

LUDWIK SZPERL.

## Początki i rozwój analizy elementarnej\*).

L'origine et le developpement de l'analyse élémentaire.

(W setną rocznicę analizy Liebiga).

Rok 1931 jest rokiem jubileuszowym analizy elementarnej. Sto lat temu znakomity badacz i pedagog, Justus Liebig, dzięki niezwykle trafnemu wyborowi, zmianom i dopełnieniom istniejących wówczas metod analitycznych, których zasadę pierwszy zastosował nieśmiertelny Lavoisier, ułożył w trwałą harmonijną całość jej wykonanie praktyczne.

Od kilkudziesięciu lat wykonanie rozbioru elementarnego, nazywanego także analizą Liebigowską, stało się pospolitą czynnością każdego niemal chemika-organika. I tu dziwić się należy, jak mało zainteresowania w stosunku do historii organicznej analizy ilościowej wykazał świat chemiczny, oprócz bowiem kilku pobieżnych artykułów i jednej nieco większej pracy Dennstedta<sup>1)</sup>, nie udało mi się znaleźć żadnej obszerniejszej monografii. Ta, być może, właśnie powszedniość i powszechność analizy nie pobudza naogół do zwracania myśli wstecz, do poznania dokładnego jej początków i rozwoju oraz roli, jaką ona odegrała w doskonaleniu się teoretycznym chemii organicznej.

Pierwszy doniosły wniosek, wyciągnięty ze znajomości ilościowego składu niewielkiej naówczas liczby związków organicznych, to rozciągnięcie przez Berzeliusa po ośmioletnich próbach (1810—1818) i na materję pochodzenia roślinnego i zwierzęcego praw stałości i wielokrotności stosunków. Gdy w czasach obecnych wyniki większości analiz stanowią stwierdzenia tożsamości substancyj, są jakby wizami, wystawionych już poprzednio i przez innych paszportów, to w początkach analizy były

\*) Przemówienie prezesa P. T. Ch. na Walnem Zgromadzeniu w dn. 25.1.31 r.

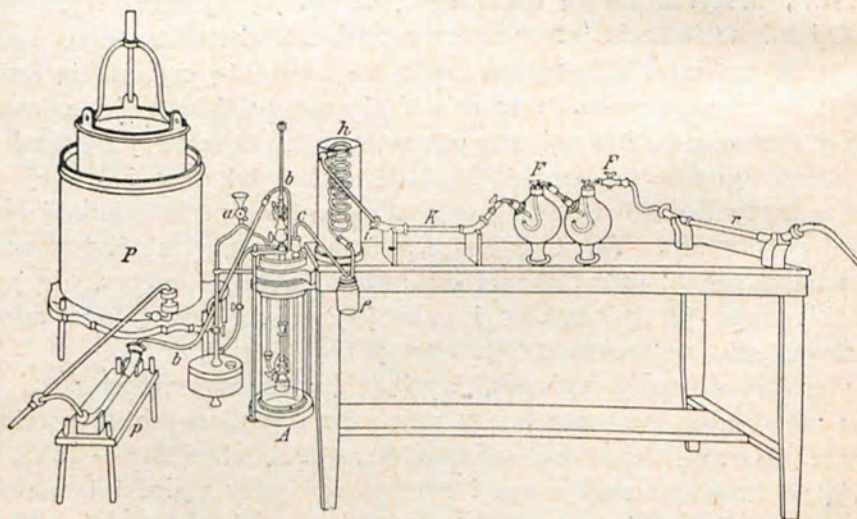
<sup>1)</sup> Piszząc referat niniejszy, korzystałem z pracy Dennstedta „Die Entwicklung der org. Elementaranalyse“ (Sammlung chem. u. chem.-tech. Vorträge, Stuttgart 1899), z artykułu C. Weyganda „Die Entwickl. d. org. El.-analyse von Lavoisier bis Pregl“ (Z. f. ang. Ch. 38, 881 (1925), oraz publikacyj oryginalnych i ich streszczeń.



one pierwszymi paszportami indywiduów organicznych. Stały się, wraz z własnościami fizycznymi i chemicznymi, nieodzownym składnikiem charakterystyki związków. Legły u podstawy wszystkich racjonalnych koncepcyj teoretycznych, dotyczących budowy związków organicznych i miejsce to, bez względu na możliwość w przyszłości bardzo głębokiej ewolucji odpowiednich pojęć, zatrzymają na zawsze.

Historja analizy elementarnej rozpoczyna się w drugiej połowie 18-go wieku. Z obowiązku kronikarskiego wspomnieć należy, że według ówczesnego poglądu na budowę materji organicznej, któremu hołdowała większość chemików, miała się ona składać z 4 — 5 substancyj podstawowych. Stąd, jako metoda analizy — destylacja rozkładowa, której wyniki pozwalały jakoby sądzić o składzie badanego materiału.

Na innych drogach myślowych, słusznych i zupełnie nowoczesnych, oparł swe badania analityczne *Lavoisier*. Ze spostrzeżenia, że przez spalanie związków organicznych tworzy się woda i dwutlenek węgla, wynioskował, że zawierają one wodór oraz węgiel, i reakcję spalania uznał za podstawę ilościowej analizy organicznej. Podstawa ta, oczywiście dopiero wtedy przeistoczyła się w metodę doświadczalną, gdy *Lavoisier* powtórzył badania *Cavendisha*, dotyczące składu wody, a sam, po



Rys. 1.

#### APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG LAVOISIERA.

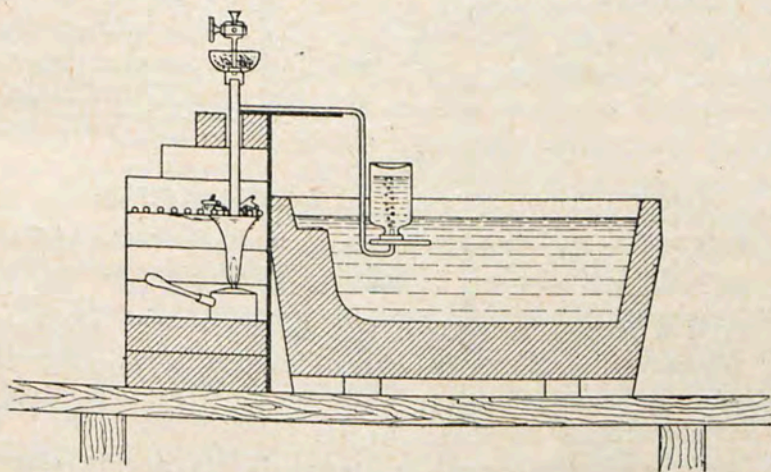
*P* — gazomierz, *p* — rurka do osuszania tlenu, *a* — urządzenie do dopływu oleju do lampy, *b* — rurka, doprowadzająca tlen do lampy, *A* — przyrząd w którym spala się substancja, *c* — rurka, odprowadzająca produkty spalania, *f* — naczynie, w którym zbiera się otrzymana woda, *h* — chłodnica, *K* — rurka z solą hygroskopijną, *F* — aparaty z ługiem potasowym, *r* — rurka z solą hygroskopijną.



raz pierwszy, dosyć jak na te dawne czasy dokładnie, oznaczył skład dwutlenku węgla. Swą analityczną działalność rozpoczął on w roku 1784. Analizy kilku substancji, jak alkohol, eter, oleje, były wykonane w sposób następujący (rys. 1). Nietrudno dostrzec, że już w tej aparaturze kryją się załączki wykonania dzisiejszego. W późniejszych pracach, gdy, zamiast wolnego tlenu, był używany tlenek rtęci, braunsztyn lub chloran potasowy, stało się to wykonanie jeszcze nam bliższe.

Jednakże badania analityczne *Lavoisiera*, aczkolwiek bezspornie chronologicznie pierwsze, nie stanowią początkowych ogniw w historii analizy organicznej, nie były bowiem znane współczesnym, a doszły do wiadomości dopiero w wiele lat po jego śmierci. Niezależnie zatem od zaznaczonych prac wytwarzały się następne metody analityczne — wszystkie oparte o reakcję spalania.

Od 1810 roku datują się badania *Gay-Lussaca* i *Thénarda*. Mieszali oni substancję z chloranem potasowym i ogrzewali w rurze pio-



Rys. 2.

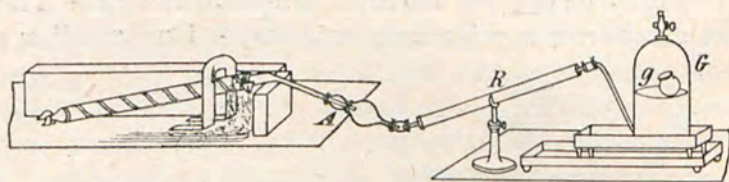
APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG GAY-LUSSACA I THENARDA.

nowej, (rys. 2) ściślej w aparacie podobnym do przyrządu *W. Meyera*, używanym do oznaczenia gęstości pary. W celu usunięcia z rury powietrza wprowadzali tam przed właściwą analizą niezważone pastylki mieszaniny chloranu potasowego i badanej substancji, wypuszczając gazy w powietrze. Produkty spalania zbierali nad rtęcią. Niemale trudności stanowiły dalsze operacje, bardzo zbliżone do postępowania w dzisiejszej analizie gazowej, a których omówienie zabrałoby zbyt wiele czasu. Prowadziły one wkońcu do bezpośredniego, zapomocą pochłonięcia przez ług potasowy, oznaczenia dwutlenku węgla i wyliczenia stosunkowej ilości wodoru. Posiłkując się tą metodą, *Gay-Lussac* i *Thénard* wykonali z dosyć dokładnymi rezultatami analizy 10 substancji, a między niemi cukru trzcinowego,



skrochmalu i błonnika, ustalając, że stosunek w nich wodoru do tlenu odpowiada stosunkowi tych pierwiastków w wodzie. Sam Gay-Lussac dostrzegł następnie, że ogrzewanie tylko od dołu w rurze pionowej substancji zmieszanej z chloranem potasowym nie zapewnia całkowitego jej spalania, gdyż reakcja odbywa się burzliwie i część materiału może przyskać na ściany rury. Zmienił przeto jej położenie na leżące. Pracując nad kwasem cyjanowodorowym i kwasem moczowym, pierwszy używał do ich analizy tlenku miedzi zamiast chloranu potasowego, i warstwy wiórków miedzianych, jako środka redukującego tlenki azotu. Niezależnie od niego tych samych modyfikacji dokonał Döbereiner.

Metodę Gay-Lussaca i Thénarda znacznie ulepszył Berzelius w 1817 roku. Zanalizował on 14 związków organicznych, ogrzewając je ze znacznym nadmiarem chloranu potasowego w rurze leżącej (rys. 3).



Rys. 3.

#### APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG BERZELIUSA.

*A* — naczynko, w którym kondensuje się woda, *R* — rurka z  $\text{CaCl}_2$ ,  
*G* — klosz z rtęcią, *g* — naczynko z ługiem potasowym.

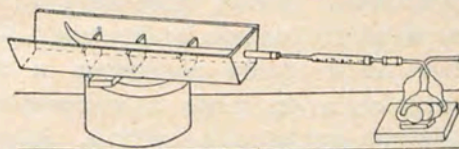
Wodę chwytał w rurce z chlorkiem wapnia, dwutlenek węgla zaś wraz z tlenem wpuszczał do klosza nad rtęć. Pływało w niej naczynko z ługiem potasowym, zważone poprzednio wraz z zawartością. Ług ten pochłaniał pomału obecny dwutlenek węgla.

Tak w ogólnych wytycznych kształtowała się analiza elementarna, gdy jej sprawami zajął się Liebig. Główną jego zasługę stanowi wynalezienie przyrządu kulkowego — kaliaparatu, pozwalającego na bezpośrednie łatwe i szybkie oznaczanie dwutlenku węgla. Ważne też znaczenie posiada wyrugowanie innych środków utleniających, a pozostanie jedynie przy tlenku miedzi, wprowadzenie w użycie po raz pierwszy pieca, opalanego węglem drzewnym, i wyciągnięcie rury do spalań w bagniet; po skończonem spalaniu odłamywano jego koniec i od kaliaparatu wciągano ustami powietrze.

Aby należycie ocenić doniosłość zmian powyższych, wystarczy wspomnieć, że Lavoisier, w celu pochłonięcia całej ilości wytwarzającego się podczas analizy dwutlenku węgla, ustawiał szeregiem 9 swych aparatów z ługiem potasowym, dopiero zawarta w 10-ym woda wapienna nie ulegała zmętnieniu. Według Berzeliusa pochłonięcie dwutlenku węgla



przez ług potasowy, znajdujący się w naczynku, pływającym w rtęci trwało 24 godziny. Spalanie substancji bez przepuszczania powietrza lub tlenu nie gwarantowało uchwycenia całej ilości wytworzonych gazów. Dzięki opracowaniu przez Liebiga analiza elementarna została ujęta w jeden szarmonizowany proces, łatwo wykonalny i trwający zaledwie kilka godzin.



Rys. 4.

## APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG LIEBIGA.

Działalność Liebiga i opublikowanie przez Dumas'a jego znakomitej metody oznaczania azotu mogą być uważane za zakończenie i uwieńczenie 1-go okresu w historii analizy.

Znakomici badacze tego okresu w wykonywaniu analiz przewyżczali bardzo znaczne trudności, a jeszcze większe — w przygotowaniu substancji do tych operacji — w otrzymywaniu ich w stanie czystym. Nie były bowiem wówczas stosowane te obecnie pospolite kryteria czystości związku — ich  $t^0$  topnienia i wrzenia. Wprawdzie wprowadził je do nauki w roku 1813 Chevreul, lecz widocznie nieprędko się one rozpowszechniły, skoro np. Berzelius w pierwszym wydaniu swej Chemii Organicznej nie podaje ani  $t^0$  wrzenia kwasu octowego, ani  $t^0$  topnienia kwasu benzoesowego. W roku 1831 Wöhler i Liebig nie posiadali w pracowni termometru, aby oznaczyć  $t^0$  wrzenia aldehydu benzoesowego. Nic więc dziwnego, że na analizę 14 związków stracił Berzelius okrągły rok czasu. Na podstawie otrzymanych danych liczbowych, dotyczących składu elementarnego badanych substancji, wyprowadził Berzelius pierwsze wzory empiryczne kilkunastu związków organicznych.

T a b l i c a 1.

	wzór	D a w n e		Nowoczesne
		% otrzymany	% wyliczony	% wyliczony
Kwas octowy	$C_4H_6O_2$	C — 47,147	47,000	47,03
		H — 6,350	6,208	5,94
„ cytrynowy	$C_4H_4O_4$	C — 41,69	41,399	41,37
		H — 3,84	3,646	3,48
„ winny . .	$C_4H_6O_5$	C — 36,190	36,108	36,35
		H — 3,807	3,976	3,06
cukier trzcinowy	$C_{24}H_{44}O_{21}$	C — 42,984	—	42,08
		H — 6,891	—	6,49



Gdy porównać w zestawieniu rezultatów procentowe ilości węgla, otrzymane przez Berzeliusa, jak również przez Liebiga i Wöhlera, z ilościami przez nich wyliczonymi, to rzuca się w oczy znakomita pomiędzy nimi zgoda, świadcząca pozornie o dokładności analiz. A przecież, oprócz szeregu mniej łatwo uchwytłych przyczyn, jak np. brak kryterjum czystości preparatu, niezbyt czułe wagi i niecałkowite opanowanie metody analizy w jej wykonaniu praktycznym, istniała w sposobie Liebiga jedna łatwo dostrzegalna przyczyna, a mianowicie ubytek w kaliaparacie, niezabezpieczonym rurką z wodorotlenkiem potasowym, wody wskutek przepływania suchego powietrza, głównie podczas wsysania go po spalaniu. Wskutek tego przyrost ciężaru kaliaparatu był mniejszy, a więc i ilość znalezionej węgla powinna być również stale mniejsza od wyliczonej teoretycznie. Tymczasem, jak wynika z podanych przykładów, bywała ona nawet większa. Sprawy tej objaśnić inaczej nie można, jak tylko zbiegiem okoliczności, niezwykle przypadkową kompensacją błędów.

W obliczaniach analiz owych czasów, zarówno ilości otrzymywanych, jak i teoretycznych, tkwi jeden błąd kardynalny. Jak wiadomo Berzelius i Dulong w roku 1819 oznaczyli ciężar atomowy węgla. Jego wartość po przeliczeniu na obecnie używane jednostki, wynosi 12,25. Tą wielkością posługowano się ogólnie w tym okresie czasu. Dopiero analizy naftalenu, z których wypadło, że suma procentowych ilości wodoru i węgla = 101 — 101,5, dały bodźca w roku 1840 Dumasowi i Stasowi do oznaczenia na nowo ciężaru atomowego węgla z wartością — 12,0. Używanie niedokładnego ciężaru atomowego węgla, a także i tlenu 16,03, prowadziło, oczywiście, zawsze do niezgodnych z prawdą rezultatów, wywołując czasem znaczne błędy, jak to widać z przykładu następnego.

T a b l i c a II.

	% znaleziony	% wyliczony	
Kwas benzoesowy	C — 69,00	69,25	(C = 12,25)
„ „	C — 68,07	68,87	Liebig, Wöhler (C = 12,00)

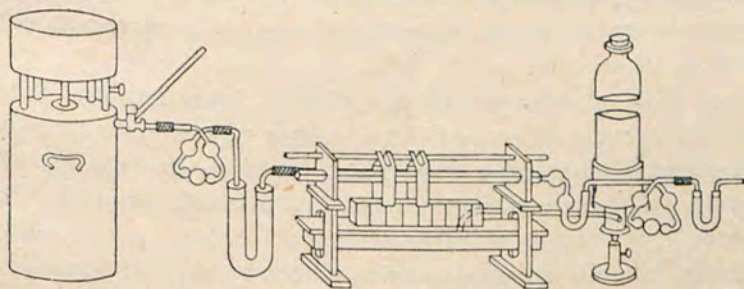
Następny okres historii analizy elementarnej, to z jednej strony epoka szybkiego jej rozpowszechniania się, a zatem poznawania coraz większej liczby związków organicznych pod względem ich składu i wzorów empirycznych, czego dowodem jest wprowadzenie do chemii organicznej przez Gerhardta już w roku 1843 pojęcia szeregów homologicznych, z drugiej strony — to lata powolnego stopniowego udoskonalania szczegółów wykonania.



Aczkolwiek ze względu na brak miejsca nie mogę omówić początków i rozwoju metod analitycznych innych pierwiastków, częściej wchodzących w skład związków organicznych, oprócz węgla i wodoru, to jednak wspomnieć muszę, że zainteresowanie się nieorganogenami, jak wyrażano się w owe czasy, składnikami nieorganicznymi związków organicznych, głównie chlorowcami, siarką, fosforem, zbudziło się dopiero w drugim okresie, przeważnie pomiędzy rokiem 1860 a 1870, z których to lat datują się metody *Carius*a oznaczania chlorowców i siarki.

Przystępując do opisu zmian, jakim w ciągu drugiego okresu swego istnienia ulegało wykonanie analizy elementarnej, przedewszystkiem należy podkreślić, że tylko ilość substancji, używana do spalań, nie uległa zmianie. Jeżeli pominiemy nieudane próby *Lavoisiera* spalania 1 kg cukru trzcinowego, to pokaże się, że w ciągu 100 lat za normę służyło około 0,3 g substancji.

Opis ulepszeń w wykonaniu analizy rozpoczniemy od pieca: już w roku 1839 *Hess* zastąpił, używany przez *Liebiga*, piec węglowy spirytusowym, a w 3 lata później *Erdmann* i *Marchand* doprowadzili go do znacznej perfekcji.



Rys. 5.

APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG ERDMANNA I MARCHANDA.

Wraz z zastosowaniem gazu świetlnego jako paliwa *Sonnenschein* w r. 1852, według wskazówek *Hofmanna*, skonstruował pierwszy piec gazowy, o budowie złożonej, co do ceny bardzo drogi i w użyciu niepraktyczny. Model do dziś powszechnie używanego pieca zawdzięczamy *Erlenmeyerowi* — 1865 r., a kształt kafli — *Vohlhardowi*. Piec ten odznacza się prostotą konstrukcji i względną łatwością regulowania temperatury. Z początkiem 20-go stulecia weszły w użycie elektryczne piece *Heraeus*a.

Wraz z rozwojem opalania gazem świetlnym zjawiała się u konstruktorów pieców analitycznych nieusprawiedliwiona w znacznej większości przypadków tendencja, która nie wygasła jeszcze do czasów obecnych. Jest to mianowicie dążenie do otrzymywania w piecu jak najwyższej



temperatury, jakby to było istotną koniecznością przy wykonywaniu każdej analizy. Tak np. *Erlenmeyer* szczyli się tem, że po 10-ciu minutach pełnego działania jego pieca, umieszczona w nim rura do spalań z trudnotopliwego szkła czeskiego mięknie zupełnie, zmieniając się w taśmę. Wysoka temperatura pieca rzeczywiście powodowała i powoduje więcej lub mniej szybkie psucie się i niszczenie rur, co wywołało potrzebę ich zabezpieczania przed zbyt wielkim żarem przez wykładanie żłobu azbestem albo magnezją paloną. Trzeba żałować, że zabezpieczenia te dotyczą tylko rury, gdy eksperymentator zostaje bez ochrony. Stosowanie stale zbyt wysokich temperatur jest naogół zupełnie zbyt, jak świadczą o tem dobre stare rezultaty analiz, wykonanych w rurze, ogrzewanej nawet jedną lampą spirytusową, a także rozbiory przeprowadzone przez *Rochledera* jeszcze w 1867 roku bez specjalnego pieca, na zwykłym żłobie z blachy żelaznej, wysypanym magnezją i ogrzewanym laboratoryjnymi palnikami gazowymi. Jedna rura szklana wystarczyła mu na 150 analiz.

Rury z obydwóch końców otwarte wprowadzili w r. 1838 *Brunner* i *Hess*. Robiono je do niedawnych czasów jedynie z trudnotopliwych gatunków szkła. Propozycja *Swartsa* używania rur miedzianych nie uzyskała większego poparcia, natomiast rury z przezroczystego kwarcu oddają dobre usługi.

Oprócz stale używanego tlenu miedzi, jako środka utleniającego, zdobył już od czasów *Berzeliusa* prawo obywatelstwa chromian ołowiu w razie, gdy substancja zawiera chlorowce lub siarkę. Zjawił się też następnie zwój zredukowanej siatki miedzianej, zamiast *Gay-Lussacowskich* wiórków, w razie obecności azotu, jak i podobny zwój siatki srebrnej w celu zatrzymywania chlorowców. W ostatnich latach nie zmieniło się zasadniczo nic w tych rzeczach, chyba to, że w przesadnej chęci zmniejszenia kosztów proponowano, aby używać siatki miedzianej, pokrytej elektrolitycznie srebrem, lub nawet pokrywać ją tylko w połowie, ażeby mogła oddawać usługi podwójne.

Dla ścisłości historycznej wypada zaznaczyć, że jedną z przyczyn stałej i chwilami dosyć ostrej niezgody pomiędzy dwoma luminarzami chemji, *Berzeliusem* i *Liebigiem*, była sprawa korka, łączącego rurę do spalań z rurką z chlorkiem wapnia: pierwszy uważał za bezpieczniejszy w użyciu, wprowadzić nie korek kauczukowy, gdyż tych jeszcze nie wyrabiano, lecz tylko zwitek kauczuku, drugi, natomiast, preferował korki drewniane. Rezultaty badań późniejszych skłoniły opinię w kierunku zdania *Berzeliusa*.

Sposób pierwszych analityków, który powrócił w pewnych najnowszych metodach rozbioru elementarnego, mieszania substancji stałej z tlenkiem miedzi i wsypywania tej mieszaniny wprost do rury, zmienili *Brunner* i *Hess* w 1838 r., umieszczając substancję w lódeczce porcelan-

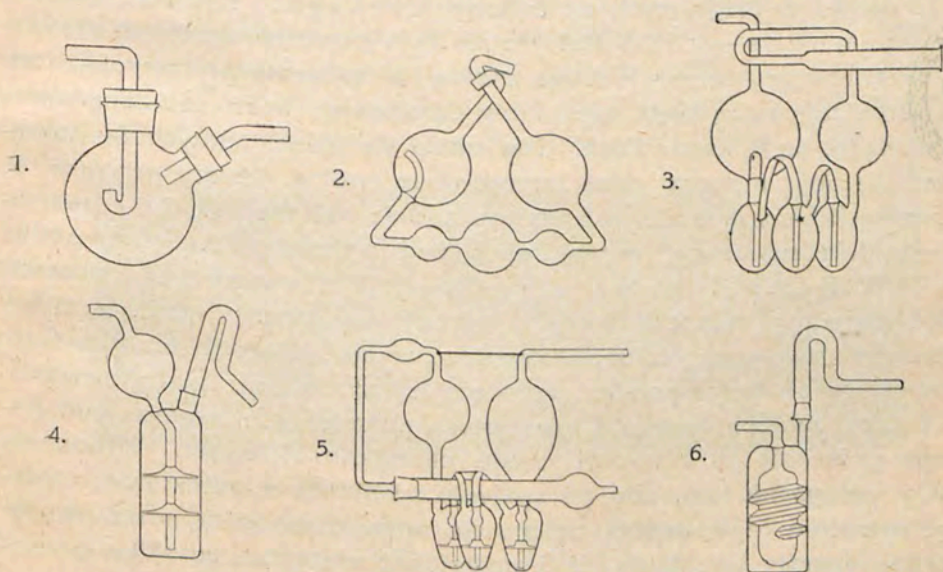


nowej. Do dziś nie wiele się ona zmieniła, zjawily się tylko łódeczki platynowe oraz przeznaczone do analiz specjalnych (np. z przegródkami Kempf — 1909).

W rozwoju aparatów pochłaniających warto zaznaczyć etapy następujące:

Prosta rurka, napełniona chlorkiem wapnia, służąca Berzeliusowi do pochłaniania pary wodnej, jeszcze przed Liebigiem, gdyż w r. 1822 przez Bussyego została zgięta w kształt litery U, i w tej postaci, ze stopniowym ulepszeniem szczegółów, doszła do naszych czasów. Jest ona znacznie więcej rozpowszechniona, niż stosunkowo niedawno wyrabiane kolumienki, poręczne w użyciu, a zwłaszcza w ważeniu. Badania doświadczalne przeprowadzone nad środkami chemicznymi pochłaniającymi wodę, jak np. kwas siarkowy, oddały pierwszeństwo odpowiednio przeprażonemu chlorkowi wapnia.

Kaliaparatu Liebiga, zaopatrzonemu już w rurkę ochronną w aparaturze Erdmanna i Marchanda, nadał zręczną, a dobrze wszystkim znaną, formę Geissler. Główna zaleta jego przyrządu, to moż-



Rys. 6 (ok.  $\frac{1}{4}$  nat. wielkości).

#### KALIAPARATY:

1. Lavoisiera, 2. Liebiga, 3. Geisslera, 4. Delisle'a, 5. Wetzla, 6. Friedrichsa.

ność postawienia go na szalce wagi, wada — że 3 porcje ługu potasowego, zawarte w nóżkach — rezerwuarach, nie komunikują się wzajemnie. W pomysł Delisle'a — r. 1891 — jest on znacznie uproszczony, model zaś Wetzla — 1900 r. różni się od typu Geisslera tem, że do każdego rezerwuaru zostało wstawione jakby ruchome sitko — płytka szklana z otworka-



mi, sprzyjająca lepszemu pochłanianiu dwutlenku węgla. Najnowszy — jest to kaliaparat śrubowy Friedrichsa, w którym pęcherzyki gazu wolno przebywają swą długą drogę przez ług.

Już w dawnych czasach przekonano się, że ług może być z powodzeniem zastąpiony przez pewne produkty stałe. Pierwszy Mulder — r. 1858 używał rurki w kształcie litery U, napełnionej w  $\frac{7}{8}$  wapnem sodowanym, w  $\frac{1}{8}$  chlorkiem wapnia i stwierdził tak znaczną szybkość pochłaniania dwutlenku węgla, że wydychane z płuc przez taki aparat powietrze, było zupełnie wolne od dwutlenku węgla. Doświadczenie powyższe dowodzi, że używając odpowiednich substancyj stałych zamiast ługu, można zwiększyć tempo spalania, to też kaliaparaty są przyrządami obecnie coraz mniej stosowanymi i prawdopodobnie w niedługim czasie zupełnie wyjdą z użycia.

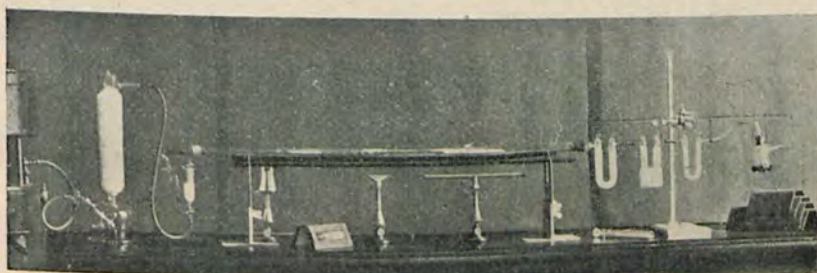
W stuletnim okresie rozwoju analizy elementarnej nie brak i innych, mniej istotnych, a wskutek tego nie objętych tym krótkim przeglądem, zmian i przystosowań aparatury do rozbiórów specjalnych, jak np. związków łatwo lotnych, trudno spalających się lub wybuchowych.

Oprócz ulepszeń tego rodzaju spotykamy próby stworzenia metod dosyć daleko odbiegających od metody Liebiga. Tak więc, od czasów Brunnera — r. 1855 wielokrotnie były czynione wysiłki analizowania związków organicznych drogą moką, a to przez wyczerpujące ich utlenianie zapomocą bądź mieszaniny chromowej, bądź nadmanganianu potasowego, bądź kwasu Caro. Nie udało się jednak dotychczas opracować metody, mogącej mieć zastosowanie ogólne. Należy przyznać, że w pewnych przypadkach sposób ten oddaje należne usługi. Zagadnienie spalania substancyj organicznych pod wyższem ciśnieniem podjął w r. 1892 Berthelot. We cztery lata potem Hempel skonstruował dosyć poręczny aparat w którym wykonywane analizy na C, H, S lub chlorowce dawały zupełnie zadowalające wyniki. Sposób ten jednakże, wymagający od eksperymentatora więcej zręczności, niż metoda zwykła, nie uzyskał zastosowania w laboratorjach chemicznych, nawet mimo gorącego polecenia go w swoim czasie chemikom-biologom. Wykonanie analizy polega na tem, aby po spaleniu substancji w autoklawie, otwierając ostrożnie jego wentyl, przepuścić wytworzone gazy przez zwykłe używane aparaty pochłaniające i przepłókać następnie autoklaw powietrzem na zimno, lub ogrzewając.

Podczas gdy, ani analiza drogą moką, ani w autoklawach, nie wywołały w szeregach organiczków-analityków silniejszego oddźwięku i nie zdobyły sobie szerszego obywatelstwa, to ogólnie znana metoda Dennstedta zajmuje poczesne i trwałe miejsce w nowoczesnych metodach analizy. Jej początki przypadają na te lata, gdy jako wynik świeżo wprowadzonej, znakomitej hipotezy roboczej — teorii budowy z jednej strony, i jako skutek, budzącego się współdziałania nauki z techniką, z drugiej,



rozwijał się znaczny ruch preparatywny. Poszukiwania nowej metody analitycznej, choćby nawet nieco mniej dokładnej od Liebigowskiej, lecz prostszej i szybszej od niej w wykonaniu, były wtedy na czasie. I oto w r. 1870 Kopfer próbuje spalać w tlenie w obecności platyny, jako katalizatora. Rezultaty niezawsze są zadowalające. Niepowodzenie przypisuje on za małej powierzchni kontaktu. Stara się ją zwiększyć. Inni czynią podobnie, dochodząc nawet do spaczenia metody przez wprowadzenie tlenku miedzi wprost, lub w postaci osadzonej na azbeście. Nie polepsza to jednak sprawy. Dopiero Dennstedt w 1892 r. prawidłowo ocenia przyczynę błędów Kopfera: tkwi ona nie w katalizatorze, a w za małym dopływie tlenu. To też używa w swej metodzie stosunkowo niewiele platyny, w postaci zwykłego zwoju blachy, lub w formie tak zwanej gwiazdy, drutu albo platynowanego kwarcu, natomiast, przepuszczając tlen dwoma strumieniami, zabezpiecza w zupełności jego nadmiar. Do absorpcji tlenków azotu wystarcza mu kilka gramów dwutlenku ołowiu; służy on również do pochłaniania dwutlenku siarki, chloru lub bromu; w przypadku obecności jodu tę samą rolę odgrywa srebro molekularne. Zarówno powstały siarczan ołowiu, jak chlorek i bromek ołowiu, a także jodek srebra można całkowicie wyekstrahować z materiałów absorbujących i oznaczyć wagowo. A więc metoda ta umożliwia jednocześnie oznaczanie H, C, S i chlorowców, słusznie tedy nazywają ją analizą uproszczoną. I pod względem aparatury jest ona uproszczona. Ponieważ tem-

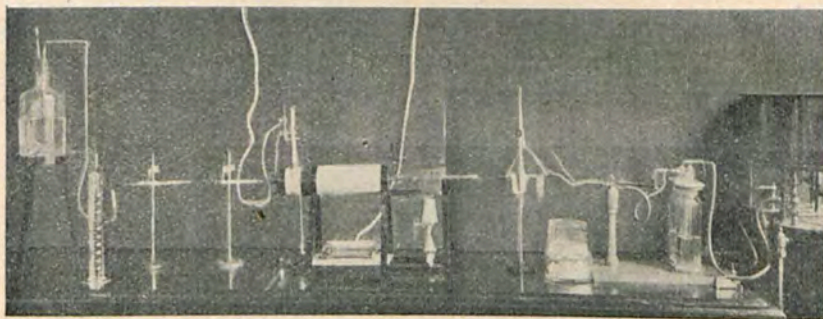


Rys. 7.  
APARATURA ANALIZY WEDŁUG DENNSTEDTA.  
(ok.  $\frac{1}{18}$  nat. wielkości).

peratura spalania mieści się w granicach 300—350°, przeto wystarcza ogrzewanie rury kilkoma palnikami bez specjalnego pieca, wprost w żłobie na podstawkach. Aparaty pochłaniające składają się z rurki z chlorkiem wapnia i naczynia specjalnego kształtu, napelnionego wapnem sodowanym. Służą one do wielokrotnego użytku. Ważą je, nie usuwając z nich tlenu. Podstawową częścią aparatury jest urządzenie do rozdzielania tlenu na dwa strumienie — jeden gazujący, drugi — spalający, oraz licznik, za pomocą wskazówek którego należy dopływ ten odpowiednio regulować.



Powstanie najnowszego typu rozbioru elementarnego było również uwarunkowane rozwojem chemii preparatywnej. Tylko, gdy w latach prób Kopfera, a nawet poniekąd jeszcze w początkach prac Dennstedta zwracano prawie jedynie uwagę na produkty główne reakcji, a te otrzymywano w ilościach dostatecznych, aby poddać je analizie, to następnie zaczęto coraz silniej interesować się również i produktami reakcji ubocznych, jakością substancji, wytwarzających się w ilościach za małych do wykonania analizy. Na tę sprawę zwraca specjalną uwagę Pregl. Wchodzi w porozumienie z Kuhlmannem, mechanikiem z Hamburga, i ten konstruuje arcydzieło wagi chemicznej, za co otrzymuje doktorat h. c. Jego waga znosi obciążenie do 20 g, a ważyć na niej można z dokładnością  $\pm 0,001$  mg. Pregl, nie szczędząc trudu, wprost z benedyktyńską cierpliwością, opracowuje w ciągu 2-ch lat — 1910 — 1912 — swą metodę do najdrobniejszych szczegółów. Fundamentem tej metody, w której ulega spalaniu ok. 2 mg substancji, jest analiza Liebiga, obok niej jednak występuje znaczna liczba szczegółów, bądź zupełnie nowych, bądź przeniesionych po odpowiednim zmodyfikowaniu z innych metod analitycznych: Tak np. rurka do spalań zawiera warstwę tlenku



Rys. 8.

APARATURA MIKROANALIZY NA C I H WEDŁUG PREGLA.  
(ok.  $\frac{1}{17}$  nat. wielkości).

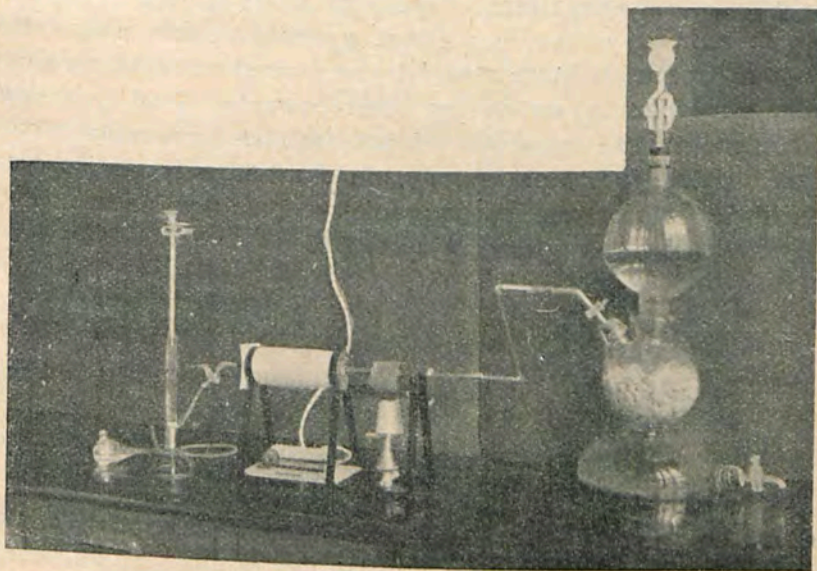
miedzi, ale zmieszanego z chromianem ołowiu. Za tą warstwą znajduje się pewna ilość dwutlenku ołowiu, oraz w kilku miejscach wata srebrna. Takie napełnienie nazywają uniwersalnem, gdyż pozwala ono analizować na C i H związki, zawierające oprócz tych pierwiastków jeszcze N, S i chlorowce. Aparaty pochłaniające są to, odpowiednio przystosowane, małe proste rurki, jedna napełniona chlorkiem wapnia, druga — w części również chlorkiem wapnia, następnie lekko zwilżonem wapnem sodowem. Przepływ tlenu, który jest z jednej strony wpychany z gazomierza, z drugiej wysysany zapomocą flaszki Mariotte'a, jest dokładnie regulowany.

Opublikowanie metody Pregla szybko wywołało szerokie zainte-



resowanie. Świadczy o tem bardzo znaczna liczba artykułów — w latach 1912—1924 znalazłem ich 110 — traktujących nie tylko o ulepszeniach wynalazku Pregla, lecz o innych metodach analitycznych. Zaznaczyć tu należy prace Nicloux, Müllera i Willenbergera, metody Dubskiego, Lindnera, Funka i Kona, Kemmerera i Hallea, nie zapominając, że sam Pregl znacznie ulepszył z biegiem czasu swą metodę.

Trzeba przyznać, że czytając opis przygotowań do takiej analizy i samego jej wykonania, poczynszy od obchodzenia się z wagą, a skończywszy na ważeniu aparatów pochłaniających z zawartą w nich wodą i dwutlenkiem węgla, tonie się poprostu w mnóstwie przepisów postępowania, z których pewne mają swe uzasadnienie naukowe, inne natomiast



Rys. 9.  
APARATURA MIKROANALIZY NA N (MIKRO-DUMAS) WEDŁUG PREGLA.  
(ok.  $\frac{1}{14}$  nat. wielkości).

są narazie tylko rezultatem praktyki. Wskutek tego metoda wywołuje wrażenie nieosiągalnej przez przeciętnego chemika ekwilibrystyki. Wrażenie to ulega w znacznej mierze złagodzeniu, gdy samemu zabrać się do wykonania analiz. Niemniej jednak, aby otrzymywać dobre i pewne rezultaty, trzeba mieć dużą wprawę i nieprzeciętną zręczność. Mimo tych trudności mikroanaliza, jako proces tańszy i trwający krócej, niż metody Liebiga i Dennstedta, rozwija się coraz pomyślniej i coraz szerzej, jak obecnie już nie tylko w badaniach czysto naukowych, lecz i przemysłowych. Wogóle rozbiory miligramowe, czy to w postaci metody Pregla, czy w postaci przystosowanej metody Dennstedta mają przyszłość zapewnioną.



Również wiele mogą przynieść pożytku metody, stojące co do ilości używanej do spalań substancji pomiędzy makro i mikroanalizą, a więc metody centygramowe. Główną ich zaletą praktyczną jest możliwość obchodzenia się bez wagi mikrochemicznej, wymagającej bardzo dużej pieczołowitości. Z pośród tych metod, zapoczątkowanych w r. 1904 przez Colliego, w których postępowanie wiąże się naogół z przepisami makro i mikroanalizy, nie będąc też pozbawione szczegółów oryginalnych, notujemy nasz dorobek polski, w postaci pięknie opracowanej metody prof. Suchardy.

Rozwój analizy elementarnej ma pełną świadectw mozolnej pracy, a dotychczas prawie niewyzyskaną, kartę w historii chemii organicznej. Wysiłki te nie poszły na marne. Metody rozbioru stoją obecnie na takim poziomie, że nietylko niema, lecz nawet wyobrazić sobie nie można substancji o takich cechach, które stanęłyby na przeszkodzie do zanalizowania jej podług odpowiednio wybranego postępowania. Pod tym względem analiza organiczna nie ustępuje miejsca analizie mineralnej. Niestety jednak najczęściej stosowane metody nie ukształtowały się jeszcze w postaci możliwie najprostsze, najdogodniejsze i najogólniejsze. Zbliżanie się do tych ideałów jest sprawą przyszłości.

Warszawa. Politechnika.  
Zakład Chemii Organicznej.

---

### *R é s u m é.*

Le mémoire présenté à l'occasion du centenaire de l'analyse de Liebig contient une description concise des origines et du développement de l'analyse élémentaire jusqu'à l'époque présent.

Laboratoire de Chimie Organique  
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

---