31 stron. Należy jednak podkreślić, że autor korzystał z teorii również w tekście, aby wytłumaczyć niektóre reakcje analityczne, np. wytrącanie siarczków lub wodorotlenków metali ciężkich. W tłumaczeniu polskim znajdują się dodatkowe odsyłacze redaktora przekładu do prac badaczy polskich, mianowicie L. Brunera¹⁴ (profesora chemii fizycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego) i S. Glixelliego¹⁵ (późniejszego profesora chemii ogólnej w Uniwersytecie Poznańskim), którzy zajmowali się zagadnieniami równowag wytrącania siarczków metali ciężkich.

Treadwell podzielił metale na pięć grup analitycznych. Podział ten różni się od podanego przez Freseniusa, chociaż jego istota — rozdział metali przez wytrącanie siarczków pozostaje taka sama. Treadwell wydzielił grupę I, zawierającą metale, które tworzą trudnorozpuszczalne chlorki (również trudnorozpuszczalne siarczki), grupę II — złożoną z metali, których siarczki nie rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach, grupę III — zawierającą metale, których siarczki są rozpuszczalne w kwasach rozcieńczonych oraz grupę IV i grupę V, które odpowiadają II i I grupie w podziale Freseniusa.

13 W. Ostwald: *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, Leipzig 1894.

14 L. Bruner: *Przyczynek do teorii działania siarkowodoru na sole metali ciężkich*. „Bulletin de l'Academie des Sciences de Cracovie” 1906, s. 603.

15 S. Glixelli: *Działanie siarkowodoru na sole cynkowe*. „Chemik Polski” 1907, t. 7, s. 290.

Jak już podałem wyżej, Fresenius zastosował własny podział kwasów (właściwie anionów) na grupy analityczne. Treadwell przyjął natomiast opracowany w 1878 r. podział dokonany przez Bunsena. Podział ten opiera się, podobnie jak podział Freseniusa na różnej rozpuszczalności soli baru i srebra, jednak przy uwzględnieniu różnej rozpuszczalności tych soli w kwasie azotowym. System ten składa się z siedmiu grup anionów. W tłumaczeniu polskim podręcznika Treadwella został również podany podział zaproponowany w 1909 r. przez Miłobędzkiego¹⁶, w którym zostają wydzielone cztery grupy anionów, różniące się swoim zachowaniem względem azotanu strontu, azotanu cynku, azotanu srebra i siarczanu srebra. Zostają również wydzielone dwie podgrupy, dla których odczynnikami są mieszanina magnezowa i azotan ołowiu.

Podręcznik Treadwella analizy jakościowej miał istotne znaczenie dla procesu kształcenia chemików. W Polsce duże znaczenie dydaktyczne miały również *Szkoły analizy jakościowej*, napisane przez Tadeusza Miłobędzkiego. Pierwsze wydanie tej książki ukazało się w 1906 r.

Wydanie analizy jakościowej Treadwella z 1917 r. zawiera równania reakcji zachodzących w roztworach w postaci cząsteczkowej, mimo że od zgłoszenia teorii jonowej i jej naukowej akceptacji upłynęło wówczas już ponad 30 lat. Ten konserwatyzm, o którym pisałem wyżej, omawiając stosowanie wzorów równoważnikowych przez Freseniusa jest charakterystyczny również w czasach obecnych, jako metoda postępowania przy wprowadzaniu nowych pojęć. Tak np. model kwantowomechaniczny atomów zaczął wypierać klasyczny model planetarny w dydaktyce podstawowej dopiero po upływie 40-50 lat po jego zaakceptowaniu przez świat naukowy.

Podział kationów metali na grupy różniące się rozpuszczalnością ich siarczków ma bardzo duże zalety dydaktyczne, jest stosunkowo prosty i pozwala na zapoznawanie się z różnymi właściwościami jonów oraz z metodami ich wytrącania i rozdzielania. Z tego powodu utrzymuje się on nawet obecnie w programie podstawowych laboratoriów na studiach chemicznych w wielu wyższych uczelniach. Silnie toksyczne właściwości siarkowodoru powodowały, że już dawno proponowano zastąpić ten związek innymi substancjami, wytrącającymi siarczki bez pojawiania się wolnego siarkowodoru, jak np. tiooctan amonu, tioacetamid, tiomocznik itd. Przegląd tych związków podany jest w pracy¹⁷. W ciągu wielu lat

16 T. Miłobędzki: *Wykrywanie systematyczne rodników kwasowych*. „Chemik Polski” 1909, t. 9, s. 272.

17 M. Czakis-Sulikowska, R. Sołoniewicz: *Metody grupowego rozdzielania metali na*

opracowywano schematy konkurencyjne, opierające się na wytrącaniu wodorotlenków metali oraz fosforanów, węglanów i związków metali z różnymi odczynnikami organicznymi¹⁸. Mimo zalet niektórych proponowanych metod nie uzyskały one tej popularności, jaką stale cieszył się siarczkowy system podziału kationów podany w podręcznikach Freseniusa i Treadwella.

Rozdział metali przez wytrącanie ich siarczków miał nie tylko znaczenie analityczne, lecz również w szczególnych metodach preparatywnych. Podajmy znamienny przykład, jakim było odkrycie i wydzielenie polonu i radu przez Marię Skłodowską-Curie w 1898 r. Przed wyjazdem na studia do Paryża opanowała ona podstawy analizy jakościowej w Pracowni Chemicznej Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie. Poznała tam metodę rozdziału metali na drodze wytrącania siarczków zastosowała następnie do analizy próbki blendy smolistej. Radioaktywność wykazywał w toku analizy osad siarczków ołowiu i bizmutu, dzięki obecności śladowych ilości nowo odkrytego pierwiastka — polonu. We frakcji siarczanej wykryła natomiast drugi pierwiastek — rad¹⁹. Metoda analityczna stała się podstawą wydzielenia polonu i radu, występujących w znikomych ilościach w blendzie uranowej.

Przejdę obecnie do scharakteryzowania podręczników analizy chemicznej ilościowej, które tworzą drugą część obu omawianych dzieł Freseniusa i Treadwella.

Pierwsze wydanie podręcznika analizy jakościowej Freseniusa ukazało się w 1846 r.; w tym samym roku ukazało się już wydanie drugie. Kolejne wydania pojawiały się w latach 1857, 1864 i 1875. Treść analizy ilościowej rozrosła się następnie tak, że tę część podręcznika wydano w dwóch osobnych woluminach, liczących 668 i 871 stron (wyd. z 1875 i 1887 r.)²⁰.

Powyższy podręcznik rozpoczyna się od opisu operacji stosowanych w analizie ilościowej, a więc od oznaczenia ciężaru (masy) osadów za pomocą wagi analitycznej, objętości gazów i cieczy, a następnie wszelkich

drodze chemicznej. I. Metody oparte na wytrącaniu związków nieorganicznych. „Rudy i Metale Nieżelazne” 1963, t. 8, s. 6.

18 M.Czakis-Sulikowska, R.Sołoniewicz: *Metody grupowego rozdzielania metali na drodze chemicznej. II. Bezsiarczkowy rozdział metali z zastosowaniem odczynników organicznych*. „Rudy i Metale Nieżelazne” 1963, t. 8, s. 68.

19 K.Kabzińska: *Metody indykacyjne w pracach Marii Skłodowskiej-Curie*. „Chemia w Szkole” 1992, t. 38, s. 67.

20 C.Remigius Fresenius: *Anleitung zur Quantitativen Chemischen Analyse*. Wyd. 6. Braunschweig, t. 1 — 1875 r., t. 2 — 1887 r.

czynności niezbędnych do wykonania analizy. Przegląd metod analitycznych Fresenius rozpoczął od analiz wykonywanych przez wytrącenie osadów i oznaczenie ich masy metodą wagową, a następnie przeszedł do metod miareczkowych. Podał również metody rozdzielania składników w próbce w oparciu o właściwości osadów poznane w toku analizy jakościowej. W książce są podane doskonałe, pedantycznie dokładne opisy wszystkich czynności analitycznych. Współczesnego czytelnika uderza natomiast brak rozważań teoretycznych, dotyczących wykonywanych procesów chemicznych. Sytuacja jest podobna do tej, jaką można znaleźć w podręczniku analizy jakościowej Freseniusa i może być wytłumaczona tymi samymi powodami, m.in. brakiem teorii tych procesów, które właśnie tworzyli dopiero badacze zajmujący się chemią fizyczną roztworów, szczególnie elektrolitów.

Następnie znajdujemy w podręczniku zasady oznaczeń wykonywanych metodą objętościową (miareczkową). Warto w tym miejscu zauważyć, że o ile podstawy analizy ilościowej wagowej powstały w okresie Lavoisiera, to metody analizy miareczkowej, polegające na pomiarze objętości reagujących roztworów zostały opracowane właściwie na krótko przed powstaniem podręcznika. Za początek analizy objętościowej można co prawda uznać r. 1806, w którym Descroizilles opracował miareczkową metodę oznaczania kwasów i zasad, dając tym samym początek alkacymetrii²¹. Gay-Lussac podał w 1832 r.²² miareczkową metodę oznaczania srebra przez wytrącenie go roztworem chlorku sodu. Metodę tę zmodyfikował w 1853 r. Mohr²³. W swoim podręczniku podał on podstawy analizy miareczkowej i wprowadził odpowiednie przyrządy i stężenia roztworów (tzw. stężenia normalne). W 1842 r. Berzelius²⁴ zmodyfikował stosowane od 1826 r. w analizie miareczkowej roztwory alkoholowe jodu, zastępując je wodnymi roztworami jodu i jodku potasu. Od 1843 r. stosuje się w jodometrii tiosiarczan sodu²⁵. W 1846 r. Margueritte²⁶ wprowadził do analizy miareczkowej roztwór nadmanganianu potasu, służący do ozna-

21 F.H.Descroizilles: *Notices sur les alcalis du commerce*. „Ann. Chim. Phys. (Paris)” 1806 t. 60, s. 17.

22 J.L.Gay-Lussac: *Instruction sur l'essai des matiers d'argent par la voie humide*. 1832, s. 1832.

23 C.F.Mohr: *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode*. Braunschweig, 1855/56.

24 J.J.Berzelius: „Jahresberichte der Chemie”. 1842, t. 21, s. 158.

25 M.J.Fordos, A.G'elis: „Ann. Chim. Phys. (Paris)” 1843, t. 9, s. 105.

26 F.Margueritte: „Ann. Chim. Phys. (Paris)” 1846, t. 18, s. 244.

czania żelaza. Metodę tę zmodyfikowali w 1889 r. Zimmermann²⁷ i Reinhardt²⁸; jest ona stosowana również obecnie do oznaczania żelaza.

Dzieło Freseniusa zawiera liczne odsyłacze do aktualnych ówczesnie prac badawczych z analizy ilościowej. Podręcznik był więc aktualną monografią zagadnień analizy ilościowej.

W drugim woluminie analizy ilościowej Freseniusa znajdujemy dokładny opis analizy elementarnej związków organicznych. Instalacją do wykonania tej analizy zmodyfikował i udoskonalił już w 1831 r. nauczyciel Freseniusa — Liebig. W książce znajdują się doskonałe dagerotypy stosowanej aparatury. Tom ten zawiera również przepisy analityczne służące do oznaczania składu substancji spotykanych w praktyce, a więc opisy metod analizy wód naturalnych, minerałów, kwasów, zasad, soli potasowych, związków wapnia, rud metali, stopów metali, gleb, nawozów. Podany jest również sposób analizy ilościowej powietrza.

Ponieważ podręcznik miał służyć przede wszystkim studentom, więc zawiera on wykaz proponowanych zadań analitycznych. Fresenius podał ich 60 i uważał, że dopiero wykonanie wszystkich zadań pozwala na dokładne i prawidłowe zapoznanie się z analizą ilościową. Liczba ćwiczeń wielokrotnie przewyższa tę, jakiej wymaga się obecnie od studentów kierunków chemicznych na wyższych uczelniach. Jest to zrozumiałe, gdyż student musi obecnie zapoznać się z podstawami nie tylko chemicznych metod analitycznych, lecz także metod fizykochemicznych, stosowanych we współczesnej aparaturze pomiarowej.

Podręcznik analizy chemicznej ilościowej F.P.Treadwella został wydany wraz z podręcznikiem analizy chemicznej jakościowej tego autora. Podręcznik analizy ilościowej rozchodził się szybko: w 1913 r. ukazało się już wydanie szóste, w 1922 r. — dziesiąte, a w 1946 r. — jedenaste²⁹. Polski przekład, dokonany przez L.Brunera ukazał się w 1908 r. Podręcznik ten zawiera podstawowe działy analizy ilościowej: wagową (wraz z metodą elektrolityczną), miareczkową i gazową. Opis metod odpowiadał aktualnemu stanowi badań, choć część teoretyczna nie została rozwinięta. Podręcznik ten był chętnie używany przez studentów w laboratoriach. Można w nim znaleźć szczegółowe przepisy wykonania analiz, jednak jest

27 C.Zimmermann: „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft” 1881, t. 14, s. 779.

28 C.Reinhardt: „Chemiker-Zeitung” 1889, t. 13, s. 323.

29 F.P.Treadwell, wyd. W.D.Treadwell: *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden. II Band. Quantitative Analyse*, Wien 1946.

on bardziej zwarty, niż klasyczny podręcznik Freseniusa. Wiele podanych w nim metod nie straciło swojej przydatności.

W historii chemii analitycznej nazwiska wybitnych uczonych, jakimi byli Fresenius i Treadwell są dobrze znane. Ich zasługi w dziedzinie badawczej (jak również ich następców, którzy kontynuowali działalność naukową w tej samej dziedzinie chemii) zostały utrwalone przez wydanie omówionych wyżej podręczników. Dzieła te można uważać za klasyczne, gdyż stanowiły one, szczególnie w opisie metod doświadczalnych pewnego rodzaju wzorzec dla późniejszych autorów, piszących podręczniki akademickie z chemii analitycznej jakościowej i ilościowej. Mimo imponującego rozwoju metod aparaturowych, w których są często analizowane automatycznie właściwości substancji — chemiczne, fizykochemiczne i fizyczne, zachowują swój walor podstawowe metody analizy, wykorzystujące reakcje chemiczne. Są one szczególnie ważne w procesie kształcenia przyszłych chemików, gdyż wyrabiają podstawy „chemicznego” myślenia, decydującego często o powodzeniu w wybranym zawodzie.

Serdecznie dziękuję Szanownemu Koledze z Wydziału Chemii Spożywczej Politechniki Łódzkiej, prof. dr hab. Janowi Dobrzyckiemu za przekazanie mi ze swego księgozbioru podręcznika Freseniusa, co stało się powodem napisania tej pracy.