

Η ιστορία της Κλασικής Αναλυτικής Χημείας

Ιστορική αναδρομή και η θέση της Αναλυτικής Χημείας.

Για να κατανοήσουμε τη σημασία της Αναλυτικής Χημείας στη σύγχρονη κοινωνία, θα πρέπει να ανατρέξουμε συνοπτικά στην ιστορία.

Σύμφωνα με μια θεωρία, το σύμπαν δημιουργήθηκε 15 δισεκατομμύρια χρόνια, όταν έγινε το "Big-Bang". Ακόμα και σήμερα το σύμπαν διαστέλλεται, συγκροτούμενο από αστέρια, κοσμική σκόνη και διάφορα αέρια. Η σύσταση των υλικών αυτών έχει ως βάση τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, αρχής γενομένης από το υδρογόνο. Η γη αποτελεί μέρος του ηλιακού πλανητικού συστήματος, που είναι ένας γαλαξίας του σύμπαντος. Ο άνθρωπος εμφανίστηκε στη γη πριν τέσσερα περίπου εκατομμύρια χρόνια. Κατάφερε να επιβιώσει αναπτύσσοντας πολιτισμό και επιστήμες σε διάφορες περιοχές. Ανάμεσα σ' αυτές είναι και η Χημεία που κατέχει κεντρική θέση ως επιστήμη της ύλης. Η Αναλυτική Χημεία αποτελεί βασικό κλάδο της σύγχρονης αντίληψης περί Χημείας. Η Αναλυτική Χημεία, σύμφωνα με τους ιστορικούς της Χημείας, προηγείται των άλλων κλάδων της σύγχρονης Χημείας, αφού η ανάλυση αποτελεί την απαρχή της μελέτης μιας ουσίας. Είναι προφανές ότι μια ουσία θα πρέπει πρώτα να αναλύεται και μετά να χρησιμοποιείται. Γι' αυτό με τη βιομηχανική ανάπτυξη, ο κλάδος της Αναλυτικής Χημείας επεβλήθη για τον ποιοτικό έλεγχο των παραγόμενων προϊόντων.

Η εξέλιξη της Αναλυτικής Χημείας.

Η εξέλιξη της Αναλυτικής

Χημείας, μπορεί να υποδιαιρεθεί στις παρακάτω περιόδους:

Αναλυτική χημεία στην αρχαιότητα.

Η ιστορία της Χημείας, ξεκινά από τους Έλληνες φιλοσόφους ή ακόμα παλαιότερα, από τους Αιγυπτίους, Βαβυλώνιους και Σουμέριους. Η περίοδος αυτή της αρχαιότητας, καθώς και οι επόμενες, που φτάνουν μέχρι τα τέλη του 17ου αιώνα, χαρακτηρίζουν την προεπιστημονική χημεία.

Ο Λεύκιππος και ο μαθητής του Δημόκριτος, έδωσαν το σωματιδιακό μοντέλο των ατμήτων (ατόμων, όπως επεγράφησε να ονομάζονται αργότερα), το οποίο έμελλε να αποτελέσει «το πιο πρόωρο παιδί στην ιστορία των επιστημονικών ιδεών» ή «το πρώτο επιστημονικό πρότυπο». Τα άτομα του Δημόκριτου είναι χωρίς δομή, είναι συμπαγή, βρίσκονται σε αέναη κίνηση μέσα στο κενό, συγκρούονται, ενώνονται ή διαχωρίζονται. Επίσης, έχουν σχήμα, το οποίο διευκολύνει την ένωσή τους, ώστε να προκύπτουν συνηθισμένα σώματα. Η ένωση των στοιχειωδών σωματιδίων, σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Δημόκριτου, αποτελεί συνέπεια μιας εσωτερικής αναγκαιότητας. Αυτό που λέμε σήμερα τάση του χημικού συστήματος για ελάχιστη ενέργεια και για αύξηση της εντροπίας του.

Ο Εμπεδοκλής (494-434 π.Χ.) θεώρησε ότι το σύμπαν συγκροτείται από τέσσερα πρωταρχικά στοιχεία (ριζώματα): ύδωρ, αήρ, πυρ και γη. Τα στοιχεία αυτά θεωρούσε πάντοτε σταθερά και αναλλοίωτα. Από την ανάμιξη αυτών, προέρχεται η γένεση και η φθορά των όντων. Η έλξη



Δημόκριτος (460-370 π.Χ.): «*ἀλήθές δέ...ὑπάρχειν τὸ ἀτόμους εἶναι καὶ κενόν...*».



Πλάτων (428-347 π.Χ.). Ο Πλάτωνας αναζήτησε τα αμετάβλητα και άφθαρτα στοιχεία στον κόσμο των ιδεών, στον οποίον η πρόσβαση γίνεται μέσα από διαλεκτική σκέψη.



Αριστοτέλης (384-322 π.Χ.). Τα στοιχεία μπορούν να συνδυαστούν και να αποδώσουν υλικά με σταθερή σύσταση. Αν τα υλικά αυτά περιέχουν σε μεγάλη αναλογία το στοιχείο γη, που έχει τις ιδιότητες του ξηρού και του ψυχρού, έχουν τη φυσιολογική τους θέση στη γη, ενώ αντίθετα, αν περιέχουν σε μεγάλη αναλογία αέρα, η θέση είναι ο ουρανός.

W. Heisenberg: «...όσοι σκέφτονται κατά διαφορετικό τρόπο και επιθυμούν να βρουν την πηγή των γνώσεων στον κλάδο τους, είτε αυτός είναι τεχνολογία, είτε ιατρική, πρέπει αργά ή γρήγορα να καταφύγουν στην αρχαία Ελλάδα. Σίγουρα θα ωφεληθούν...»

E. Schrodinger: «...ο λόγος που η φιλοσοφία των αρχαίων Ελλήνων μας ελκεί σήμερα τόσο έντονα είναι επειδή πουθενά στον κόσμο, ούτε πριν ούτε μετά από αυτούς, δεν συγκροτήθηκε, ένα τόσο προοδευμένο, καλά διαρθρωμένο οικοδόμημα γνώσεων και σκέψης...»

του
Στ. Λιοδάκη,
Επίκ. Καθηγητής
Τμ. Χημικών
Μηχανικών ΕΜΠ



Μεταλλουργικός κλίβανος στην αρχαιότητα.

- Η πρώτη αναφορά σε θέματα χημικής ανάλυσης με κυπέλλωση, δίνεται σε μήνυμα του βασιλιά της Βαβυλωνίας προς IV Φαραώ της Αιγύπτου (1375-1350 π.Χ.): «Ο χρυσός που μου έστειλες είναι χαμηλής καθαρότητας, καθώς έχασε σημαντικό βάρος κατά την πύρωση του».



Προσδιορισμός περιεκτικότητας δείγματος σε χρυσό τον 15ο αιώνα, με τη μέθοδο της «χάραξης» (scratch test). Στη μέθοδο χάραξης για τον έλεγχο καθαρότητας του Au, αναφέρεται πρώτος ο **Θεόφραστος** (372-287 π. Χ).

μεταξύ των στοιχείων, η φιλία, οδηγεί στις ενώσεις, ενώ το νείκος, η φιλονικία, προκαλεί τη διάσπαση. Η θεωρία του Εμπεδοκλή εμβαθύνει ακόμα περισσότερο, με την αναφορά: «τα στοιχεία ενώνονται για να σχηματίσουν κάποια χημική ένωση όχι τυχαία, αλλά με ορισμένη αναλογία». Το τελευταίο αποτελεί μια πρόμη αντίληψη του νόμου των σταθερών αναλογιών που διατύπωσε ο Dalton το 1800.

Ο Πλάτων δεχόταν ότι τα τέσσερα στοιχεία του Εμπεδοκλή, αποτελούνται από απειροελάχιστα σωματίδια, τα οποία ονόμασε μόρια και όχι άτομα, όπως ο Δημόκριτος. Έτσι, από την εποχή εκείνη, δημιουργήθηκε μια σύγχυση μεταξύ των εννοιών άτομο και μόριο, που κράτησε τουλάχιστον μέχρι το 1860.

Ο Αριστοτέλης, μαθητής του Πλάτωνα, πρόσθεσε στα τέσσερα στοιχεία του Εμπεδοκλή (γη, νερό, αέρας, φωτιά) και ένα πέμπτο στοιχείο, τον αιθέρα, στον οποίο έδωσε περισσότερο πνευματικό χαρακτήρα, πετυχαίνοντας έτσι να ερμηνεύσει ακόμα περισσότερα φαινόμενα. Έτσι, το σύμπαν του Αριστοτέλη είναι πλήρες, δεν υπάρχει κενό σ' αυτό. Η φύση αποστρέφεται το κενό και σπεύδει να το γεμίσει όταν χρειάζεται. Ενώ το μεταξύ στην Ανατολή, οι κινέζοι φιλόσοφοι, είχαν αναπτύξει την αντίληψη ότι, οι πέντε βασικές ουσίες που συγκροτούν τον κόσμο είναι: η γη, το νερό, η φωτιά, το ξύλο και το μέταλλο.

Στην αρχαιότητα, από πλευράς τεχνολογίας, ήταν γνωστή η παραγωγή υφασμάτων, η επεξεργασία δερμάτων καθώς και η παρασκευή σαπουνιού, γαλιού, αρωμάτων και κραμάτων από ορυκτά.

Επιπλέον, ήταν γνωστά επτά μέταλλα: Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Fe, Hg. Από τα οξεία, ήταν γνωστό μόνο το οξικό οξύ, ενώ από τις βάσεις, το οξειδίο του ααβεστίου και τα υδροξείδια

των αλκαλίων. Επίσης, η απόσταξη, η κρυστάλλωση, η εξάχνωση και η διήθηση, ήταν από τότε γνωστά.

Σημείο εκκίνησης για την Αναλυτική Χημεία, αποτέλεσε ο έλεγχος της καθαρότητας του χρυσού και του αργύρου. Η πρώτη Αναλυτική μέθοδος που αναπτύχθηκε για τον σκοπό αυτό, ήταν η **κυπέλλωση**. Η κυπέλλωση βρρίσκει εφαρμογή ακόμα και σήμερα στην metallurgy, για τον καθαρισμό του Ag. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το δείγμα τίθεται σε ειδικά δοχεία σχήματος κυπέλλου, με πορώδη πυρίμαχα τοιχώματα. Κατά την πύρωση, οι προσμίξεις (π.χ. Pb) μετατρέπονται σε οξειδία (π.χ. PbO), τα οποία επιπλέουν του τήγματος και αποχύνονται, ενώ τα τελευταία τους υπολείμματα απορροφά το πορώδες υλικό του δοχείου.

Μια άλλη μέθοδος που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό της καθαρότητας του Au, είναι η **μέθοδος της χάραξης** (scratch test) με λυδία λίθο (ιάσπης). Το δείγμα σφράσσεται σ' αυτή τη σκληρή μαύρη πυριτική πέτρα, αφήνοντας έτσι, μια κίτρινη «γραμμή» χρυσού, λόγω της μαλακότητας του χρυσού. Το πάχος και το χρώμα αυτής της γραμμής, συγκρινόταν με γνωστές περιεκτικότητας δείγματα χρυσού.

Χαρακτηριστικό επίσης παράδειγμα χημικής ανάλυσης, είναι ο έλεγχος της καθαρότητας του κασιτέρου, που ακολουθούσαν οι ιερείς των Αιγυπτίων. Η μέθοδος αυτή βασιζόταν στο διαφορετικό σημείο τήξεως του καθαρού κασιτέρου, σε σχέση με αυτό του ευτηκτικού κράματος που δίνει με τον μόλυβδο (με τον οποίο νοθευόταν). Το δείγμα θερμαινόταν μέχρι το σημείο τήξεως και το τήγμα έλεφετε από ορισμένο ύψος σε πάτυρο. Αν ο πάτυρος καγόταν, τότε ο κασιτέρος ήταν καθαρός, ενώ αν δεν καγόταν, ήταν νοθευμένος (χαμηλό σ.τ.).

Να παρατηρήσουμε ότι, οι μέθοδοι ανάλυσης που αναπτύχθηκαν την εποχή αυτή, ήσαν της ξηράς οδού, καθώς δεν είχαν ακόμα ανακαλυφθεί τα ανόργανα οξέα (υγροχημικές μέθοδοι ανάλυσης).

Αναλυτική Χημεία τον Μεσαίωνα.

Τον μεσαίωνα (από τις αρχές του 5ου μέχρι τα μέσα του 14ου αιώνα), αναπτύχθηκε η **Αλχημεία**, η οποία αποτέλεσε συνδυασμό της προδρομικής επιστήμης της Χημείας και της Φιλοσοφίας. Ειδικότερα, μετά την επικράτηση του χριστιανισμού, η φιλοσοφία των αρχαίων Ελλήνων και περισσότερο το έργο του Αριστοτέλη, χρησιμοποιήθηκε για να υποστηρίξει τη χριστιανική διδασκαλία. Για παράδειγμα, το 1277 ο Πάπας Ιωάννης ο 21ος, εξέδωσε εγκύκλιο, όπου καταγράφονταν 219 προτάσεις, των οποίων η υπεράσπιση συνεπαγόταν τον αφορισμό, επιβάλλοντας έτσι όρια στην διδασκαλία για την αναζήτηση της γνώσης. Ωστόσο, ο W. Ockhman (1280-1349), υποστήριξε τη δυνατότητα αναζήτησης των 219 απαγορευμένων προτάσεων, προβάλλοντας την αντίληψη ότι, κάθε γνώση κερδίζεται με την εμπειρία. Το «ξυράφι του Ockhman» αναφέρεται στην προσπάθειά του για οικονομία των στοιχείων, τα οποία συνθέτουν τις εξηγήσεις των φαινομένων. Την απήχηση του «ξυραφιού του Ockhman», την βρίσκουμε στη σύγχρονη επιστήμη, στην οποία η απλότητα και η «οικονομία» των επιστημονικών θεωριών, συνεχίζει να είναι επιθυμητό χαρακτηριστικό.

Η κεντρική προσπάθεια των αλχημιστών, ήταν η μεταστοιχείωση κοινών μετάλλων σε χρυσό, με τη «φιλοσοφική λίθο» (στερεή ουσία που θα επέτρεπε την παραπάνω μεταστοιχείωση). Παράλληλα και κυρίως στην ανατολή, γίνεται προσπάθεια για την ανακάλυ-

ψη ενός ελιξιρίου μακροβιότητας. Αιτία γι' αυτό, ήταν η έντονη πίεση που ασκούσαν οι αυτοκράτορες εκείνης της εποχής στους «χημικούς», ώστε να επιτύχουν μακροβιότητα.

Σύμφωνα με αλχημικά χειρόγραφα, οι αλχημιστές με τη φιλοσοφική λίθο, παρασκεύαζαν την ερυθρή λίθο (τριχλωριούχο χρυσό), με την βοήθεια της οποίας πίστευαν να μετατρέψουν τα ευτελή μέταλλα, π.χ. κασσίτερο, σε χρυσό. Σύμφωνα με τις σημερινές αντιλήψεις, ο κασσίτερος ανάγει τα ιόντα χρυσού, οπότε σχηματίζεται κράμα χρυσού-κασσιτέρου, που οι αλχημιστές εκλάμβαναν ως χρυσό. Επίσης, οι ενώσεις χρυσού παρουσιάζουν κάποιες θεραπευτικές ιδιότητες, γι' αυτό χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ελιξιρίων ζωής και των φαρμάκων για κάθε ασθένεια. Βέβαια, την φιλοσοφική λίθο και την ερυθρή λίθο, την ήξεραν μόνο οι «εκλεκτοί» αλχημιστές, ενώ οι αρχαίοι αλχημιστές, οι λεγόμενοι φυσητές, ξόδεψαν περιουσίες για να τις παρασκευάσουν.

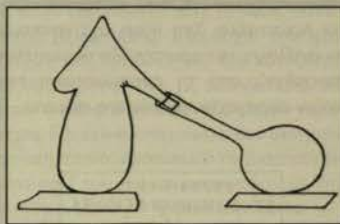
Η Αλχημεία δεν ξεπετάχτηκε σαν πίδακας από κάποιο μέρος της γης, αλλά ολόκληρη η γη ήταν το θερμοκήπιο, μέσα στο οποίο γεννήθηκε και μεγάλωσε. Την βρίσκουμε στην αρχαία Ελλάδα, την Βαβυλωνία, στους Αιγυπτίους, στους Ίνκας, στους Μάγια κλπ.

Ο δέκατος τρίτος και δέκατος τέταρτος αιώνας, θεωρούνται η χρυσή εποχή της Αλχημείας. Μετά τον δέκατο τέταρτο αιώνα, η Αλχημεία περιήλθε σε παρακμή, λόγω των αλληπάλληλων αποτυχιών παρασκευής της φιλοσοφικής λίθου. Την εποχή αυτή η Αλχημεία ταυτίζεται με την απάτη, την ονόμασαν μάλιστα και μαύρη τέχνη και πολλές φορές απειλήθηκε με αφορισμό.

Η Αλχημεία έμεινε ενεργή για περισσότερα από χίλια χρόνια, παρ' όλο που ποτέ δεν

• «...Όλοι όσοι βελτιώνουν τη φύση μπορούν να ονομάζονται αλχημιστές: ο αρτοποιός που προσδίδει στο σπόρο την τελειότητα του ψωμιού, ο αμπελοργός που δημιουργεί από το σταφύλι κρασί, ο μεταλλουργός που μεταμορφώνει τα ορυκτά σε ζιφ. Περισσότερο από οποιονδήποτε, ο αλχημιστής είναι ο γιατρός που είναι ικανός να θεραπεύει το σώμα, αλλά και το σώμα που χωνεύει και μεταμορφώνει την τροφή σε ανθρώπινο σώμα....»

Παράκελσος - αλχημιστής-μάγος του 16ου αιώνα



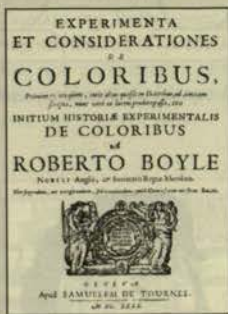
Μια από τις πρώτες διατάξεις απόσταξης.



Οι αλχημιστές διατήρησαν σχεδόν όλες τις θεωρητικές γνώσεις των αρχαίων Ελλήνων φιλοσόφων. Το φίδι που τρώει την ουρά του, αποτέλεσε το έμβλημά τους και συμβολίζει την ανακύκλωση της ύλης. Το «εν το παν» των αρχαίων Ελλήνων, σημαίνει ότι, όλα προέρχονται από κάποια πρωταρχική ουσία και πως τα πάντα στην φύση αλληλοεπηρεάζονται.



Robert Boyle (1627-1691). Άγγλος φυσικο-χημικός, το 14ο παιδί μια αριστοκρατικής οικογένειας. Είναι γνωστός από τα πρωτοποριακά του πειράματα, σχετικά με τις ιδιότητες των αερίων, καρπός των οποίων ήταν ο ομώνυμος νόμος. Ίδρυτικό μέλος της Βασιλικής Εταιρείας του Λονδίνου (Royal Society), στην οποία αργότερα έγινε πρόεδρος. Στο έργο του «ο σκεπτικιστής χημείας», προσβάλλει τη θεωρία των τεσσάρων στοιχείων (γη, φως, φωτιά και νερό) του Αριστοτέλη. Στη θέση της, ανέπτυξε την αντίληψη των πρωτογενών σωματιδίων (στοιχείων), από τη συσσωμάτωση των οποίων παράγονται τα διάφορα σώματα.



Το εξώφυλλο του βιβλίου του Robert Boyle: «Πειράματα και σκέψεις για ποιοτικούς προσδιορισμούς με χρώματα».



G. E. Stahl (1660-1734). Γερμανός γιατρός υπέρμαχος της φλογιστικής θεωρίας. Πάντοτε εκδήλωνε τη σταθερή του πίστη, στην ουσιαστική ενότητα της ιατρικής με τη χημεία, θεωρώντας τις φυσιολογικές λειτουργίες, ως χημικές μεταβολές.

κατόρθωσε να πετύχει τους στόχους που οριοθέτησε. Ωστόσο, η πρόοδος της Χημείας την περίοδο αυτή, δεν είναι καθόλου αμελητέα, αφού σ' αυτήν οφείλεται σημαντικό μέρος της ανάπτυξης της τεχνολογίας της εργαστηριακής χημείας, που απέδωσε όργανα (αποστακτικές, καυστήρες, ζυγούς) και τεχνικές ανάλυσης ορυκτών, ενώ στην ιατρική, απέδωσε ουσίες (ενώσεις αρσενικού, σιδήρου και αργύρου), οι οποίες από την πρακτική τους εφαρμογή, είχαν κριθεί ως θεραπευτικές.

Όσον αφορά την Αναλυτική Χημεία, τον 14ο αιώνα, η μέθοδος της κυπέλλωσης βρήκε τεράστια εφαρμογή, ενώ η τεχνική «χάραξης» για τον καθορισμό της καθαρότητας του Au, βελτιώθηκε αισθητά τον 15ο αιώνα. Επίσης, οι υγροχημικές μέθοδοι ανάλυσης, με τη χρήση ανόργανων οξέων, εισάγονται στα τέλη του 11ου αιώνα. Τέλος, η χρήση του ζυγού ήταν ευρύτατα γνωστή. Χαρακτηριστική είναι η αναφορά του Albiruri, Άραβα αλχημιστή που έζησε μεταξύ 973-1048, ο οποίος προσδιόρισε με εξαιρετική ακρίβεια την πυκνότητα διαφόρων ουσιών π.χ. του θαλασσινού νερού, του νερού βροχής, του κρασιού, διαφόρων μετάλλων (Zn, Cu, Pb, Au, Hg, Fe) κλπ.

Αναλυτική Χημεία την περίοδο Ιατροχημείας.

Την περίοδο αυτή, που καλύπτει κυρίως τον 16ο αιώνα, το κέντρο του ενδιαφέροντος των χημικών, στρέφεται στην παρασκευή των φαρμάκων. Εδώ, οι δρόμοι της Χημείας και της Ιατρικής, γίνονται παράλληλοι. Την εποχή αυτή εξελίχθηκε η τυπογραφία, οπότε αρχίζει η μαζική παραγωγή των βιβλίων και η διάδοσή της γνώσης γίνεται ευκολότερη.

Η περίοδος αυτή, λάμπει με την παρουσία του Boyle, ο

οποίος θεωρείται από πολλούς, ο θεμελιωτής της Αναλυτικής Χημείας. Ο Boyle, πρώτος χρησιμοποίησε τον όρο χημική ανάλυση, αναφερόμενος στην ταυτοποίηση διαφόρων ουσιών με χημικές αντιδράσεις. Μεταξύ άλλων, προσδιόρισε το όριο ανίχνευσης των Cl⁻ με χρήση διαλύματος AgNO₃ και χρησιμοποίησε τους δείκτες για την ταυτοποίηση των οξέων και βάσεων.

Επίσης, εφηύρε την δοκιμασία της φλόγας, για την ταυτοποίηση μιας ουσίας, με βάση το χρωματισμό που παίρνει η φλόγα (πυροχημική ανίχνευση).

Περίοδος φλογιστικής θεωρίας.

Η αποκαλούμενη φλογιστική περίοδος, αρχίζει τα τέλη του 16ου αιώνα και διαρκεί περίπου 100 χρόνια. Σύμφωνα με τη φλογιστική θεωρία, κάθε καύσιμη ύλη περιέχει ένα υποθετικό ρευστό, το φλογιστό. Το φλογιστό αρχικά προτάθηκε από τον Harelius το 1606 και το χρησιμοποίησε συστηματικά ο Stahl, προκειμένου να ερμηνεύσει την καύση και την οξείδωση των μετάλλων. Όσο περισσότερο φλογιστό περιέχει μια ουσία, τόσο πιο εύφλεκτη είναι.

Όταν μια ουσία καίγεται, ελευθερώνεται το φλογιστό. Επίσης, το ίδιο συμβαίνει κατά την οξείδωση ενός μετάλλου, δηλαδή:

μέταλλο-φλογιστό → οξειδίο μετάλλου

Κατά την αναγωγή των οξειδίων των μετάλλων ισχύει:

Οξειδίο μετάλλου + φλογιστό → μέταλλο

Η θεωρία του φλογιστού, ήταν η πρώτη συστηματική προσπάθεια για την ερμηνεία των χημικών φαινομένων. Η θεωρία αυτή, κυρίως λόγω της απλότητάς της, καθιερώθηκε από το 1740 και είχε καθολική

αποδοχή, παρά τις αδυναμίες που παρουσίαζε.

Χαρακτηριστικά αναφέρουμε, την αντίφαση που από πολύ νωρίς επισημάνθηκε, ότι δηλαδή, όταν ένα μέταλλο οξειδώνεται, το βάρος του αυξάνεται, ενώ με βάση τη θεωρία του φλογιστού, θα έπρεπε να ελαττώνεται. Βέβαια, την εποχή εκείνη, το κέντρο του ενδιαφέροντος ήταν η ποιοτική και όχι η ποσοτική ανάλυση, γι' αυτό και η φλογιστική θεωρία άντεξε έναν ολόκληρο αιώνα. Το τελειωτικό χτύπημα όμως αυτής της θεωρίας, φαίνεται να έδωσε η χημική ανάλυση, καθώς ουδέποτε έγινε δυνατή η ανίχνευση του φλογιστή.

Το φλογιστό στη σύγχρονη Χημεία, μπορεί να αντιστοιχηθεί με το οξυγόνο. Γι' αυτό αργότερα τα πειράματα του Lavoisier για την διερεύνηση του ρόλου του οξυγόνου στις καύσεις, έδωσαν το τέλος στη φλογιστική θεώρηση.

Την περίοδο αυτή, εισάγονται τα επιστημονικά περιοδικά (Journals), όπου οι ερευνητές δημοσιεύουν τις εργασίες τους και η επιστημονική γνώση εύκολα μεταδίδεται από άκρη σε άκρη ανά την Υφήλιο. Την εποχή αυτή (17ο αιώνα), ιδρύονται και οι πρώτες πανεπιστημιακές σχολές Χημείας, η μια στο πανεπιστήμιο του Marburg της Γερμανίας και η άλλη στο πανεπιστήμιο των Παρισιών.

Η φλογιστική περίοδος όμως, σηματοδότησε τη γένεση της πνευματικής Χημείας, της Χημείας δηλαδή των αερίων. Στον τομέα αυτό διέπρεψαν μεγάλοι χημικοί, όπως ο Cavendish, ο Priestley και ο Sheele, οι οποίοι ανακάλυψαν και μελέτησαν πολλά αέρια.

Ο Άγγλος χημικός Cavendish, ανακάλυψε το H_2 και κάποια οξειδία του αζώτου. Επινόησε μέθοδο για τον προσδιορισμό της πυκνότητας διαφόρων αερίων π.χ. του CO_2 και του H_2 με βάση την οποία διαφοροποιούσε τα αέρια. Το μεγάλο, όμως, επίτευγμα του

Cavendish, ήταν η διάσπαση του νερού. Ανακάλυψε ότι το H_2O είναι ένωση του H_2 και O_2 και όχι στοιχείο, όπως πίστευαν τις τελευταίες δύο χιλιετίες.

Ο Άγγλος ιερέας Priestley, ανακάλυψε και μελέτησε τις ιδιότητες πολλών αερίων: N_2 , O_2 , NH_3 , CO , CO_2 , HCl , NO , NO_2 , SO_2 , SiF_4 , χωρίς να διερευνήσει σε βάθος τα στοιχεία που προέκυψαν, γράφοντας μάλιστα ότι «τα δεδομένα αυτά μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για μεγάλες ανακαλύψεις».

Ο Sheele διαπίστωσε ότι ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελείται από δύο αέρια, το ένα από αυτά, συντηρεί την καύση (O_2) και το άλλο την παρεμποδίζει (N_2). Επίσης, ανακάλυψε το Cl_2 και πολλά οργανικά οξέα, όπως το HCN . Για το τελευταίο μάλιστα, δίνει λεπτομερή περιγραφή για την οσμή και τη γεύση του (ο Sheele πέθανε στα σαράντα τέσσερα χρόνια του).

Η Αναλυτική Χημεία την περίοδο αυτή αυτονομείται και αυτό οφείλεται στον Σουηδό χημικό Torbern Bergman. Ο Bergman, μελέτησε σχολαστικά και ταξινομήσε όλες τις εφικτές αντιδράσεις σε πίνακες, με στόχο την ταυτοποίηση χημικών ουσιών. Οι πίνακες του Bergman, που δημοσιεύτηκαν από το 1775 έως το 1783, είναι το αποτέλεσμα μιάς τεράστιας και βαρετής εργασίας. Οι πίνακες αυτοί κατατάσσουν πολλές χιλιάδες χημικές αντιδράσεις. Αποτελούνται από 49 στήλες (27 οξέα, 8 βάσεις, 14 μέταλλα και άλλα), με διπλό μητρώο: αντιδράσεις «δια της ξηράς οδού», με θέρμανση και «δια της υγράς οδού», σε διαλύματα. Όπως υπογραμμίζει κάποιος ιστορικός «ο Bergman εργαζόταν σαν ευσυνείδητος τεχνίτης, ελπίζοντας να καταφέρει σιγά - σιγά να ροκανίσει τον τεράστιο όγκο δουλειάς που απλωνόταν μπροστά του».

Καρπός των εργασιών του Bergman, ήταν η συγγραφή



H. Cavendish (1731-1810). Άγγλος φυσικοχημικός, σπούδασε στο Cambridge, από όπου δεν πήρε πτυχίο, γιατί αρνήθηκε να κάνει την απαιτούμενη δήλωση-αφοσίωση στην Εκκλησία. Ήταν γόνος αριστοκρατικής οικογένειας, με μια γιγαντιαία περιουσία, που τον έκανε «τον πλουσιότερο μορφωμένο ή τον πιο μορφωμένο από τους πλούσιους». Ωστόσο, ο πλούτος δεν επηρέασε τη ζωή του. Διέθεσε μέρος της περιουσίας του στην αγορά επιστημονικών οργάνων, καθώς και στην δημιουργία μιας μεγάλης δανειστικής βιβλιοθήκης. Μελέτησε τον ηλεκτρισμό και προσδιόρισε την πυκνότητα και τη μάζα της γης, με μέθοδο που επινόησε ο ίδιος. Είχε πολύ ιδιόμορφο χαρακτήρα, δεν έκανε οικογένεια, δεν επέτρεπε στο υπηρετικό προσωπικό να διασταυρώνεται μαζί του και επικοινωνούσε με την οικονόμο, μόνο με γραπτά μηνύματα.



J. Priestley (1733 - 1804). Άγγλος χημικός-φυσικός και θεολόγος. Έγραψε πολλές εργασίες φιλοσοφικού και θρησκευτικού περιεχομένου. Διερεύνησε τις ιδιότητες του ηλεκτρισμού και ανακάλυψε πολλά αέρια.



C. Sheele (1742-1786). Σουηδός φαρμακοποιός, αυτοδίδακτος ερευνητής, που εργάστηκε στη φτώχεια και το σκοτάδι, χωρίς καμία επαγγελματική σχέση. Αρνήθηκε επίμονα καθηγητικές θέσεις στη Γερμανία και την Αγγλία, που του πρόσφεραν δόξα και χρήμα. «Δεν μπορώ να ζοδέψω πάνω από τα απαραίτητα», είχε πει και αρκέστηκε να ανοίξει ένα φαρμακείο σε μια αποθήκη.



T. Bergman (1735-1784). Σουηδός. Ακολουθώντας την επιθυμία των γονέων του, σπούδασε νομικά και θεολογία στο πανεπιστήμιο της Ουψάλας, ενώ συνέχισε τις σπουδές του με μαθηματικά, φυσική και χημεία. Αργότερα, του προσφέρθηκε θέση καθηγητή Χημείας, κυρίως λόγω του καλού του ονόματος, καθώς δεν είχε καμία επιστημονική δημοσίευση μέχρι τότε.



M. Lomonosov (1711-1765). Στα λίγα χρόνια που έζησε πέτυχε πολλά. Ήταν ποιητής, ιστορικός, κοινωνιολόγος, διευθυντικό στέλεχος σε βιομηχανία και κυρίως, ένας μεγάλος χημικός. Τα παιδικά του χρόνια ήταν εφιαλτικά. Ήταν θαύμα που κατάφερε να μάθει να διαβάζει και να γράφει: «έζησα για πολλά χρόνια, ζοδεύοντας καθημερινά μισό καπνί για ψωμί και μισό καπνί για κνας (ρόφημα βήνης)». Σπούδασε θετικές επιστήμες στη Γερμανία (Marburg και Freiburg) και επιστέφοντας στην πατρίδα του, συνέβαλε στην ίδρυση του πρώτου πανεπιστημίου της Ρωσίας, που έφερε το όνομα του.



Antoine Lavoisier (1743-1794). Αν κανείς ήθελε να οριοθετήσει την εποχή που αρχίζει η ανάπτυξη της χημείας ως επιστήμης, θα ξεκινούσε από τον Γάλλο

χημικό Lavoisier. Ο Lavoisier απέκτησε τεράστια φήμη, δόξα και χρήμα. Το σπίτι του αποτελούσε το κέντρο της επιστημονικής κοινότητας και οι δεξιώσεις που έδινε, έμειναν ξακουστές. Είχε όμως το ελάττωμα, να οικειοποιείται τις εργασίες ορισμένων συναδέλφων του, όπως για παράδειγμα την διάσπαση του νερού. Κατά τη διάρκεια της Γαλλικής επανάστασης, κατηγορήθηκε για οικονομικά εγκλήματα, λόγω της επιχειρηματικής δράσης που είχε αναπτύξει παράλληλα με την επιστημονική και κατατομήθηκε («...χάθηκε σ' ένα λεπτό ένα κεφάλι που ούτε κάθε εκατό χρόνια δεν γεννιέται...»).

σημαντικών συγγραμμάτων που αποτέλεσαν τη βάση της Αναλυτικής Χημείας. Ένα απ' αυτά, αφορά την ανάλυση του νερού και γενικότερα, των υδατικών διαλυμάτων, όπου δίδεται κατάλογος με όλα τα γνωστά αντιδραστήρια για ποιοτικές αναλύσεις και περιγράφεται σχολαστικά η όλη διαδικασία ανάλυσης. Σε ένα άλλο βιβλίο του ο Bergman, με τον τίτλο «ανάλυση ορυκτών με υδροχημικές μεθόδους», δίδει την βάση για τον προσδιορισμό μεγάλου αριθμού μετάλλων. Τέλος, μνημειώδες ήταν το πεντάτομο σύγγραμμά του «Μελέτες Φυσικής και Χημείας».

Περίοδος στοιχειωδών νόμων της Χημείας.

Η περίοδος αυτή, αποτελεί την βάση για την ανάπτυξη της σύγχρονης Χημείας. Η εκτεταμένη χρήση του ζυγού (με ακρίβεια μεγαλύτερη του 1 mg), οι ποσοτικές μετρήσεις, ο προσδιορισμός των ατομικών βαρών και οι μεγαλοφυείς ιδέες του Lavoisier, ανέτρεψαν το χημικό κατεστημένο. Η θεωρία του φλογιστή και η θεωρία των τεσσάρων στοιχείων (γη, νερό, αέρας, φως), ανατράπηκαν και οι βάσεις της Χημείας, τέθηκαν σε γενικές αρχές, που ισχύουν μέχρι σήμερα.

Ο Ρώσος πανεπιστήμονας Lomonosov, ο οποίος επέδειξε ευρύτατο φάσμα δραστηριοτήτων, από την λογοτεχνία μέχρι τις θετικές επιστήμες, διατύπωσε πρώτος το νόμο διατήρησης μάζας στις χημικές αντιδράσεις, ένα τέταρτο του αιώνα πριν τον Lavoisier: «*Σε κάθε χημική αντίδραση η μάζα των αντιδρώντων ισούται με τη μάζα των προϊόντων*».

Ο Γάλλος Lavoisier, θεωρείται ο πατέρας της σύγχρονης Χημείας. Πίστευε ότι για την ανάπτυξη της Χημείας, δεν αρκεί μόνο η παρατήρηση, αλλά επιβάλλεται η ακριβής μέτρηση. Την αρχή αυτή ακολούθησε σε πλήθος ερευνητι-

κών εργασιών. Μεταξύ άλλων, διερεύνησε το φαινόμενο της καύσης, ανατρέποντας τη θεωρία του φλογιστή και διατύπωνοντας το νόμο της αφθαρσίας της ύλης. Παρατήρησε ότι η καύση των αμετάλλων, οδηγεί σε οξέα (όξινα οξείδια) και η καύση των μετάλλων, σε βάσεις (βασικά οξείδια).

Επίσης ο Lavoisier, προσδιόρισε τη σύσταση του αέρα, καθώς και τις θερμοότητες καύσης και θερμοχωρητικότητες πολλών ουσιών. Διέκρινε τα στοιχεία από τις ενώσεις και ερμήνευσε τη διαλυτοποίηση των μετάλλων σε οξέα. Εξ' άλλου, το βιβλίο του «Στοιχειώδες Σύγγραμμα της Χημείας», αποτέλεσε τη βάση για τη θεμελίωση και τη διάδοση της χημικής επιστήμης.

Σήμερα, όλοι συμφωνούν και αναγνωρίζουν ότι η αλχημεία δεν ήταν πραγματική επιστήμη, σε αντίθεση με τη χημεία του Lavoisier. Γι' αυτό και η αλχημική παράδοση περιθωριοποιήθηκε. Είχαν γράψει τότε: «*Η Χημεία ...εντυχώς το μοναδικό κοινό που έχει με την παλαιά Χημεία είναι το όνομα. Η ομοιότητα εξακολουθεί να είναι κακή γι' αυτήν, επειδή είναι κακό, για μια κόρη όλο πνεύμα και σύνεση αλλά ελάχιστα γνωστή, να έχει το όνομα μιας μάνας διάσημης για τις ανοησίες και τις εκκεντρικότητες της*».

Η προσωπικότητα του Lavoisier, παρουσιάζεται ανάλογη με αυτή του Νεύτωνα (1643-1727), μόνο που έρχεται πιο αργά, μόλις στα τέλη του 18ου αιώνα. Πολλοί μάλιστα είχαν διερωτηθεί αν και ο Νεύτωνα, ο πρόεδρος και «μόνιμος δικτάτορας» της Βασιλικής Εταιρείας του Λονδίνου, ήταν αλχημιστής ή αν οι σκέψεις του σε θέματα Χημείας, προσεγγίζαν τις ιδέες του Lavoisier. Την απάντηση στο ερώτημα αυτό δίνει ο λόγος Keynes το 1936: «*Ο Νεύτων δεν ήταν ο πρώτος του αιώνα του Λόγου, ήταν ο τελευ-*

ταίος του αιώνα των Μάγων, ο τελευταίος των Βαβυλωνίων και των Σουμερίων, το τελευταίο μεγάλο πνεύμα που διαπερνούσε τον ορατό κόσμο και τον κόσμο του πνεύματος με τα ίδια μάτια αυτών που άρχισαν να οικοδομούν την πολιτιστική μας κληρονομιά, δέκα χιλιάδες χρόνια σχεδόν».

Την εποχή αυτή, διατυπώθηκαν και οι στοιχειώδεις νόμοι της Χημείας:

Ο Γερμανός J. B. Richter (1762-1807), απέδειξε πειραματικά ότι, τα βάρη των συστατικών των αλάτων, έχουν ορισμένη σχέση μεταξύ τους. Από την εργασία αυτή οδηγήθηκε στο νόμο των ισοδυνάμων βαρών: «*Τα βάρη με τα οποία δύο στοιχεία ενώνονται για να σχηματίσουν ορισμένη χημική ένωση είναι ίσα ή απλά, πολλαπλάσια των βαρών, με τα οποία το καθένα απ' αυτά ενώνεται με το ίδιο βάρος ενός τρίτου στοιχείου*».

Ο Ζ. Proust (1754-1826), απέδειξε τη σταθερότητα της σύστασης του νερού, ανεξάρτητα από την προέλευσή του και οδηγήθηκε στη διατύπωση του φερώνυμου νόμου: «*Όταν δύο στοιχεία ενώνονται για να σχηματίσουν μια ορισμένη χημική ένωση, τότε ο λόγος των βαρών με τα οποία ενώνονται, έχει πάντα την ίδια σταθερή τιμή*».

Ο J. Dalton (1776-1874), διατύπωσε το νόμο των απλών πολλαπλασίων ή των πολλαπλών αναλογιών: «*Όταν δύο στοιχεία σχηματίζουν περισσότερες από μια χημικές ενώσεις, τότε τα βάρη του ενός στοιχείου, που ενώνονται σε κάθε μία ένωση, με το ίδιο βάρος από το άλλο στοιχείο, είναι απλά πολλαπλάσια του ίδιου βαρους*». Επίσης, ο Dalton διατύπωσε την ατομική θεωρία, η οποία αποτελεί τον θεμέλιο λίθο για τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς.

Περίοδος Berzelius.

Η Χημεία του Lavoisier,

είχε επικρατήσει από τα τέλη του 18ου αιώνα.

Όμως, οι στοιχειώδεις νόμοι της Χημείας, δεν είχαν ακόμα υιοθετηθεί για ποσοτικούς προσδιορισμούς. Επίσης, η ατομική θεωρία του Dalton και οι νόμοι της στοιχειομετρίας, έμεναν στο περιθώριο. Η εικόνα αυτή άλλαξε με τον προσδιορισμό των σχετικών ατομικών μαζών (ατομικών βαρών) 53 στοιχείων από το Berzelius. Οι προσδιορισμοί αυτοί, έγιναν με ικανοποιητική ακρίβεια και παρά τη σχετική σύγχυση που δημιουργήθηκε από άλλους ερευνητές, που έκαναν ανάλογους προσδιορισμούς, με διαφορετικά αποτελέσματα, άνοιξαν το δρόμο της ποσοτικής ανάλυσης.

Να σημειώσουμε ότι, ο Caspizzaro εξομάλυνε τις διαφοροποιήσεις που είχαν προκύψει στους υπολογισμούς των σχετικών ατομικών μαζών (A_r) και στο διεθνές συνέδριο του Karlstruhe, το 1860, πρότεινε έναν πίνακα A_r, που επικράτησε μέχρι το δεύτερο ήμισυ του 19ου αιώνα, παρά την ανάγκη για ακριβέστερο προσδιορισμό των A_r ορισμένων στοιχείων.

Πολύ αργότερα, ο Αμερικανός χημικός του πανεπιστημίου Harvard T. W. Richards (1868-1928), προσδιόρισε με μεγάλη ακρίβεια τα ατομικά βάρη 60 περίπου στοιχείων. Για το σκοπό αυτό, αναπτύχθηκαν νέες αναλυτικές τεχνικές και μέθοδοι παρασκευής υπερκαθαρών ενώσεων, ενώ χρειάστηκαν πάνω από 30 χρόνια σκληρής εργασίας. Η προσφορά του αυτή, τιμήθηκε με βραβείο Nobel το 1915.

Ο Berzelius, θεωρείται ένας από τους θεμελιωτές της σύγχρονης Χημείας. Απέκτησε εξαιρετική φήμη, κυρίως για τους υπολογισμούς των ατομικών βαρών 53 στοιχείων, την ανάπτυξη των χημικών συμβόλων των στοιχείων που έχουν καθιερωθεί σήμερα, την ανακάλυψη και την απομόνωση πολλών στοιχείων (δημήτριο,



John Dalton
(1776-1874). Γιος φτωχού Άγγλου υφαντουργού. Έγινε δάσκαλος από ηλικία 12 ετών. Αργότερα, διορίστηκε καθη-

γητής μαθηματικών και φυσικής, σε κολέγιο του Μάντσεστερ. Η αγάπη του για την μετεωρολογία, τον οδήγησε στην μελέτη των αερίων, καρπός της οποίας ήταν η ατομική θεωρία και ο νόμος των μερικών πιέσεων.



Jons Jacob Berzelius
(1779-1848). Πέρασε πολύ δύσκολα παιδικά χρόνια, αφού έχασε τους γονείς του σε μικρή ηλικία. Αναγκάστηκε να κάνει αγροτικές εργασίες και να μένει σε μια αποθήκη, που διατηρούσαν πατά-

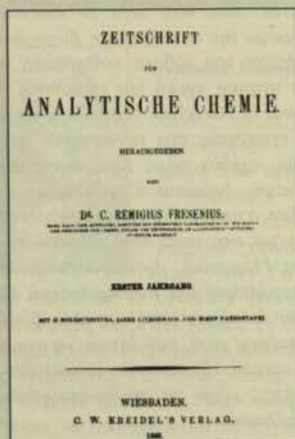
τες. Είχε γράψει γι' αυτό: «...η αποθήκη ήταν πολύ κρύα, θερμαινόταν ίσα - ίσα για να μη παγώσουν οι πατάτες...». Αποφοίτησε το σχολείο του με την εξής αναφορά: «...εξαιρετικό ταλέντο με όχι και τόσο καλό ήθος, το μέλλον του θεωρείται αβέβαιο...». Στη συνέχεια σπούδασε ιατρική στο πανεπιστήμιο της Ουψάλας. Παράλληλα, σε συνεργασία με τον Werner, ίδρυσαν μια βιομηχανική μονάδα παραγωγής ζυδιού η οποία χρεοκόπησε. «*Λυπάμαι, αλλά ποτέ πριν δεν είχα δει βιομηχανία, ούτε ποτέ είχα το ταλέντο να εφαρμόζω την επιστήμη στη βιομηχανία*». Αργότερα του δόθηκε καθηγητική θέση στην ιατρική σχολή και επιδόθηκε στην έρευνα. Ο Berzelius, είχε ένα ή το πολύ δύο ερευνητές στο εργαστήριό του, οι οποίοι σχεδόν όλοι τους διακρίθηκαν αργότερα. Ανάμεσα σ' αυτούς ήταν και Wöhler, ο οποίος έγραψε: «*Συνάντησα τον Berzelius στο σπίτι του, μιλούσε τα πιο τέλεια Γερμανικά. Αργότερα με ξενάγησε στο εργαστήριό του. Ενθουσιάστηκα. Πρώτα μου δίδαξε την ανάλυση ενός ζεολίθου και αμέσως μετά, μου ζήτησε να αναλύσω ένα ορυκτό. Έπρεπε να επαναλάβω τις μετρήσεις μέχρι να σταθεροποιηθούν τα αποτελέσματα*».



T. W. Richards (1868-1928). Καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Harvard.



C. R. Fresenius (1818-1897). Γερμανός χημικός βοηθός του Leibing στο πανεπιστήμιο του Giessen. Αργότερα έγινε καθηγητής στο Αγρονομικό Ινστιτούτο του Wiesbaden, όπου έκανε ένα πρότυπο εργαστήριο-κέντρο εκπαίδευσης Αναλυτικής Χημείας. Ακολουθώντας την παράδοση των Γερμανών, για συγγραφή σημαντικών εκπαιδευτικών έργων, έγραψε το σημαντικότερο ίσως όλων των εποχών βιβλίο Αναλυτικής Χημείας. Το παράδοξο είναι ότι το βιβλίο αυτό, γράφτηκε κατά την διάρκεια των σπουδών του, αρχικά για δική του χρήση! Το βιβλίο είχε μια απρόσμενη εκδοτική επιτυχία, έφτασε πολύ σύντομα τις 16 εκδόσεις, ενώ μεταφράστηκε σε πάρα πολλές γλώσσες.



Ένα από τα πρώτα τεύχη του περιοδικού «*Zeitschrift für Analytische Chemie*», το οποίο κατ' αρχάς, φιλοξενούσε τις ερευνητικές εργασίες του Fresenius και των συνεργατών του. Σήμερα, εξακολουθεί να εκδίδεται με την εποπτεία της 5ης γενιάς των Fresenius.

σελίνιο, θόριο, πυρίτιο, ζιρκόνιο, τιτάνιο) και τη συμβολή του στην ανάπτυξη της Αναλυτικής Χημείας. Το χαρακτηριστικό που είχαν οι μελέτες του Berzelius, ήταν το τεράστιο απόθεμα πολύ σκληρής δουλειάς. Ειδικά σε θέματα Αναλυτικής Χημείας το έργο του ήταν γιγαντιαίο. Προσδιόρισε ποσοτικά πάνω από 2000 ενώσεις, επινοώντας νέες αναλυτικές τεχνικές σταθμικής ανάλυσης, σχεδιάζοντας νέα εργαστηριακά σκεύη και βελτιώνοντας τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους ανάλυσης. Εθεωρείτο αυθεντία σε θέματα σχεδιασμού και εκτέλεσης ποσοτικών αναλυτικών προσδιορισμών.

Δίπλα του μαθήτευσαν σπουδαίοι χημικοί, όπως ο Wohler. Σε μια από τις επιστολές του που έχουν διασωθεί, συμβουλεύει:

«Ο αρχάριοι χημικοί, δεν πρέπει να παραλείπουν την εκπαίδευσή τους στην ποσοτική ανάλυση, γιατί παρ' όλο που δεν είναι παρά χειρωνακτική εργασία, πρέπει να έχουν υπόψη ότι, όπως να αποκτήσουν την απαραίτητη εμπειρία, δεν μπορούν να αναλάβουν περισσότερο προηγμένα πειράματα. Πρέπει κανείς να αποκτήσει τη συνήθεια, να ζυγίζει προσεκτικά, να μεταγγίζει γυρά από δοχείο σε δοχείο, χωρίς να του ξεφεύγει ποτέ η τελευταία σταγόνα και να παρατηρεί πολυάριθμες μικρές λεπτομέρειες, που αν αδιαφορήσει γι' αυτές, μπορεί να οδηγηθεί στην καταστροφή δουλειάς ολόκληρων εβδομάδων».

Ανάπτυξη της ποιοτικής ανάλυσης.

Οι περισσότερες υδροχημικές μέθοδοι ποιοτικής ανάλυσης, αναπτύχθηκαν πριν τις αρχές του περασμένου αιώνα και αφορούσαν, κυρίως, την ανάλυση του νερού και των ορυκτών. Το πρώτο σημαντικό βιβλίο αναλυτικής χημείας, που γράφτηκε από τον Γερμανό

Pfaff, κυκλοφόρησε το 1821 με τον τίτλο "Handbuch der Analytischen Chemie".

Ακολούθησε ο επίσης Γερμανικής καταγωγής H. Rose (1795-1864), μαθητής του Berzelius, ο οποίος έγραψε ένα πολύ σημαντικό εγχειρίδιο με τον τίτλο "Ausführliches Handbuch der Analytischen Chemie".

Το χαρακτηριστικό του βιβλίου αυτού, ήταν, ότι δεν ακολούθησε την παραδοσιακή ανάπτυξη, παρουσιάζοντας σε χωριστές ενότητες τα διάφορα αντιδραστήρια με τις επίμερους αντιδράσεις τους. Αντίθετα, το βιβλίο, αφιερώνει ένα κεφάλαιο για κάθε στοιχείο, με τις αντίστοιχες αντιδράσεις του. Τέλος, ομαδοποιεί τα στοιχεία και προτείνει αντιδράσεις για την ανίχνευσή τους.

Το βιβλίο του C.R. Fresenius "Anleitung zur Qualitativen Chemischen Analyse", χαρακτηρίζεται από απλότητα, σε αντίθεση με το βιβλίο του Rose και χωρίς αμφιβολία, αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά βιβλία που έχουν γραφεί ποτέ στην Αναλυτική Χημεία. Η ανάγνωση του βιβλίου αυτού, δίνει την εντύπωση ενός σύγχρονου βιβλίου ποιοτικής ανάλυσης, με τις κλασικές πλέον ταξινομήσεις κατιόντων και ανιόντων, σε ομάδες. Το 1862, ο Fresenius ίδρυσε το πρώτο περιοδικό (journal), ειδικά αφιερωμένο στην Αναλυτική Χημεία: "Zetschrift für Analytische Chemie", το οποίο εκδίδεται ακόμα και σήμερα. Το παράδειγμά του ακολούθησαν εκδότες και σε άλλες χώρες (όπως η έκδοση του περιοδικού "The Analyst" στο Λονδίνο το 1875).

Ανάπτυξη της σταθμικής ανάλυσης.

Η σταθμική ανάλυση, αποτελεί τον παλαιότερο κλάδο της ποσοτικής ανάλυσης. Το προς προσδιορισμό στοιχείο, μετατρέπεται σε μια δυοδιάλυ-

τη ένωση, ώστε να δώσει ίζημα, το οποίο προσδιορίζεται με ζύγιση. Μέχρι το 1860 που εμφανίστηκε η ογκομετρία, καμιά άλλη ποσοτική μέθοδος δεν ήταν γνωστή, εκτός από την σταθμική ανάλυση.

Ο Σουηδός χημικός T. Bergman (1735-1784), ήταν από τους πρώτους που εφάρμοσε την σταθμική ανάλυση, για τον προσδιορισμό της σύστασης διαφόρων ορυκτών. Τα αποτελέσματά του όμως, ήταν αναξιόπιστα.

Ο Γερμανός M. Klaproth (1743-1817), καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Βερολίνου, όχι μόνο βελτίωσε τις μεθοδολογίες σταθμικής ανάλυσης, που είχε προτείνει ο Bergman, αλλά επίσης διεύρυνε το πεδίο εφαρμογών της και για τον προσδιορισμό αμετάλλων. Πολύ σημαντική επίσης, ήταν η προσφορά του J. J. Berzelius (1779-1848), στην ανάπτυξη της σταθμικής ανάλυσης.

Σταθμός στη βιβλιογραφία της ποσοτικής ανάλυσης, ήταν το βιβλίο «Ποσοτική Ανάλυση» του Frensenius, που εξεδόθη το 1846 και αποτελεί τη συνέχεια του βιβλίου του «Ποιοτική Ανάλυση». Αξίζει να αναφερθούμε, στον πρόλογο αυτής της έκδοσης, όπου συνοψίζονται οι αρχές δεοντολογίας ενός αναλυτικού χημικού: «Η γνώση και η ικανότητα, πρέπει να συνδυαστούν με την φιλοδοξία και την τιμότητα. Ο αναλυτικός χημικός ορισμένες φορές αμφισβητεί τις μετρήσεις. Η απώλεια σταγόνων από ένα διάλυμα ή μια μικρή παράλειψη στις οδηγίες ανάλυσης, επιβάλλουν την επανάληψη της ανάλυσης και όχι τον προσδιορισμό κατ' εκτίμηση του σφάλματος. Όποιος δεν έχει το χαρακτήρα να πράξει έτσι, είναι ακατάλληλος για αναλυτικός χημικός, ανεξάρτητα από το πόσο επιδέξιος ή διαβασμένος είναι. Ο χημικός που δεν θα μπορούσε να εγγυηθεί για την ακρίβεια και την αυθεντικότητα των αποτελεσμάτων του, δεν θα

πρέπει να δημοσιεύει την εργασία του. Αν παραβιάζει αυτή την αρχή, τότε ζημώνει τόσο τον εαυτό του όσο και την επιστημονική κοινότητα».

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι η σταθμική ανάλυση, αναπτύχθηκε μέχρι το 1847. Οι μέθοδοι και οι τεχνικές ανάλυσης, παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτες μέχρι σήμερα. Έγιναν ορισμένες βελτιώσεις βέβαια, όπως η εισαγωγή του λύχνου Bunsen το 1855, η εισαγωγή των ηθμών Gooch το 1878 κλπ. Σημαντική επίσης ήταν η προσφορά του Ούγγρου χημικού L. Winker (1863-1939), ο οποίος μελέτησε προσεκτικά το θέμα της καθίζησης, της διήθησης, της επίδρασης της θερμοκρασίας και βελτίωσε τις συνθήκες της ποσοτικής ανάλυσης, ώστε να πετύχει μεγαλύτερη ακρίβεια μετρήσεων, στις υπάρχουσες μεθόδους ανάλυσης.

Η μικροχημική ανάλυση, αναπτύχθηκε ως χωριστός κλάδος της Αναλυτικής Χημείας. Ο στόχος της μικροχημικής ανάλυσης, είναι η δυνατότητα ανάλυσης, πολύ μικρών δειγμάτων, από λίγα mg ή mL και κάτω, φθάνοντας το ελάχιστο όριο των micro-pico γραμμαρίων ή micro-pico λίτρων. Ο θεμελιωτής της κλασικής μικροχημείας είναι ο Αυστριακός F. Emich (1860-1940), ενώ ο επίσης Αυστριακός καταγωγής F. Pregl (1869-1930), τιμήθηκε με το βραβείο Nobel, για τις μεθοδολογίες-τεχνικές μικροανάλυσης οργανικών ενώσεων που πρότεινε.

Ανάπτυξη της ογκομετρικής ανάλυσης.

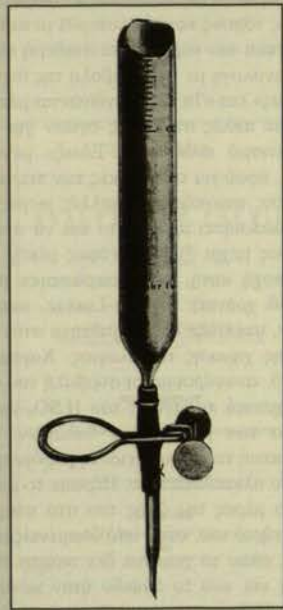
Η ογκομετρική ανάλυση, αναπτύχθηκε στα μέσα του 18ου αιώνα, για να θεραπεύσει τις ανάγκες της χημικής βιομηχανίας, για απλές, ακριβείς και γρήγορες μεθόδους ποιοτικού ελέγχου των παραγόμενων προϊόντων. Να σημειώσουμε ότι, τα βασικά προϊόντα της χημικής βιομηχανίας την εποχή



J. L. Gay-Lussac (1778-1850). Αποτελεί αντιπροσωπευτικό δείγμα της πρώτης γενιάς επαγγελματιών χημικών, οι οποίοι άσκησαν τη χημεία με πλήρη απασχόληση και σημαντικούς μισθούς, καθώς πολλές φορές, παράλληλα με τη διδασκαλία και την έρευνα, είχαν και διοικητικές ευθύνες στις βιομηχανίες που εργάζονταν. Ο Gay-Lussac ήταν μαθητής του Berthollet, ενώ αργότερα κατέλαβε ταυτόχρονα, δύο περίβλεπτες καθηγητικές έδρες: της χημείας στην πολυτεχνική σχολή του Παρισιού και της φυσικής, στο πανεπιστήμιο της Σορβόνης. Οι εργασίες του Gay-Lussac ήταν θεμελιώδεις. Διατύπωσε τους φερώνυμους νόμους των αερίων: «Η μεταβολή του όγκου των αερίων υπό σταθερή πίεση είναι ανάλογη με τη μεταβολή της θερμοκρασίας» και «Τα αέρια ενώνονται μεταξύ τους με απλές αναλογίες όγκων για τον σχηματισμό ενώσεων». Έδειξε μεγάλη τόλμη, αφού για τις ανάγκες των πειραμάτων του, αναγκάστηκε πολλές φορές να χρησιμοποιήσει αερόστατο και να ανέβει σε ύψος μέχρι 7000 m (ύψος ρεκόρ για την εποχή αυτή, που ξεπεράστηκε μετά από 40 χρόνια). Ο Gay-Lussac, μεταξύ άλλων, ανέπτυξε δραστηριότητα στον τομέα της χημικής τεχνολογίας. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε τη συμβολή του στη βιομηχανική παραγωγή του H₂SO₄ με τη μέθοδο των μολύβδινων θαλάμων, την κατασκευή του σιφωνοειδούς βαρόμετρου και του αλκοολόμετρου. Πέρασε το μεγαλύτερο μέρος της ζωής του στο υπόγειο εργαστήριό του, κάτω από δυσμενείς συνθήκες, όπου το χειμώνα δεν υπήρχε θέρμανση και που το δάπεδο ήταν μονίμως υγρό. Πέθανε μετά από μακροχρόνια ασθένεια. «Είναι κρίμα να φέγγεις όταν η πρόοδος της επιστήμης έχει τόσο ενδιαφέρον», ήταν από τα τελευταία του λόγια.



Mohr (1806-1879). Γερμανός φαρμακοποιός. Έζησε στη Γερμανία την εποχή που η έννοια του επιστήμονα ήταν άρρηκτα συνδεδεμένη με την πανεπιστημιακή καθηγητική θέση. Ο Mohr εργαζόμενος για πολλά χρόνια εκτός πανεπιστημίου στο ιδιωτικό του εργαστήριο (φαρμακείο), έδωσε μάχη, ώστε η φωνή του να εισακουστεί στην επιστημονική κοινότητα. Σήμερα, σε κάθε αναλυτικό εργαστήριο, βρίσκεις δείγματα από την εργασία του Mohr, όπως τον ζυγό του Mohr, την προχοίδα Mohr, την ογκομετρική μέθοδο προσδιορισμού Cl^- κατά Mohr κλπ.



Προχοίδα Mohr

εκείνη, ήταν το H_2SO_4 , το HCl , η σόδα και το Cl^- .

Ο Gay-Lussac, πρωτοπόρος της ογκομετρικής ανάλυσης, δημιούργησε την άρθρωση ανάμεσα στην θεωρητική και εφαρμοσμένη χημεία, προτείνοντας δεκάδες μεθόδους για τον έλεγχο βιομηχανικών προϊόντων και πρώτων υλών. Το 1832 ο Gay-Lussac δημοσίευσε την φερώνυμη μέθοδο ογκομετρικής καταβύθισης, για τον προσδιορισμό Ag (αργυρομετρία).

Με την εργασία αυτή, μπορεί κανείς να προσδιορίσει ογκομετρικά, με μεγάλη ακρίβεια και με απλή διαδικασία, την καθαρότητα του Ag , σε σύγκριση με την κυπέλλωση, που για εκατοντάδες χρόνια αποτέλεσε τη βάση για τους προσδιορισμούς αυτούς. Αυτή η μέθοδος είναι σε ισχύ ακόμα και σήμερα.

Κατ' αρχάς, τη μεγαλύτερη συμμετοχή στην ανάπτυξη της ογκομετρίας, έδωσαν οι Γάλλοι, που για μερικές δεκάδες χρόνια, είχαν σχεδόν την αποκλειστικότητα στη χρήση της. Αυτό δεν ήταν τυχαίο και οφειλόταν στη στενή συνεργασία που είχε αναπτυχθεί στη χώρα αυτή, αμέσως μετά την επανάσταση, μεταξύ της επιστήμης και της βιομηχανίας. Για παράδειγμα αναφέρομε το Berthollet, που είχε μεγάλη συμμετοχή στη βιομηχανία χρωμάτων.

Έτσι, για πολλά χρόνια η ογκομετρία περιορίστηκε για βιομηχανικές ή τεχνολογικές εφαρμογές. Ένας μόνο μικρός κύκλος Γάλλων χημικών ή επιστημόνων που είχαν σπουδάσει στη Γαλλία, όπως ο Liebig, έκαναν χρήση της αναλυτικής αυτής μεθόδου, για καθαρά επιστημονικούς ερευνητικούς σκοπούς.

Ο Berzelius που ήταν την εποχή αυτή μια από τις δεσπόζουσες προσωπικότητες στο χώρο της Αναλυτικής Χημείας, ουδέποτε έκανε χρήση της ογκομετρίας, ενώ αμφισβή-

τησε σθεναρά την αξιοπιστία της μεθόδου.

Η ογκομετρία, καθιερώθηκε ως ένας από τους σπουδαιότερους κλάδους της Αναλυτικής Χημείας, αμέσως μετά την εκδοτική επιτυχία του δίτομου βιβλίου του Mohr "Lehrbuch der Chemisch - Analytischen Titrimethode" το 1855, με τελευταία έκδοση, το 1914. Στο βιβλίο του αυτό ο Mohr, συγκέντρωσε όλο το ενδιαφέρον δημοσιευμένο υλικό σε θέματα ογκομετρικής ανάλυσης και αφού προηγουμένως έλεγξε πειραματικά τις διαδικασίες ανάλυσης, τροποποίησε ή αναθεώρησε ή αντικατέστησε όποιες απ' αυτές έκρινε ανακριβείς.

Η ταξινόμηση του υλικού στο βιβλίο του Mohr, έγινε με βάση τα ονόματα των ερευνητών. Για παράδειγμα στην ενότητα "Gay-Lussac", αναπτύσσεται η οξυμετρία και αλκαλιμετρία, στην ενότητα "Bunsen" η ιωδομετρία κλπ. Στο βιβλίο αυτό, εισηγείται τη χρησιμοποίηση των κανονικών διαλυμάτων και προτείνει την τεχνική της οπισθοογκομέτρησης (back titration), όταν ο άμεσος προσδιορισμός, παρουσιάζει προβλήματα.

Στις πρόσφατες εξελίξεις της ογκομετρικής ανάλυσης, περιλαμβάνεται ο προσδιορισμός της υγρασίας ιωδομετρικά, σύμφωνα με τη μέθοδο Karl Fischer το 1935, η οποία έχει σήμερα καθολική ισχύ.

Επίσης, σταθμό στην ανάπτυξη της ογκομετρίας, αποτέλεσε η συμπλοκομετρία, ιδιαίτερα με EDTA, από τον Ελβετό χημικό Schwarzenbach το 1946, με κύρια εφαρμογή τον προσδιορισμό της σκληρότητας του νερού.

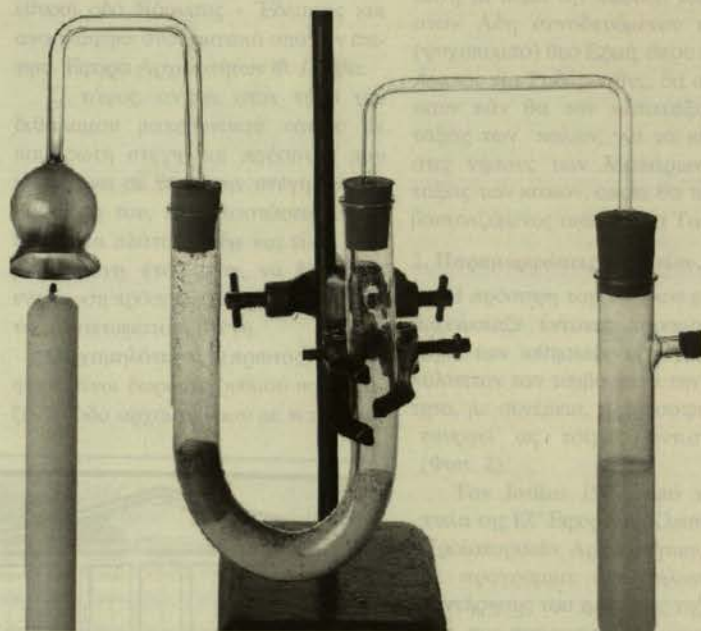
Τέλος, οι μικροογκομετρικές αναλύσεις με διάλυμα συγκεντρώσεων της τάξεως του 0,001N ή με τη χρήση μικροπροχοιδών, αποτελούν πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της ογκομετρίας.

Στοιχειακή οργανική ανάλυση.

Το πρώτο πείραμα για τον προσδιορισμό της σύστασης μιας οργανικής ουσίας, έγινε από τον Lavoisier, με μια πολύπλοκη διάταξη, που δυστυχώς δεν έδινε ακριβή αποτελέσματα. Η βάση της πειραματικής αυτής συσκευής, ήταν ένας καυστήρας, τα δε προϊόντα καύσης της οργανικής ουσίας, μετά την ψύξη τους, διέρχονται από ένα σωλήνα CaCl_2 (για την συγκράτηση των υδατιμών) και στη συνέχεια σε NaOH (για την συγκράτηση του CO_2), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Dumas, επινόησε μια ακριβή μέθοδο για τον προσδιορισμό του αζώτου στις οργανικές ενώσεις, με την βοήθεια ευδιόμετρου. Για περισσότερα από εκατό χρόνια, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε, σχεδόν αυτούσια, για οργανικές ποσοτικές αναλύσεις. Ο Δανός χημικός Kjeldahl, το 1838, ανέπτυξε μια άλλη μέθοδο, για τον προσδιορισμό του αζώτου στις οργανικές ενώσεις, μέσω αμμωνίας.

Για πολλά χρόνια οι υγροχημικές μέθοδοι ανάλυσης (σταθμικές και ογκομετρικές), δέσποζαν στο χώρο της Αναλυτικής Χημείας.



Πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό του C και H.

Ο Leibing είναι μια από τις σημαντικότερες μορφές στην ιστορία της οργανικής χημικής ανάλυσης. Η μέθοδος που πρότεινε για τον προσδιορισμό του C και του H, αποτελεί και σήμερα, την βάση της στοιχειακής οργανικής ανάλυσης.

Το 1831, ο Γάλλος χημικός

Αργότερα, η ανάγκη για μεγάλο αριθμό μετρήσεων, με εξαιρετική ακρίβεια και ευαισθησία, χωρίς να καταστρέφεται το δείγμα ή χωρίς να χρειάζεται μεγάλη ποσότητα για την ανάλυση, οδήγησαν στην ανάπτυξη της ενόργανης ανάλυσης.



J. Liebig (1803-1873). Γερμανός χημικός, μια από τις μεγαλύτερες φυσιογνωμίες του περασμένου αιώνα. Σπούδασε στη Γαλλία και έγινε βοηθός του Gay-Lussac. Αργότερα, έγινε καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Gissen, όπου εργάστηκε πολύ σκληρά και με μεγάλο ενθουσιασμό. Πολλές φορές όμως η έντονη εργασία του προκαλούσε απογοήτευση και έφτανε στο όριο της νευρικής κρίσης. Στις δύσκολες αυτές στιγμές, του συμπαραστάθηκε ο Whöler ο οποίος σε μια επιστολή του γράφει: «...αγαπητέ φίλε αντιλαμβάνομαι τα προβλήματα σου. Πάσχεις από τη κλασική ασθένεια των χημικών, αφού αναλώνεις όλες σου τις δυνάμεις για την πρόοδο της επιστήμης. Χρειάζεσαι ξεκούραση. Σκέψου το 1900, όταν όλοι θα έχουμε γίνει CO_2 , H_2O και NH_3 , το μόνο που θα έχει μείνει μέχρι τότε, είναι η εργασία σου για την ανακάλυψη της αλήθειας...».



J. B. Dumas (1800-1884). Γάλλος χημικός, διαδέχθηκε τον Gay-Lussac στο πανεπιστήμιο της Σορβόνης. Το γραπτό έργο που άφησε, περιλαμβάνει πάνω από 800 εργασίες, εκθέσεις, αναφορές, ακόμα και πολιτικά κείμενα. Στο χώρο της πολιτικής, είχε ενεργή συμμετοχή και έφτασε να γίνει υπουργός εμπορίου και γεωργίας.



S. G. Kjeldahl (1849-1900). Δανός χημικός, λέκτορας στην Γεωργική Σχολή της ζυθοποιίας Carlsberg.

Βιβλιογραφία.

1. H. A. Latinen, G.W. Ewing, "A History of Analytical Chemistry", American Chemical Society, N. York, 1977.
2. F. Szabadvaray, "History of Analytical Chemistry", translated from the Hungarian by G. Svehla, Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, 1992.
3. R. Kelner, J-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer (Ed.), "Analytical Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
4. Α. Γ. Βάρβογλης, «Μεγάλοι Χημικοί - Η Παλιά Φρουρά», Εκδό-

σεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1995.

5. I. Stengers, B. Bensaude-Vincent, «Ιστορία της Χημείας», μετάφραση Ι. Μπιτσάκης, Π. Τραυλός, Αθήνα, 1992.
6. Γ. Βλάχος και Π. Κόκοττας, «Η Γέννηση και η Εξέλιξη των Σωματιδιακών Μοντέλων για την Ύλη: Μια πηγή Αντίλησης Στοιχείων για το Σχεδιασμό των Αναλυτικών Προγραμμάτων και την Επιλογή Μαθησιακών Έργων», από το βιβλίο «Διδακτικές Προσεγγίσεις στις Φυσικές Επιστήμες», Τυπωθήτω, Αθήνα, 2000.
7. E. Farber (Ed.), "Great

Chemists", Interscience, N. York, 1961.

8. J. W. Alsbrook, "Dumas", *J. Chem. Ed.*, 28, 630(1951).
9. A. Lavoisier, "Elements of Chemistry", Dover Rublications, New York, 1965.
10. B.Jaffe, "Crucibles: The story of Chemistry from ancient alchemy to nuclear fission", 4th Ed., Dover Publications, N. York, 1976.
11. Γ. Μανουσιάκης, Γ. Κασεκτοΐδης, «Η γοητεία της επιστήμης στην αρχαία Ελλάδα-Απόψεις για την ύλη», Εκδόσεις Πατάκη, Α-θήνα, 1998.