

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

# **ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

**для студентів хімічного факультету**

**К И Ї В – 2025**

Історія розвитку аналітичної хімії: Навчальний посібник з курсу „Історія хімії“ (для студентів хімічного факультету ) / Верба В.В. – Київ, 2025 – 28 с.

Рецензент:

Куліченко Сергій Анатолійович, к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії

*Рекомендовано до друку кафедрою аналітичної хімії  
(протокол № 6 від 18.03.2025 р.)*

## ВСТУП

Методичний посібник є стислим джерелом інформації про ранні роботи в області хімії від сивої давнини, а також представлені основні етапи становлення аналітичної хімії як окремої науки до кінця 19 ст. Висвітлений внесок в розвиток аналітичної науки таких видатних вчених як Роберт Бойль, Торберн Бергман, Антуан Лоран Лавуазьє, Якоб Бурцеліус та інших.

Посібник буде корисним студентам хімічного факультету, зокрема при вивченні навчального курсу „Історія хімії“, а також широкому колу зацікавлених осіб.

# I. АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ДО 18 ст.

## 1.1. НАУКА ДАВНИНИ. ВИТОКИ ХІМІЇ,

До аналітичної хімії відносять галузь хімії, в задачі якої входить встановлення хімічного складу речовин шляхом визначення хімічних елементів або їх сполук. Визначення складу невідомої речовини проходить етап якісного та кількісного аналізу.

Історія хімічного аналізу або аналітичної хімії є частиною загальної історії хімії. В давні часи хімії, як науки не існувало, але прикладна хімія використовувалась в багатьох процесах. Алхімія з'явилась на межі II та III ст. н.е. Слово "*хімія*" вперше зустрічається у книзі сицилійського астронома і математика Юлія Матерна Фірмака (336 р. н.е.), він вважав, що це слово походить від давньої назви Єгипту і означає "єгипетське мистецтво". Однак, є думка, що воно може походити від грецьких слів флюїд і литись.

Період панування алхімії тривав більше тисячі років, зачепивши середні віки. Накопичені алхіміками знання склали фундамент сучасної хімічної науки.

Аналітичну хімію можна справедливо назвати матір'ю сучасної хімії: адже перед тим, як застосувати ту чи іншу речовину з конкретною метою, необхідно встановити її хімічний склад.

З давніх часів була відома методика випробування вогнем (купелювання) золота та срібла. Терези також були відомі дуже давно (камінні гирі вавілонян датуються 2600 р. до н.е.), а медики античності займалися дослідженням води.

## 1.2. АЛХІМІЯ. АНАЛІТИЧНІ ЗНАННЯ. ПОЧАТОК АНАЛІЗУ. ВНЕСОК РОБЕРТА БОЙЛЯ.

В давні часи хімії як науки не існувало, однак прикладна хімія використовувалась у багатьох процесах. Людини вміла дубити шкіру, фарбувати тканини, виготовляти гончарні вироби, мило, отримувати метали і сплави з руди. В ті часи вже були відомі золото, срібло, мідь, олово, свинець, залізо, ртуть, а також їх окис, оцтова кислота та деякі її солі, вапно, гідроксиди лужних металів, поташ, сода селітра, кам'яна сіль. А також деякі хімічні операції: перегонка, кристалізація, випарювання, фільтрація.

Хімія виникла в результаті союзу грецької філософії і містичних потаємних наук Сходу.

Алхімія з'явилась на рубежі II та III ст. н.е. разом з намагання отримати золото і срібло з неблагородних металів. Майже до кінця 19 ст. засновниками алхімії вважались араби, про грецьку алхімію було відомо мало. Алхіміки, як і древні греки вважали, що всі речовини складаються з чотирьох першоджерел (стихій) – землі, води, вогню і повітря (п'ята – етер, має нематеріальний характер).

Греки винайшли перегонку, найвидатнішим грецьким алхіміком був Зосима. Він описав перегонний апарат.

Араби додали ще два першоелементи – ртуть і сірку. Джабир ібн Хайян (Гебер) – арабський фізик і алхімік, що жив на зламі VIII і IX ст., вважається першовідкривачем нітратної, сульфатної кислот і «царської **водки**».

Європейські алхіміки відкрили цинк, сурму, вісмут, заклали початки використання сольових розчинів і процесів, що відбуваються в розчинах.

Поняття «відносна вага» теж було відоме з давнини (десь з часів Архімеда). Гіппократ писав, що однакові об'єми різних рідин різняться за вагою.

Грецький алхімік IV–V ст. вже застосовував ареометр. Тоді його називали гідроскопом. Потім про нього забули, і лише через тисячу років **Роберт Бойль (1627–1691)** знов винайшов його.

Арабський вчений **аль-Бируни (973–1048)** визначив відносні маси багатьох речовин. Інший вчений Абу ар-Рахман Хазани (XII ст.) також займався визначенням відносних мас. Для цього він використовував терези і отримав вражаюче точні результати.

Джабир також вказував на відносну вагу, як на одну з характеристик металів поряд з точкою плавлення, кольором, блиском, ковкістю.

Джабир і Альберт Великий дають чіткий опис процедури купелірування золота і срібла. В XIV ст. цю процедуру було узаконено, як метод визначення чистоти золота, і її можна вважати самим раннім прикладом стандартного методу аналізу (1343 р.).

Коли стало відомо що метали розчиняються в мінеральних кислотах, розчини стали використовувати при виконанні дуже багатьох операцій, і таким чином, було покладено початок сучасної аналітичної хімії.

Спочатку мінеральні кислоти застосовували для перевірки якості золота і срібла. Альберт Великий приводить пропис виготовлення нітратної кислоти і описує її властивості.

**Альберт Великий (1193/1207–1280)** – монах-домінеканець, єпископ, професор Парижського університету, вчитель Томи Аквінського.

Початок формування аналітичної хімії, як науки співпадає з періодом ятрохімії (від грец. лікар) – напрямком в природознавстві і медицині XVI ст., яке пояснювало виникнення хвороб порушенням хімічних процесів в організмі. Розвиток ятрохімії почався в період Відродження.

На важливість експерименту, першим звернув увагу англійський філософ **Френсіс Бекон (1561–1626)**, про його особливу роль говорив також **Леонардо да Вінчі (1452–1519)**.

В XVII ст. в Європі виникають академії наук.

Хіміки займались виготовленням ліків. Першим пропагандистом нового напрямку став **Парацельс (1493–1541)**.

Вивчення хімії стало обов'язковим для лікарів. З'ясувалось, що розчини відіграють важливу роль в життєдіяльності організмів, вчені звернули увагу на процеси, що відбуваються в розчинах. Розкриття природи останніх і призвело до розвитку якісного хімічного аналізу.

Додатково до алхімічних елементів сірки і ртуті, Парацельс ввів третій – «сізь», і проголосив, що всі метали, органічні та неорганічні речовини складаються з цих трьох елементів. Заміна елементів-стихий елементами ятрохіміків є дуже важливою віхою в історії хімії, так як вона відкрила шлях пошукам субстанціональних елементів.

Роберт Бойль розмежує первинні елементи. Співвідношення між атомами і молекулами він дає не зовсім ясно, але різницю між сполуками і сумішами проводить доволі чітко.

Ятрохіміки першими розділили хімічні сполуки на класи: кислоти, луги і солі. Було виявлено, що солі утворюються при взаємодії кислот і лугів.

Бойль означив кислоти, як речовини, здатні розчиняти метали, осаджувати сірку та інші сполуки, розчинні в лугах, а також змінювати колір деяких рослинних екстрактів на червоний. Означення лугів не було чітким; було лише відомо, що вони забарвлюють в синій або зелений колір деякі рослинні екстракти і бурно виділяють гази під дією кислот. Завдяки останній властивості луги пізніше стали виконувати роль перших індикаторів в об'ємному аналізі.

**Іоганн Рудольф Глаубер (1604–1668)** першим помітив, що тенденція одних речовин сполучатися з іншими непостійна і залежить від природи другої речовини. Також він помітив, що сульфатна кислота витісняє хлоридну і нітратну, і що здатність нітратної кислоти розчиняти метали зростає в ряду: золото, ртуть, мідь, олово, залізо, свинець. Перший опис подвійного обміну також належить Глауберу. Розробив метод отримання хлоридної і нітратної з кам'яної солі і селітри. Визначив, що хлорид срібла розчиняється в розчині аміаку і що срібло дає осад з лугом та карбонатом, а хлорид свинцю лише слабо розчинний у воді.

Цьому періоду належить відкриття газів (**Ван Гельмонт (1577–1644)** ввів поняття «газ»).

Саме в цей період були з'ясовані багато тих уявлень, які пізніше склали основу аналітичної хімії.

Більшість хімічних реакцій, що складають основу класичного систематичного якісного аналізу, були відкриті в період ятрохімії. Також було встановлено, що за допомогою ряду реакцій суміш речовин можна розділити на групи, а потім ідентифікувати індивідуальні речовини.

Василій Валентин ввів терміни «осадження» і «осад».

В цей період також досліджувалась вода. **Фрідріх Гофман (1660–1742)** описав методику дослідження різноманітних мінеральних вод. Наприклад, як можна виявити солі магнію і відрізнити їх від солей кальцію.

Перший приклад біохімічного аналізу.

Оскільки в ті часи ще практикувалось зберігання вина в свинцевих посудинах, **Еберхард Гокель (1636–1703)**, розробив метод виявлення свинцю у вині. Він встановив, що якщо у вині міститься свинець, то при додаванні сульфатної кислоти утворюється білий осад.

Більшість авторитетів вважають, що роботи Бойля заклали початки хімії, як науки. Бойль допоміг хімії відділитись від медицини, з якою вона була тісно пов'язана, і дав їй новий напрямок.

Бойль вірив у провідну роль експеримента, і вважав що висновки можна робити, тільки ґрунтуючись на експерименті. Він сприяв розвитку аналітичної хімії, саме він ввів термін «аналіз» (квітень 1654 р.).

Він використовував хімічні реакції для ідентифікації різноманітних речовин. Він ввів багато нових реагентів, і почав застосовувати рослинні і тваринні екстракти (наприклад розчин лакмусу) для визначення кислотності або лужності розчині.

Бойль стверджує, що осадження відбувається в тому випадку, коли дві обрані речовини «антипатичні» одна одній, так кислі речовини осаджуються лугами, що підтверджує погляд Аристотеля.

Вважав, що розчин сулеми гарний реактив на миш'як. Він також досліджував чутливість реакції заліза з екстрактом дубильних горішків.

Бойль реконструював ареометр і створив гідростатичні терези для визначення відносних мас речовин.

## II. ВІСІМНАДЦЯТЕ СТОЛІТТЯ

### 2.1. ТЕОРІЯ ФЛОГІСТОНА. ПАЯЛЬНА ТРУБКА. ГАЗОВИЙ АНАЛІЗ.

„Період флогістону“ в історії хімії почався в кінці 17 ст. і продовжувався більше ста років.

Теорія флогістону: всі речовини містять горючі і негорючі компоненти. Горюча частина в усіх речовинах одна і та ж – це флогістон. Коли речовину спалюють, флогістон звітряється. Чим більше флогістону в об'ємі, тим швидше він згорає. При обпалюванні металу флогістон втрачається, і залишаються землісті речовини – окалина та вапно. Тобто

метал – флогістон = металічна окалина,

а отримання металу відновленням вуглецем:

металічна окалина + флогістон = метал.

Простота та ясність теорії сприяла її швидкому визнанню, вже до 1740 р. вона стала домінуючою теорією в хімії.

Концепція флогістону була першою справжньою, заснованій на експериментах, загальною теорією хімії.

Вона пояснювала механізм процесу окиснення-відновлення:

відновлення = прийняття флогістону

окиснення = віддача флогістону.

Однак, вона гальмувала розвиток хімії: вона не пояснювала, чому метали перетворюються у сполуки, чому окисли металів можуть знов утворювати метали (елементи).

Нові відкриття і повна невдача спроб виявити флогістон аналітичним шляхом поволі розхитували теорію.

Коли був відкритий водень, його спочатку прийняли за флогістон.

Якоб Вінтерль, професор хімії університета в Буді (Угорщина) намагався визначити флогістон, саме тоді в методиці вперше йде мова про „холостий“ дослід.

За допомогою паяльної трубки в 18 ст. було встановлено якісний склад більшості мінералів, а також були відкриті нові елементи.

Паяльною трубкою є трубка, за допомогою якої в полум'я можна вдувати повітря. З 17 ст. застосовувалась у виробництві скла. Її використовували для того, щоб розплавити руду і виявити, який метал до неї входить.

**Торберн Бергман (1735–1784)**, найбільш вагомий аналітик 18 ст. в 1779 р. опублікував книгу „Про паяльну трубку“, в якій викладено все, що було відомо про її застосування. Він пише, що кількісне визначення за допомогою паяльної трубки неможливе, таким чином, вперше проводить розподіл між якісним та кількісним аналізом.

Кисневий піддув вперше використали в 1779 р. Ахард, а пізніше в 1782 р. Лавуазьє. Ган, асистент Бергмана ввів у використання платинову дротинку.

Бергман зумів достатньо точно визначити вміст вуглецю в різних зразках заліза. Також він встановив, що фосфор також робить залізо **хрупким (крихким)**.

Розвиток мануфактур сприяло швидкому розвитку аналітичної хімії, особливо пов'язаною з отриманням металів. Швеція була центром металургійних аналізів до 30-х років 19 ст.

З'являються перші журнали „Журнал вчених“ (Парижська академія) і „Філософські праці“ (Лондонське королівське товариство).

Із заснуванням першого Інституту хімії (кафедри) при Марбургському університеті і Ботанічного саду в Парижі, університети стали головними центрами хімічних досліджень. Однак, практичне навчання в університетах не проводилось до 19 ст.; вперше воно було введене в Гірничій академії Банска-Штьявниці. Заснована в 1735 р. вона стало колыскою хімічних наукових досліджень в Європі: **Мануаль дель Ріо (1769–1841)** відкрив ванадій, брати д'Ельгуяр – вольфрам, Мюллер – телур.

Парижська Політехнічна школа була заснована в 1794 р.

Починаючи з другої половини 19 ст. теорія флогістону починає втрачати свою актуальність, адже до цього часу був розроблений вдосконалений варіант мокрого методу аналізу, а найголовніше – з'явилась емісійна спектроскопія.

## **2.2. АНАЛІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ. РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНАХ. ВНЕСОК ТОРНБЕРНА БЕРГМАНА ТА АНГУАНА ЛОРАНА ЛАВУАЗЬЄ. СТЕХІОМЕТРІЯ.**

Реакції металів з лугами не досліджувались майже до початку епохи флогістону. Поняття „луг“ охопило широке коло речовин: гідроксиди, карбонати. Лише **Сигізмунд Андреас Маргграф (1709–1782)** систематично дослідив поведінку багатьох металів при обробці їх різноманітними лугами. Його внеском також стала розробка метода вилучення цукру з цукрових буряків.

1709 р. поява сполуки „берлінська лазур“, та лише в 1728 р. англієць Вудворт описав спосіб її отримання. Маркграф використовував берлінську лазур

для виявлення заліза в солях лужноземельних металів, а також у вапняку, флюориті, людському черепі, коралах та ін.

В 1749 р. Маєр отримав жовту кров'яну сіль  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , дією  $KOH$  на берлінську лазур.

Маркграф першим отримав фосфорну кислоту та досліджував її дію на метали, та її реакції з розчинами солей металів. Також він становив, що існує різниця між рослинними та мінеральними лугами. Виявив різницю між солями  $NaNO_3$  та  $KNO_3$  (за забарвленням полум'я). Він підтвердив можливість перетворення солей, одержавши з нітратів сульфати, хлориди, карбонати.

Вінтерль розділив хімічним методом натрій і калій, використавши винну кислоту. А також відділив магній від заліза: залізо утримується в розчині сегнетовою сіллю, а магній осаджується у вигляді гідроксиду, також розділив магній та кальцій за допомогою винної кислоти. Про те, що залізо не осаджується лугами в присутності органічних кислот (щавлевої, винної, бурштинової) ще в 1777 р. писав Венцель. Всі ці кислоти вперше були одержані Шеєле, який використав  $H_2C_2O_4$  для відділення кальцію.

Маркграф першим почав використовувати мікроскоп в аналітичних роботах, і таким чином встановив, що буряковий і тростинний цукор – одна речовина.

**Джозеф Блек (1728–1799)** дослідив різницю між сильними та слабкими лугами, тобто між карбонатами та гідроксидами лужних металів. Він також показав різницю між білою магnezією ( $MgSO_4$ ) та вапняком ( $CaCO_3$ ). Блек робить висновок, що зв'язок лугами і „зв'язаним повітрям“ ( $CO_2$ ) подібний до зв'язку лугів з кислотами: перші в певній мірі нейтралізуються „зв'язаним повітрям“. Однак, зв'язок між кислотами і лугами сильніший, оскільки кислоти витісняють „зв'язане повітря“. Відповідно слабкі луки (карбонати) містять сильні луки (гідроксиди), і саме цим обумовлені їдкі властивості перших; після обробки „зв'язаним повітрям“ їдкі властивості зникають.

Експерименти Блека з  $CO_2$  заклали початки газового аналізу, саме в цій галузі були зроблені найбільш важливі відкриття епохи флогістону.

Гельмонт ввів поняття „газ“.

В 1643 р. Торичеллі встановив, що повітря має вагу. Бойль (незалежно француз Маріотт) встановив співвідношення між об'ємом повітря і його тиском. Бойль також робить висновок, що для горіння необхідне повітря. Також Бойль розробив спосіб одержання водню і метод його зберігання.

В 1727 р. Гейлс сконструював прилад для зберігання газу, що виділяється при нагріванні речовини. Йому вдалося виділити самі різноманітні гази, але жоден з них він не ідентифікував, думаючи, що все це – повітря.

**Генрі Кавендиш (1731–1810), Джозеф Прістлі (1733–1804), Карл Вільгельм Шеєле (1742–1786)** – вчені, що внесли найбільший внесок в розвиток газового аналізу, хоча жоден з них не був хіміком за фахом. Вони не публікували детально свої відкриття. Але пропонували перевіряти їх експериментальні методи, що в свою чергу значно спрягло розвитку аналітичної хімії.

Кавендиш відомий як першовідкривач водню. Найважливіша його робота „Досліди з повітрям“ (1784 р.). Він першим виміряв густину газів. Приймаючи густину повітря за 1, він знайшов, що густина  $\text{CO}_2$  – 1,57;  $\text{H}_2$  – 0,09.

Також він відкрив так зване „флогістуюче“ повітря, але Даніель Резерфорд першим заявив про відкриття азоту. Кавендиш відкрив закис азоту, що він реагує з киснем утворюючи окис азоту, який при розчиненні у воді утворює нітратну кислоту. Він сконструював евідіометр для встановлення складу повітря, і довів, що в атмосфері міститься 20,84 % „дефлогістуючого повітря“, тобто кисню.

Пропускаючи через суміш повітря і водню електричну іскру Кавендиш отримав воду довівши, що вода не є первинним елементом.

Експериментуючи з азотом повітря по перетворенню його в азотну кислоту Кавендиш прийшов до висновку, що азот не є гомогенною субстанцією. Лише в 1894 р. Релей на основі цього експерименту відкрив інертні гази.

Роботи Прістлі опубліковані в шести томах під загальною назвою „Досліди і спостереження за різноманітними видами повітря“. Він відкрив хлороводень, аміак, окис азоту, чотири хлористий кремній, діоксид сірки, окис вуглецю.

Шеєле ідентифікував азотисту кислоту, обробляючи селітру оцтовою кислотою (виділявся червонувато-коричневий газ).

Шеєле тісно співпрацював з Бергманом.

Найбільш важливі роботи Шеєле присвячені органічній хімії, основоположником якої він і був. Він отримав багато органічних кислот, зокрема щавлеву, яку застосовував для визначення кальцію. Він також відкрив ряд елементів: молібден, вольфрам, марганець, барій. Кисень, водень і азот він відкрив незалежно від своїх англійських колег. Досліджував повітря. Шеєле отримав хлор при взаємодії  $MnO_2$  з  $HCl$ , і вивчав його властивості.

В області газового аналізу працювали Вінтерль і Остеррейхер. В книзі „Аналізи вод Буди“ (1781 р.) описано різні способи визначення кисню, сірководню, вуглекислого газу, азоту, розчинних у воді. Всі гази вони визначали лише хімічними методами.

Хімічний аналіз у ту епоху не був окремою гілкою хімії. Техніка проведення аналізу вирізняла лише методи визначення води і благородних металів (пробірний аналіз). Необхідно було систематизувати існуючі методи і звести їх у єдиний довідник чи підручник аналітичної хімії. Робочий щоденник Торберна Бергмана можна вважати першим таким „підручником“, в ньому він дає систематичний огляд процесів, що використовуються в аналітичній хімії, об'єднаних у відповідності з природою речовин, що аналізують. Лише Бергман підніс хімічний аналіз до статусу окремої гілки науки – аналітичної хімії.

Торберн Бергман народився в 1735 р. у Швеції. В 1767 р. він очолив кафедру хімії, не опублікувавши жодної хімічної статті. В подальшому результати його багато чисельних досліджень, в основному в області аналітичної хімії, проведені в наступні шістнадцять років, склали п'ять томів праць. Він став провідним авторитетом в хімії в усій Європі.

В своїй книзі „Про аналіз води“ вчений визначив реактиви як „речовини, які при додаванні до розчину показують присутність сторонніх речовин завдяки зміні кольору або чистоти миттєво після додавання або протягом короткого часу“.

В роботі „Про вивчення мінералів мокрим методом“ (1780 р.) Бергман писав: „зазвичай мокрі методи, хоч і потребують більше часу, дають більш точні і надійні результати“.

Бергман дає практичні вказівки по проведенню аналізу: подрібненні зразка, ретельному очищенні розчинника, використанню лише розбавлених розчинів, проведенню осадження лише в скляному посуді. Він також описує, як проводити осадження, декантацію, фільтрування, висушування, зважування; вказує, що масу паперу необхідно віднімати. Один з розділів присвячений аналізу руд: описано визначення Au, Ag, Pt, Hg, Pb, Cu, Fe, Sn, Bi, Ni, As, Co, Zn, Sb, Mn.

В статті „Про осадження металів“ Бергман пише, в яких розчинниках метали розчиняються, чим їх можна осадити, і які осади утворюються.

Швидкий розвиток мінералогії призвів до накопичення знань про методи аналізу та складу мінералів. На рубежі 18–19 ст. кількісний склад більшості мінералів та природних солей було встановлено досить точно.

Починається час, який можна назвати епохою кількісної хімії.

Французький хімік **Лемері (1645–1715)** першим почав приводити кількісні результати в своїх працях. Кункель, який жив приблизно в той же час, що і Лемері, також проводив багато кількісних експериментів.

Бергман привів кількісний склад дуже багатьох кристалічних солей, одержаних з водних розчинів; однак не описав детально метод визначення і не навів записів результатів зважування.

В 1777 р. **Карл Фрідріх Венцель (1740–1793)** опублікував книгу „Вчення про споріднення“, в якій навів результати ретельно проведеного їм визначення складу майже 200 солей різноманітних типів.

Дж. Блек, Г.Кавендиш та інші вчені виконали декілька дуже точних кількісних робіт в галузі газового аналізу. Вони встановили склад повітря і густину газів, визначили яка кількість CO<sub>2</sub> виділяється з карбонатів.

Хоча кількісні визначення стали широко застосовуватись в хімії вже приблизно з середини 18 ст. методика їх проведення була значно вдосконалена лише за часів Лавуазьє.

Закон збереження речовини став одним з головних принципів хімії після опублікування робіт Лавуазьє. Ще в 500 р. до н.е. Анаксагор писав: „Ніщо не

виникає з нічого і ніщо не зникає, відбувається тільки перерозподіл тих речей, які існували донині“.

**Антуан Лоран Лавуазьє (1743–1794)** – один з найвеличніших хіміків. В 25 років був обраний академіком, а в 1794 р. йому було винесено смертельний вирок і страчено на гільйотині.

Лавуазьє повторив багато дослідів своїх попередників, прибічників теорії флогістону. Однак, не досліди зробили його знаменитим, а ті висновки, які він з них зробив.

Лавуазьє першим пояснив процес горіння, встановивши, що для горіння необхідний кисень. Довів, що неметалічні елементи при згоранні утворюють кислі продукти, а метали – основні. Першим вказав на різницю між елементами та сполуками, і пояснив, що відбувається при розчиненні металів в кислотах.

Закон збереження речовини, який він вперше сформулював в 1789 р. вважається його самим вагомим досягненням.

Лавуазьє також згадують, як противника теорії флогістону, однак хіміки не зразу признали його правоту.

Лавуазьє звертав увагу на питання стехіометрії, природу числових пропорцій, які виявились в хімічних процесах. Він писав, що співвідношення між кількістю реагуючих і отриманих речовин можна виразити у вигляді алгебраїчних рівнянь і, якщо один член в такому рівнянні невідомий, то його можна вирахувати.

Стехіометрія, тобто галузь хімії, що розглядає кількісні співвідношення між вихідними сполуками і продуктами реакції, почала розвиватися лише після того, як стало відомо, що таке сполука.

Венцель писав: „Зрозуміло, що всі сполуки повинні мати певний і незмінний склад, який не може змінюватися, однак Очевидно і те, що нічого певного неможна встановити з їх порівняння“.

Ґрунтуючись на результатах своїх робіт, Венцель постулював закон постійних **спів**відношень, але далі цього він не пішов.

В період ятрохімії було встановлено, що солі утворюються при взаємодії кислот і основ; нейтралізацію в той час називали „насиченням“.

**Ієремія Веніамін Ріхтер (1762–1807)** першим зрозумів значення закону нейтралізації і першим встановив основне правило стехіометрії. Народився він в Сілезії. Вивчав математику і філософію в Кенігсберзі, де тоді викладав Кант. В одній з лекцій Кант сказав, що в окремих гілках природничих наук істинної науки стільки, скільки в ній математики. Це висловлювання вразило Ріхтера, і свою докторську дисертацію він присвятив використанню математики в хімії. Саме Ріхтер ввів термін „стехіометрія“.

В книзі „Початкові основи стехіометрії“ він постулює закон еквівалентів, сформулював закон нейтралізації.

**Клод Луї Бертолле (1748–1822)** – видатний французький хімік, виступив з теорією, що склад сполуки, утвореного двома елементами, може змінюватись від максимального до мінімального для будь-яких пропорцій. Однак, **Жозеф Луї Пруст (1755–1826)**, не погодився з цими твердженнями. Він прийшов до висновку, що якщо два елементи утворюють один з одним декілька сполук, їх пропорції змінюються за певними стадіями, так що всі сполуки мають певний визначений склад, а продукти проміжного складу існувати не можуть.

Закон кратних співвідношень, був сформульований **Джоном Дальтоном (1766–1844)**, досліджуючи фізичні властивості газів. Він також вивчав фізіологію зору і відкрив феномен кольорової сліпоти, названий на його честь дальтонізмом. Перші положення його атомістичної теорії були викладені в 1803 р. Суть її така: хімічні сполуки утворюються в результаті об'єднання неподільних атомів, маси різних атомів можна виразити числами, тому склад хімічної сполуки можна виразити кількісно. Метою роботи Дальтона було визначення відносних мас різних сполук. Приймаючи водень за одиницю, він припустив, що атомні маси інших елементів пропорційні його вазі. Була лише одна вада: самі атомні маси були визначені дуже неточно. Саме з цієї причини розробка основних принципів стехіометрії затягнулась.

## III. ЕПОХА БЕРЦЕЛІУСА

### 3.1. ВНЕСОК ЯКОБА БЕРЦЕЛІУСА. АТОМНІ МАСИ

В кінці 18 ст. хімікам Європи стала очевидна помилковість теорії флогістону.

В 1801 р. Лавуазьє видав „Елементарний курс хімії“, в якому надав систематику хімії з позицій „нової школи“, однак в хімії в той час настав період деякого застою. На певному етапі розвитку будь-якої науки настає момент, коли подальший розвиток гальмується кількістю (надлишком) накопиченого експериментального матеріалу. На цьому етапі необхідно, щоб хтось, з аналітичним складом розуму, узагальнив і привів у відповідність досліди і відкриття, зроблені іншими, заклав основи нової теорії. У 18 ст. цю задачу виконав Лавуазьє, пізніше те саме зробив Берцеліус.

**Йєнс Якоб Берцеліус (1779–1848)** народив у Швеції. В чотири роки помер батько; у вісім – мати. В 1796 р. закінчив школу. В табелі успішності написано: „...Володіє виключними здібностями, але його моральність невисока, тому перспективи на майбутнє невизначені“. Вступив на медичний факультет в упалі. Вивчати хімію почав в 1798 р.

Перша стаття Берцеліуса присвячена аналізу мінеральної води з курортного джерела, була опублікована в 1800 р. В 1802 р. закінчив університет і став позаштатним асистентом Стокгольмського медико-хірургічного інституту, а вже в 1807 р. його обирають професором хімії цього ж інституту. В 1808 р. виходить перша частина його „Підручника хімії“ і його обирають членом Шведської королівської академії наук. Тоді ж він стає співвласником фабрики, що виробляє сульфатну кислоту та оцет.

Досліджуючи разом з Хізінгером польовий шпат, Берцеліус відкрив окис церію (Клапрот першим опублікував про це відкриття), а також заснував свій власний журнал.

В ці роки Берцеліус багато друкується, більшість робіт присвячені визначенню атомних мас. Багато мандрує, зустрічається з Деві, Гей-Люссаком,

Бертолле, Ампером та ін. В 1818 р. отримує дворянство. В 1820 р. стає секретарем Шведської королівської академії наук і залишається на цій посаді до кінця життя. З 1821 р. випускає відомі „Щорічні сповіщення про успіхи фізики і хімії“. В 1832 р. обраний президентом Комітету народного здоров'я Швеції. Одружився в 56 років, в честь цієї події король надає йому титул барона.

Рисою Берцеліуса була працездатність і неймовірна енергія. Він працював систематично і планомірно. Його гіпотези формувались повільно в процесі кропіткої праці. В ті часи купити можна було лише деякі реактиви – сульфатну кислоту, деякі метали та їх окиси, соду, сірку, фосфор, буру,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , кам'яну сіль і екстракти деяких рослин. Все інше дослідники виготовляли з них самі. Апаратуру купляли за власний кошт. Помічників у Берцеліуса завжди було мало – один чи два студенти. Берцеліус отримав багато нагород, його відвідували королі, але при цьому він залишався дуже скромною людиною і ненавидів підлабузництво.

Окрім відомого підручника, він написав книжки з електрохімії, мінералогічним система, про паяльну трубку. Він вів широку переписку. Шведська академія літератури обрала Берцеліуса своїм членом в знак визнання його заслуг в розвиток шведської науково-технічної мови.

Берцеліус сформулював теорію електрохімічного дуалізму, а ще більш важливим є визначені ним атомні маси елементів.

В 1807 р. Берцеліус вирішив продовжити роботу Ріхтера. Він розумів, що знайдені Дальтоном атомні маси недостатньо точні, тому вирішує визначити їх сам якомога точніше. Для цього необхідно було встановити дві величини: число атомів в сполуці та відносну вагу кожного атома. Як стандарт Берцеліус використовував кисень, оскільки експериментальне визначення атомних мас ґрунтувалось на аналізі головним чином окисів. Кисню він надав атомну вагу 100. Деякі атомні маси він вираховував відносно водню, але за одиницю приймав два атоми водню, тому отримані їм величини в два рази менші за сучасні значення.

В роботі Берцеліусу допомогли два нові відкриття. Е.Мітчерліх виявив, що сполуки, які містять однакову кількість атомів і схожі за структурою, мають однакову форму кристалів (явище ізоморфізму), а П.Л.Дюлонг і А.Т.Пті

встановили, що атомна вага і питома теплоємність – величини, постійні для кожного металу. Того ж часу англійський лікар У.Праут виказав припущення, що всі елементи складаються з атомів водню і тому їх атомні маси кратні атомній вазі водню.

Перша таблиця атомних мас, складена Берцеліусом, була опублікована в 1814 р. Берцеліус виконав величезну кількість визначень і за десять років здійснив таку роботу, яка зараз під силу лише колективу великої, гарно оснащеної сучасним обладнанням науково-дослідної лабораторії.

А в 1860 р. на Міжнародному хімічному з'їзді в Карлсруе С.Канніццаро сповістив про розроблену їм систему атомних мас. Однак, можна з впевненістю стверджувати, основи сучасних уявлень про атомні маси, хімічні формули та аналітичні розрахунки з використанням стехіометричних співвідношень закладені Берцеліусом.

### **3.2. ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИ ЕПОХИ БЕРЦЕЛІУСА. ПЕРШІ ПІДРУЧНИКИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

В останньому томі „Підручника хімії“ Берцеліус приводить вичерпний опис хімічного обладнання, різних прийомів та методів роботи. Посудини та апаратура виготовлялась переважно з скла. Випарювання проводилось на піщаних і водяних банях, широко використовувались також масляні бані. Осади зазвичай прожарювали в платинових тиглях, оскільки фарфорові в ті часи були рідкістю. Прожарювання здійснювалось в печах різних типів. Пальним слугувало вугілля. Якщо прожарювання проводилось у полум'ї, то як горючий матеріал використовувалась рослинна олія або спирт. Операція висушування вважалась складною. Речовину висушували на водяній бані, або над сірчаною кислотою, або хлоридом кальцію в посудинах, що нагадують сучасні ексикатори. Методика фільтрування мало чим змінилась с тих часів. Для фільтрування використовувались також конічні скляні трубки, заповнені азбестом, попередньо обробленому з метою видалення домішок концентрованою соляною кислотою.

Хімічні стакани були майже такими, як і тепер, тільки тоді у них ще не було носиків. Щоб рідина, що виливається не стікала по стінці такого стакана, його край змащували жиром. При фільтруванні розчин зливали по скляній паличці.

Великий розділ в підручнику Берцеліуса відведено терезам. На терезах, що використовувались в ті часи, можна було зважити до 5 мг, хоча Берцеліус відмічає, що на терезах К.Пфаффа при навантаженні 10 г складала 1 мг. Він також першим почав систематично використовувати французьку, тобто метричну, систему ваг. Берцеліус закликав всіх вчених застосовувати міжнародну систему ваг.

Перша згадка про гумові трубки датуються приблизно 1840 р. Вірогідно, приблизно тоді ж з'явилися і склянки з притертими скляними корками.

Розважаючи про точність аналітичних визначень, Берцеліус відмічав, що похибка в 1–1,5% прийнятна, якщо здійснюється повний аналіз, однак якщо визначаються 2–3 компоненти, то похибка не повинна перевищувати 0,5%. Берцеліус розробив методику аналізу платинових металів і намагався створити схему якісного аналізу деяких металів. Його методика кількісного аналізу містить мало принципово нових положень, але вона детально відпрацьована та покращена. Наприклад, Берцеліус рекомендує брати для аналізу замість 5–10 г зразка, як пропонував Клапрот, лише 1 г речовини).

Перші книжки з хімії (15 та 16 ст.) є по суті збірниками практичних рецептів. Перші справжні підручники хімії з'явилися лише в 17 ст. Відповідно Дж.Невіллу, перший підручник – „Практична хімія“ Себастьяна Маттьйо ла Фанера – було опубліковано в 1671р. в Монпельє. Далі „Курс хімії“ Лемері. Виданий в Парижі в 1675 р., „Основи хімії“ В.Бургаве (1732 р.), „Підручник загальної хімії“ І.Жакена, виданий в 1738 р. у Відні. Першою з відомих книжок, присвячених виключно аналітичній хімії – „Повна хімічна пробірня палата“ Гетлінга, видана 1790 р. в Йєні. В ній основну увагу приділено аналізу мінералів та металів. У виданому в 1799 р. „Керівництві випробувача“ Воклена розглядається аналіз благородних металів. „Керівництво з хімічного аналізу мінеральних речовин“ Лампадіуса (1801 р.) присвячено аналізу мінералів. Саме в цій книзі надано детальний перелік

апаратури, методів аналізу та реагентів, а також наведено найперший запис стандартних методів, які використовуються для перевірки чистоти реактивів кваліфікації „чистий для аналізу“ (в сучасній термінології). Розробляючи методики дослідження солей, Лампадіус намагався ідентифікувати солі, а не їх катіони або аніони.

Перший дійсно повний підручник був написаний К.Пфаффом, Його „Керівництво з аналітичної хімії для хіміків, державних лікарів, аптекарів, сільських хазяїв та рудознавців“ вийшло в 1821 р. в Алтоні. Автор в книзі обговорює реагенти, що застосовуються в аналітичній практиці, описуючи способи їх приготування, їх склад, їх атомні маси за Берцеліусом, а також з якою метою ці реагенти використовуються. В деяких випадках він вказує чутливість визначення, яку трактує як кількість речовини, необхідної для одержання помітного ефекту при дії реагента.

Пфафф наводить нові реагенти – сірководень, сульфід амонію, йод, хлорну воду, хлорид олова, хлорид платини, нітрат ртуті(I). У розділі, присвяченому аналізу води, автор вказує, що метод випарювання – екстракція значно гірший нового метода, запропонованого Дж.Мюрреєм, який рекомендує визначати головні компоненти, додаючи різноманітні реагенти без попереднього розділення випарюванням. Наведені методи дослідження металів прийнятні і сьогодні. Описані ознаки, що вирізняють кожен метал, вказано питому вагу металів, температуру плавлення. Перераховано, в які реакції вступає метал в розчині, описані методики кількісного визначення, способи виділення та прийоми аналізу руд. Останні глави присвячені аналізу газів та органічних речовин.

Після підручника Пфаффа стало правилом публікувати книги, що містили повний і критичний огляд існуючих методів аналітичної хімії. До першої світової війни німецькі вчені були лідерами в цій галузі. Відомі аналітичні підручники Г.Розе, К.Р.Фрезеніуса, Ф.Мора і Бекурта.

#### **IV. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ.**

#### 4.1. ВВЕДЕННЯ В СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ ІОНІВ,

Всі основні реакції якісного аналізу, за виключенням реакцій, де застосовуються органічні реагенти, були розроблені до 1800 р., частково спеціально для аналізу води. Аналіз мінералів починався з попередніх випробувань з використанням паяльної трубки, після цього робили кількісний аналіз. Часто про вміст того чи іншого елемента судили по формі кристалів. Перевірку на присутність інших елементів проводили тільки в тому випадку, якщо результати аналізу не давали суму 100%. Аномальна поведінка зразка в процесі аналізу дозволяло зробити припущення, що в ньому міститься новий невідомий елемент. Так були відкриті хром, берилій, тантал.

В ті часи вчені щиро застосовували методи сплавлення. Маргграф застосовував як плавець карбонати лужних металів, Клапрот – їдкі луги, Берцеліус – плавикову кислоту. Сплавлення з бісульфатом калію першим провів Генріх Розе.

Сірководень, як реагент застосовувався рідко. Р.Бойль використовував його для виявлення олова та свинцю у воді. Бергман писав, що цей газ утворює осадки з багатьма металами, але ця властивість застосовувалась для визначення тільки самого сірководню. Деякі вчені рекомендували використовувати його для визначення свинцю у вині. Перший прилад для одержання сірководню був сконструйований англійським вченим Гриффіном, пізніше він був вдосконалений голландцем П.Й.Кіппом (1808–1864) – власником фірми, що виробляла апаратуру для наукових досліджень. Перший апарат Кіппа було виготовлено в 1864 р. Хоча ще Фуркруза встановив, що сірководень містить водень і сірку, він зайняв помітне місце в аналітичній хімії тільки завдяки Ж.Л.Гей-Люссаку. Вчений помітив, що ефективність цього реагенту залежить від кислотності середовища: одні метали осаджуються з сильно кислих розчинів, інші – з слабо кислих. Він також виявив, що сірководень відновлює деякі метали, а в процесі відновлення виділяється сірка. Ж.Л.Гей-Люссак встановив ще один цікавий факт: метали, що не утворюють

осаду з сірководнем в сильно кислому середовищі можна осадити додаючи в розчин карбонат калію. Так вперше з'явилося сповіщення про принцип буферної дії.

Хіміки детально вивчали реакції всіх відкритих нових елементів, але в як реанти їх не використовували. Виключення склали лише бром і йод. Йод був відкритий Бернардом Куртуа (1777–1838), а якщо більш точно, то його котом. Властивості йоду, його сполук і реакції в які він ступає описані Ж.Л.Гей-Люссаком. Реакцію йоду з крохмалем вперше вивчив Ф.Штроемер в 1815 р. Спочатку її застосовували для виявлення йоду та крохмалю, і лише через 25 років вона стала відігравати важливу роль в йодометричному аналізі. Бром був відкритий в 1826 р. А.Ж.Баларом.

В 1836 р. Дж.Марш опублікував методику виявлення миш'яку відновленням в сірчано кислому середовищі цинком до арсину. Однак таку реакцію дає і сурма. Марш знайшов реакцію, яка б дозволила розділити ці два елемента: миш'як окиснював при нагріванні до миш'яковистої кислоти, а далі обробляв нітратом срібла – з'являвся жовтий осад. Сурма такої реакції не давала.

Молібдат амонію – один з реантив класичного неорганічного аналізу, був відкритий доволі пізно в 1848 р. Сванберг рекомендував його як дуже чутливий реанти на фосфор.

До цього часу всі реанти, які застосовувались для якісного аналізу були вже відомі, і необхідно було лише привести аналітичні реакції до певної системи, щоб потім скласти схему аналізу. Вперше в цьому напрямку реальний крок був зробленим Генхіром Розе (1795–1864) (в 1823 р. обраний професором хімії Берлінського університету), в його „Керівництві з аналітичної хімії“, опублікованому в Берліні в 1829 р., він застосував новий підхід: окремі глави підручника присвячені індивідуальним елементам та підсумовані всі відомі їх реакції. Такий принцип використовується і в наш час.

Розе першим описав реакції індивідуальних елементів та дав загальну схему систематичного аналізу. Ця схема була розроблена, вірогідно самим Розе. Карл

Ремигнус Фрезеніус (1818–1897) намагався виправити деякі недоліки підручника Розе в „Керівництві з якісного хімічного аналізу“ (1841 р.). Він запропонував схему аналізу катіонів, вибрав найбільш важливі елементи, які розділив на групи, виходячи з їх реакцій. Книга Фрезеніуса відноситься до найбільш вдалих з усіх коли-небудь написаних книжок з аналітичної хімії. В 1847 р. він створив лабораторію, а також видавав свій власний журнал. Лабораторія, яка стала інститутом, існує донині.

Фрезеніус розділив метали на шість груп:

I – калій, натрій, амоній;

II – барій, стронцій, кальцій, магній;

III – алюміній, хром;

IV – цинк, марганець, нікель, кобальт, залізо(II, III);

V – срібло, ртуть(I, II);, свинець, вісмут, мідь, кадмій;

VI – золото, платина, сурма, олово(II, IV), миш'як(III, V).

Фрезеніус застосовував набагато менше реагентів, ніж його попередники, але вибирав їх більш ретельно, більшість з них ми використовуємо і сьогодні.

Фрезеніус вважав, що студенти повинні виконати не менше ніж сто практичних дослідів з якісного аналізу, лише тільки так вони зможуть отримати достатні знання з цього предмету.

В 1862 р. Фрезеніус заснував „Журнал аналітичної хімії“ – перший журнал, присвячений виключно аналітичній хімії, який видається донині. Це був перший журнал взагалі присвячений окремій галузі хімії. З 1875 р. в Лондоні став видаватися журнал „Аналітик“.

До цього часу розробка якісного аналізу практично була вже закінчена. Радикальна зміна в методиці аналізу відбулася тільки лише після появи мікроаналізу.

Далі слідує етап, коли в аналітичній хімії почали застосовувати органічні реагенти. Перш за все треба згадати диметилглюксим, який в 1905 р. запропонував Лев Олександрович Чугаєв (1873–1922) як реагент на нікель. Звичайно, першим органічним реактивом можна назвати екстракт дубильних горішків, які рекомендував Пліній для ідентифікації заліза. Першим специфічним реагентом можна вважати реактив Грісса–Ілошвая, що є сумішшю  $\alpha$ -нафтиламіну та сульфанілової кислоти, яка дає червоне забарвлення з нітрит-іонами. Ця реакція була запропонована в 1879 р. Петером Гріссом (1829–1888) для ідентифікації солей азотистої кислоти в присутності сірчаної кислоти. В 1858 р. він розробив основи реакції діазотування.

Дифеніламін, як органічний реагент став відомий раніше  $\alpha$ -нафтиламіну і сульфанілової кислоти. Його також застосовують для виявлення нітритів. Поява синього забарвлення в присутності сірчаної кислоти вперше було відмічене А.В.Гофманом. Ця реакція, однак не є специфічною, таке ж забарвлення з'являється при дії інших окисників. Незважаючи на величезну кількість органічних реагентів для якісного аналізу, яка існує зараз, специфічних реагентів досить мало. Один з найвідоміших специфічних реагентів – крохмаль.

## **РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРИ**

1. Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1984. – 304 с.
2. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии – М.: Химия. – 1977. – 240 с.
3. Фигуровский Н.А. История химии. – М.: Просвещение. – 1979. – 311 с.
4. Манолов К. Великие химики. В 2-х томах. – М.: Мир. – 1985. – 465 с.

## З М І С Т

	Вступ	3
I	АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ДО 18 ст.	4
1.1.	НАУКА ДАВНИНИ. ВИТОКИ ХІМІЇ.	4
1.2.	АЛХІМІЯ. АНАЛІТИЧНІ ЗНАННЯ. ПОЧАТОК АНАЛІЗУ. ВНЕСОК РОБЕРТА БОЙЛЯ.	5
II	ВІСІМНАДЦЯТЕ СТОЛІТТЯ	9
2.1.	ТЕОРІЯ ФЛОГІСТОНА. ПАЯЛЬНА ТРУБКА. ГАЗОВИЙ АНАЛІЗ.	9
2.2.	АНАЛІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ. РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНАХ. ВНЕСОК ТОРНБЕРНА БЕРГМАНА ТА АНТУАНА ЛОРАНА ЛАВУАЗЬЄ. СТЕХІОМЕТРІЯ.	11
III	ЕПОХА БЕРЦЕЛІУСА	18

3.1.	ВНЕСОК ЯКОБА БЕРЦЕЛІУСА. АТОМНІ МАСИ.	18
3.2.	ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИ ЕПОХИ БЕРЦЕЛІУСА. ПЕРШІ ПІДРУЧНИКИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ	20
IV	ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	23
	ВВЕДЕННЯ В СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ ІОНІВ.	23
	РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	27

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

## **ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

Навчальний посібник з курсу  
„Історія хімії“

**(для студентів хімічного факультету )**

**Упорядник:**

кандидат хімічних наук **ВЕРБА Валентина Вікторівна**