

1.3.42

OVER DE ONTWIKKELINGSGANG DER CHEMISCHE ANALYSE

OPENBARE LES

GEHOUDEN BIJ DE AANVAARDING VAN HET
AMBT VAN LECTOR IN DE ANALYTISCHE CHEMIE
AAN DE VRJEE UNIVERSITEIT TE AMSTERDAM
OP 23 SEPTEMBER 1938

DOOR

DR. E. VAN DALEN

NAAMLooZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA TE DELFT

1938

OVER DE ONTWIKKELINGSGANG DER CHEMISCHE ANALYSE

OPENBARE LES

GEHOUDEN BIJ DE AANVAARDING VAN HET
AMBT VAN LECTOR IN DE ANALYTISCHE CHEMIE
AAN DE VRIJE UNIVERSITEIT TE AMSTERDAM
OP 23 SEPTEMBER 1938

DOOR

DR. E. VAN DALEN

NAAMLooZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA TE DELFT

1938

*Mijne Heren Directeuren der „Vereeniging voor Hooger Onderwijs op Gereformeerden Grondslag”,
Mijne Heren Curatoren der Vrije Universiteit,
Mijne Heren Professoren, Privaatdocenten, Doctoren, Studenten
en voorts Gij allen, die deze plichtigheid met Uw aanwezigheid vereert.*

Dames en Heren,

Geen chemie zonder analyse — deze uitspraak moge radicaal geformuleerd zijn, toch zal geen hedendaags chemicus kunnen nalaten er mee in te stemmen. Geen scheikundig onderzoek of procedé is voldoende betrouwbaar, indien niet van de bewerkte of geproduceerde stoffen op het juiste moment de identiteit en zuiverheid worden gecontroleerd door analyse. Velerlei middelen en methoden staan den chemicus daartoe ten dienste: oudere en nieuwere, van zuiver chemische of van meer physische aard, en hun aantal neemt nog voortdurend toe.

Bij een gelegenheid als deze heeft het zeker zin, de ontwikkeling dezer methoden iets nader te beschouwen. Wij zullen dan zien, dat het stadium der analyse steeds bepaald werd door de stand der chemie in haar geheel, maar dat ook omgekeerd de resultaten der analyse soms van beslissende betekenis zijn geweest voor de groei der chemie. Daarnaast hoop ik U de invloed der physica op de analyse te tonen en U af en toe ook te wijzen op het grote practische belang der chemische analyse. Wegens de omvang der stof, waarmee wij in aanraking komen, zal de te ontwerpen schets slechts een vluchtige kunnen zijn.

Hoe verder men in de historie teruggaat, hoe minder de analyse in de chemie voorkomt. Dit hangt ongetwijfeld ten nauwste samen met de ontwikkeling van het begrip *element* in de loop der eeuwen. Denken wij slechts aan de vier elementen van ARISTOTELES: aarde, water, lucht en vuur; deze waren naar aanleiding van de primitieve dagelijkse ervaring langs de weg van begripsvorming en logische deductie afgeleid. Zolang en naarmate nu in de chemische wetenschap het begripmatige overheerste en de opzettelijk empirische instelling ontbrak, zolang en in die mate ontbrak ook de prikkel tot een analytisch gerichte vraagstelling. Voorzover er geanalyseerd werd, geschiedde dat uitsluitend om practische redenen:

volgens sommige auteurs controleerde men in de antieke wereld sinds koning Croesus (zesde eeuw voor Christus) het goudgehalte van munten behalve door middel van de toetssteen, ook door een analyse langs de droge weg. Voor deze analyse, vermoedelijk wel de enige in die eeuwen uitgevoerde, maakte men ook reeds van een balans gebruik, die een nauwkeurigheid had van ca. 0,1 gram.

Het tijdperk der *alchemie* vertoont evenmin wetenschappelijke belangstelling in analytische richting. Integendeel, de combinatie van de langzamerhand groeiende chemische kennis met een heterogene massa van wijsgerige begrippen en mystiek-religieuze voorstellingen had de chemici gebracht tot het geloof in de mogelijkheid van veredeling van onedele metalen tot zilver en goud, en dit geloof richtte bijna aller oog op hetzelfde, nooit bereikte doel. Het pogen ging uitsluitend in synthetisch-preparatieve richting en in verband daarmee bleef de analyse beperkt tot de bepaling van goud en zilver door de methoden van de cupellatie en de cementatie, later ook van het smelten met antimoonsulfide. Wanneer in latere tijd soms ook kwik en enkele andere metalen in ertsen werden bepaald, geschiedde dit door met het materiaal eenvoudig in het klein dezelfde bewerkingen uit te voeren als bij de technische bereiding van het metaal.

Met PARACELSUS begon in de eerste helft der 16e eeuw de tijd der *iatrochemici*, die de chemie een geheel nieuw doel gaven, namelijk de medici te helpen aan theoretische verklaringen van de ziekten en aan geneesmiddelen daartegen. Al was deze doelstelling zeker onzuiver, zij was toch gericht op de bestaande werkelijkheid en in deze tijd begon dan ook de ban der alchemistische voorstellingen langzamerhand te wijken. PARACELSUS gaf zijn nieuwe leer der drie elementen: zwavel, kwik en zout, waarvan overigens sommige zijner volgelingen al spoedig begonnen af te wijken. De practische doelstelling gaf aanleiding tot experimenteel werk, ook van analytische aard en zo ontstond er een belangrijk begin van kennis omtrent het chemische gedrag, niet meer alleen van de metalen, maar ook van zouten en andere stoffen. Deze kennis bleef eerst nog primitief, daar men nog slechts over enkele onderzoekingsmethoden beschikte en voornamelijk reacties langs de droge weg uitvoerde; reagentia voor het aantonen van bepaalde bestanddelen in oplossing waren nog bijna niet bekend; men beschreef de stoffen vooral naar hun uiterlijk en hun gedrag bij verhitting. Trouwens, het begrip „bestanddeel” was zelf nog onhelder in deze tijd, toen verschillende alchemistische ideeën nog nawerkten en velen nog geloofden in het ontstaan van geheel nieuwe stoffen bij chemische processen, en bijvoorbeeld de vorming van

as uit hout bij de verbranding opvatten als een soort transmutatie.

Evenwel — de experimentele weg had men ingeslagen; de zin voor het onderzoek der gegeven werkelijkheid werd steeds sterker en toen omstreeks het midden der zeventiende eeuw de medici van hun overschatting der chemie terugkwamen, had de chemie een eigen doelstelling gevonden: onderzoek van de samenstelling en de eigenschappen der stoffen door middel van ontleding en verbinding. Met het in het oog vatten van dit doel had de chemie tegelijk de weg ingeslagen van een steeds sneller gaande ontwikkeling, en het hoeft ons niet te verwonderen, dat juist de analyse, die bij het onderzoek immers een zo belangrijke rol speelt, van toen af grote vorderingen maakte.

In deze tijd bracht ROBERT BOYLE de analytische chemie een grote stap vooruit. Aanknopende bij het werk van voorgangers maakte hij op ruime schaal gebruik van reacties in oplossing en leidde daarmee de ontwikkeling van de analyse langs de natte weg in. Meer dan vroeger gedaan was, gebruikte hij plantenkleurstoffen, waarmee hij zelfs reagenspapier bereidde, voor het aantonen van zuren en basen. Vele, overigens gedeeltelijk reeds bekende reacties gebruikte hij om er de bestanddelen van een oplossing mee te herkennen. Zo toonde BOYLE bijvoorbeeld kalkverbindingen aan met zwavelzuur, sulfaten met kalkzouten, keukenzout met een zilveroplossing, en bestudeerde hij de reacties van metaalzouten met loog en ammoniak en het gedrag der neerslagen tegenover zuren. Het gebruik van een stof A als *reagens* op een stof B, omdat die twee bij hun chemische reactie met elkaar een karakteristiek verschijnsel veroorzaken, is sinds die tijd voorgoed in de analytische chemie aanwezig als onmisbaar hulpmiddel. Ik hoop U straks nog te tonen, dat juist in deze richting de chemische analyse in onze tijd weer uiterst belangrijke resultaten bereikt.

Niet onmiddellijk na BOYLE werd het onderzoek langs de natte weg de methode der kwalitatieve analyse. Nog lang handhaafde zich de oude gewoonte van het herkennen van een stof aan zijn uiterlijk, aan sommige fysische eigenschappen, aan de smaak en aan de producten bij reacties in droge toestand. Eerst tegen het einde der achttiende eeuw was de analyse in oplossing goed ingeburgerd en ook tot een zekere afronding gekomen. In dit verband noem ik, met voorbijgaan van andere verdienstelijke chemici, de namen van MARGGRAF, BERGMAN en SCHEELE. Vooral de Zweed BERGMAN onderzocht en beschreef uitvoerig en systematisch het gedrag van een groot aantal stoffen tegenover vele reagentia; hij lette nauwkeurig op de kleuren der neerslagen, zag het verschil tussen de reacties der metalen met loog en met alkalicarbonaat en

het verschil in kleur van vele neerslagen bij reacties bij gewone temperatuur en in de warmte; hij ontsloot vele ertsen met zoutzuur, de daarin onoplosbare met smeltend kaliumcarbonaat.

Ook de analyse langs de droge weg onderging in de achttiende eeuw een belangrijke verbetering door de invoering van het onderzoek op de kool met de blaaspijp. Het was vooral BERGMAN, die de methode van het onderzoek met dit overigens reeds eeuwen aan technici en ook aan chemici bekende, eenvoudige hulpmiddel meer algemeen ingang deed vinden.

Zo had tegen het einde der achttiende eeuw de kwalitatieve analyse de vorm verkregen, die nog thans bestaat, al is er sindsdien, dank zij de enorme uitbreiding der chemische kennis, nog zeer veel verbeterd, zowel in de methode als in het aantal, de gevoeligheid en de specificiteit der beschikbare reagentia.

Later dan de kwalitatieve kwam de *kwantitatieve* analyse tot ontwikkeling. Was dit enerzijds natuurlijk, daar er toch van kwantitatieve analyse geen sprake kan zijn voordat men over de kwalitatieve samenstelling der stof voldoende ingelicht is, anderzijds kwam daarin toch een neiging tot uiting, die van oude tijden af in de chemie aanwezig was geweest en ook bij de phlogiston-chemici nog ten volle zich deed gelden: het doel werd bereikt geacht, wanneer een kwalitatieve verklaring voor de verschijnselen gevonden was; kwantitatieve verhoudingen werden eenvoudig verwaarloosd, zelfs al waren ze bekend. Zo bleef STAHL zijn theorie over het ontwijken van phlogiston bij de verbranding verdedigen, ook nadat onomstotelijk aangetoond was, dat de metaalkalk meer weegt dan het oorspronkelijke metaal.

Wel waren er reeds in de zeventiende eeuw enkele chemici, die aan de kwantitatieve zijde der verschijnselen aandacht gaven en ook sprak LOMONOSSOW een eeuw later zelfs de wet van het behoud der massa bij chemische reacties uit, maar daarmee was hij ook toen nog zijn tijd ver vooruit, zodat deze wet geen erkenning vond.

Na HOMBERG's zeer onnauwkeurige onderzoeken over de hoeveelheden van verschillende zuren, nodig voor de neutralisatie van eenzelfde hoeveelheid kaliumcarbonaat, bleven aanvankelijk in de zeventiende eeuw kwantitatieve analyses nog uitzonderingen. Eerst tegen het einde van deze eeuw, tegelijk en in verband met het groeiend inzicht in de onjuistheid van de phlogiston-theorie, verkreeg het kwantitatieve onderzoek de belangstelling der chemici. Vooral de vorming der zouten uit base en zuur werd onderzocht, o.a. door BERGMAN, WENZEL, KIRWAN en RICHTER. Een

uiterst belangrijke en vruchtbare verbetering in de methodiek gaf BERGMAN door het te bepalen bestanddeel tot weging te brengen na omzetting in een gemakkelijk isoleerbare verbinding van bekende samenstelling en niet meer uitsluitend na isolatie van de te bepalen stof als zodanig.

De *nauwkeurigheid* der analyses liet meestal nog veel te wensen: relatieve fouten van meer dan tien procent waren in BERGMAN's werk niet zeldzaam, al waren er ook onderzoekers met betere resultaten. De oorzaak van deze onnauwkeurigheden lag ongetwijfeld zowel in het nog niet voldoende uitgewerkt zijn der analyse-methoden als in de onzuiverheid van vele onderzochte stoffen. Op dit punt deed de zeer kritisch ingestelde KLAPROTH belangrijk werk. Deze verbeterde vele analytische bepalingen en kon daardoor menig onjuist resultaat van anderen corrigeren; o.a. wees hij op de noodzakelijkheid, de neerslagen tot weging te brengen na een juiste droging, die hij meestal door gloeien bereikte. Ook brak KLAPROTH met de toenmalige gewoonte, de resultaten eerst te publiceren na een correctie volgens eer en goed geweten, en was hij de eerste, die de oorspronkelijke cijfers der analyse gaf, met een nauwkeurige beschrijving van de gevolgde methode, zodat het mogelijk werd, de resultaten later eventueel op betere basis opnieuw te berekenen.

De vele andere analytisch werkzame chemici uit de tweede helft der achttiende eeuw ga ik voorbij. Ik mag evenwel niet de naam van LAVOISIER onvermeld laten. Onder invloed van BLACK vooral werd hij de man, die het meten en wegen deed erkennen als werkelijk onmisbaar voor een soliede grondslag van de chemische kennis.

Het is hoofdzakelijk aan het kwantitatieve werk van LAVOISIER te danken, dat het juiste inzicht werd verkregen in het wezen der verbranding en dat de phlogiston-theorie, de eerste, maar onjuiste chemische theorie, van het toneel verdween.

De gevolgen van al dit analytische werk voor de chemie in haar geheel waren groot; zo groot, dat wij gerust mogen zeggen, dat tegen het einde der achttiende eeuw de ontwikkeling der chemische denkbeelden voornamelijk beheerst werd door de analyse.

De wet van het behoud der massa, die inmiddels algemene erkenning gevonden had, gaf een zekere controle op de juistheid van de kwantitatieve analyses, daar immers de som der gevonden bestanddelen gelijk moet zijn aan het totale gewicht der geanalyseerde stof. Op deze basis werden de fouten van vele vroegere analyses gevonden en in de methoden de nodige verbeteringen aangebracht. Ook ontstond nu het juiste gebruik, van iedere nieuw

verkregen stof de chemische samenstelling door een kwantitatieve analyse nauwkeurig vast te stellen.

Het begrip element, door BOYLE reeds in analytische zin gedefinieerd als met de beschikbare hulpmiddelen niet te ontleden stof, was door de chemici van zijn tijd niet aanvaard en ook na hem verdwenen de oude alchemistische ideeën hieromtrent slechts heel geleidelijk. Door het vele analytische werk in de achttiende eeuw werd dit proces nu definitief voltooid. Tevens werden in deze tijd en ook in het begin der negentiende eeuw vele nieuwe elementen ontdekt en uit sommige verbindingen, zoals de alkaliën, het daaraan ten grondslag liggende element voor het eerst geïsoleerd.

Als vanzelf leidde de analytische werkzaamheid der chemici tot het ontstaan der *stoechiometrie*, de studie van de gewichtsverhoudingen in de chemische verbindingen. Het eerst werden deze verhoudingen bepaald bij de zouten, en wel door HOMBERG en na hem door KIRWAN, BERGMAN, WENZEL en RICHTER. Door de uitvoerige analytische onderzoeken van de laatste vier kreeg men het juiste inzicht in de verhoudingen der hoeveelheden, waarin basen en zuren met elkaar reageren en zouten vormen en werd de wet van de blijvende neutraliteit bij dubbele omzettingen tussen neutrale zouten gevonden en zelfs het verband tusschen het zuurstofgehalte van een base en de hoeveelheid zuur, die hij kan neutraliseren. Op grond van dit alles gaf RICHTER zijn tabellen van verbindingsgewichten.

Aan deze onderzoeken lag ten grondslag de onderstelling — en RICHTER sprak die ook uit —, dat de samenstelling van deze verbindingen constant is; een onderstelling, die naar aanleiding van de tegengestelde opvatting van BERTHOLLET, alweer langs zuiver analytische weg, ook experimenteel werd bewezen, ditmaal door den Fransman PROUST.

Puur analytisch werk was ook het vinden van de wet der eenvoudige verhoudingen door DALTON, die voor het eerst de hoeveelheden van een element B, die zich met een element A verenigen tot verschillende verbindingen, betrok op dezelfde hoeveelheid van A.

DALTON was het ook, die de verklaring van deze wet wist te geven op grond van de sinds BOYLE en NEWTON weer in de chemie aanwezige *atomistische* voorstellingen. Uit enkele eenvoudige onderstellingen omtrent het gewicht der atomen en de aantallen, waarin zij zich tot verbindingen verenigen, volgde direct de wet der multiplen proporties, evenals die van de toen juist weer gevonden wet van het stofbehoud bij chemische reacties en die van de constante samenstelling der chemische verbindingen.

De door DALTON eigenlijk meer speciaal voor de gassen gegeven ideeën werden door anderen onmiddellijk ook voor andere stoffen geverifieerd en de atoomtheorie werd spoedig algemeen aanvaard, al bleven voorlopig nog vele chemici staan bij de zuiver analytische zin van het begrip atoom en waren zij huiverig voor een al te concrete opvatting. De onzekerheid op dit punt kon eerst langzamerhand overwonnen worden door naast analytische ook andere chemische en vooral physische gegevens in de beschouwingen te verwerken. Inmiddels had de chemie een nieuwe, zuiver analytische taak gekregen: bepaling van de verschillende atoom- of aequivalentgewichten, waaraan dan ook door velen gearbeid werd, onder wie zeker BERZELIUS de vruchtbaarste was.

Het spreekt welhaast vanzelf, dat onder dit alles de nauwkeurigheid der analyses, die in de vorige eeuw nog zoveel te wensen liet, gaandeweg belangrijk verbeterde.

Een geheel nieuwe methodiek gaf GAY-LUSSAC, die omstreeks 1825 de eerste *volumetrische* methoden uitwerkte ter bepaling van chloor, alkali en zilver. In 1846 voerde MARGUÉRITTE het kaliumpermanganaat in voor het titreren van ijzer en nog later ontwikkelde BUNSEN de jodometrie. Door MOHR, VOLHARD en vele anderen werden nog tal van volumetrische bepalingen uitgewerkt en thans worden de titratie-methoden minstens evenveel toegepast als de gravimetrische, dank zij de tijdsbesparing door het vervallen van vele scheidingen, filtraties en wegingen.

De analyse der gassen, welker chemische reacties zoveel hebben bijgedragen tot de groei der moleculaire theorie (DALTON, GAY-LUSSAC) ontwikkelde zich vrij laat: eerst tegen het midden der negentiende eeuw verbeterde BUNSEN de methoden der absorptie en der verbranding zo, dat ook de gassen nauwkeurig konden geanalyseerd worden. En ik hoef wel niet te beschrijven welk een uitvoerig en belangrijk gebruik de techniek nog dagelijks maakt van de gasanalyse, die na BUNSEN nog door WINKLER en anderen verder uitgewerkt en gedeeltelijk ook sterk vereenvoudigd is.

De samenstelling der *organische* stoffen werd in het algemeen eerst later bekend dan die van vele anorganische. Vooral LAVOISIER zag in, dat koolstof, waterstof en zuurstof de voornaamste elementen in deze verbindingen zijn; hij bepaalde ook reeds, hoewel nog niet zeer nauwkeurig, deze drie elementen uit het zuurstofverbruik en uit de hoeveelheid gevormd koolzuurgas bij de verbranding. GAY-LUSSAC en THÉNARD oxydeerden met kaliumchloraat; BERZELIUS verfijnde deze oxydatie en ontwierp voor de bepaling van het gevormde water en koolzuur de methode van de weging na absorptie. GAY-LUSSAC verbeterde de verbranding nog verder door

toepassing van het heden ten dage nog gebruikelijke koperoxyde. LIEBIG voerde het bekende kali-apparaatje in en bracht omstreeks 1830 de organische analyse in de vorm, die de oudere chemici der huidige generatie allen uit ervaring kennen met later nog uitgewerkte aanvullingen voor het geval, dat ook stikstof, zwavel of halogenen aanwezig zijn.

Evenals de anorganische kon ook de organische chemie zich eerst ontwikkelen op de basis der analyse. Dat ook de organische verbindingen volgens de stoichiometrische wetten zijn samengesteld, wat lang was betwijfeld, bleek nu spoedig. En van toen af kon de groei der inzichten ook op het gebied der organische chemie doorgaan, een groei, die tot de huidige dag zelfs in steeds versneld tempo zich heeft voortgezet.

Wij hebben in het voorafgaande gezien, dat de rechte ontwikkeling der chemie in hoofdzaak eerst mogelijk was nadat en naarmate de chemische analyse een soliede basis van experimentele feiten had verschaft. Naar gelang nu de chemie groeide, onderging deze verhouding een aanzienlijke wijziging: de analyse groeide weer verder uit naarmate de chemische kennis toenam. Na ongeveer het midden der vorige eeuw ontwikkelde de chemie zich steeds meer in de fysisch-chemische richting, en ook de analytische chemie heeft in zeer sterke mate de bevruchtende werking der physica ondergaan.

Zeer opvallend komt dit tot uiting in de vele tegenwoordig toegepaste zuiver fysische analyse-methoden. Daarvan is de *spectrale analyse* wel een der oudste. Zij werd in 1860 door BUNSEN en KIRCHHOFF uitgewerkt, die, zoals algemeen bekend, bij het onderzoek der spectra van verschillende verbindingen der alkali- en aardalkali-metalen vonden, dat het emissiespectrum steeds karakteristiek is voor het aanwezige metaal. Reeds dadelijk bleek, dat deze methode bij uitstek geschikt was voor het opsporen van minimale hoeveelheden van sommige elementen; zij toonden bijvoorbeeld lithium aan o.a. in orthoklaas, kaliglas en in sigarenas. De ontdekking van de elementen caesium en rubidium in het volgende jaar was een prachtige bevestiging van de mogelijkheden der spectrale analyse.

In de loop van de tijd werden de spectrale apparaten sterk verfijnd en leerde men behalve de vlam ook de electrische lichtboog en vonk gebruiken ter opwekking van de lichtemissie. Daardoor werd de methode ook voor kwantitatieve analyse geschikt, mits de nodige voorzorgen in acht genomen worden, speciaal wat de omstandigheden der emissie betreft: de kwantitatieve spectrale

analyse is namelijk een uitgesproken empirische methode, d.w.z. dat de samenstelling van het onderzochte materiaal niet direct uit het resultaat volgt, maar eerst gevonden wordt door vergelijken met een spectrogram van een geschikt standaardmateriaal, opgenomen onder nauwkeurig gelijke omstandigheden. Het vraagt veel zorg deze omstandigheden — o.a. vorm, afmeting en samenstelling der elektroden, capaciteit en zelfinductie van de stroomkring, eigenschappen van het fotografische materiaal — volkomen te reproduceren. Bovendien is de intensiteit van een spectrale lijn lang niet onder alle omstandigheden recht evenredig met de concentratie van het emitterende element in de vonk, maar ook afhankelijk van hoeveelheden en aard der overige aanwezige elementen. In de laatste tientallen jaren is enorm veel werk verricht om deze afhankelijkheid vast te leggen en de spectrale analyse wordt dan ook reeds op grote schaal toegepast, zowel in wetenschappelijke als in technische laboratoria, vooral voor het onderzoek en de controle van metalen en legeringen, maar ook van stoffen als rubber en kunstzijde. Wel zijn de kwantitatieve bepalingen doorgaans minder nauwkeurig dan de chemische methoden, maar de voordelen zijn zeer belangrijk: geschiktheid voor seriewerk, snelle uitvoering, bepaling of vaststelling van alle aanwezige elementen tegelijk, mogelijkheid van onderzoek van afzonderlijke plaatsen van het materiaal, het documentaire karakter van het verkregen spectrogram, en voor de kwalitatieve analyse de grote gevoeligheid en volkomen specificiteit.

Wanneer het optische spectrum van een element niet voldoende bekend of te ingewikkeld is, kan het röntgenspectrum, dat een zeer eenvoudige functie van het atoomnummer is, soms een uitnemend hulpmiddel zijn. In de jongste tijd zijn enige elementen, nl. hafnium, rhenium en masurium door middel van hun röntgen-lijnen ontdekt. Ook de techniek maakt van deze spectra hier en daar gebruik.

Na de emissie- zijn ook de absorptiespectra gebruikt als basis van analytische bepalingen. De specificiteit is hier geringer door de grotere breedte der absorptiebanden. Toch kan bij fotografisch vastleggen van het gehele absorptiespectrum nog een groot aantal karakteristieke kenmerken tot uiting komen en daardoor meer dan één bestanddeel tegelijk gevonden of bepaald worden. De eenvoudigste methode, die misschien ook het meest wordt toegepast, is die van de visuele vergelijkende colorimetrie, waarbij de kleur van het te bepalen bestanddeel in een oplossing, eventueel met behulp van een comparator, wordt vergeleken met die van een oplossing, die hetzelfde bestanddeel bevat in bekende concen-

tratie. Meestal wordt de te bepalen stof eerst door een chemische reactie omgezet in een andere, die karakteristiek en intensief gekleurd is. Verwijdering van het niet specifiek geabsorbeerde deel van het licht door middel van filters kan de fout, die anders wel enige procenten bedraagt, terugbrengen tot op zijn best één procent.

Bij de objectieve colorimetrie wordt het door de te analyseren stof doorgelaten licht langs thermo-electrische of foto-electrische weg omgezet in een verandering van een electrische stroom. Dit principe biedt meteen de mogelijkheid van automatische registratie en vindt dan ook in de laatste tijd steeds meer toepassing ook in de techniek.

Daar zowel als in het laboratorium is de analyse door middel van lichtabsorptie reeds een hulpmiddel geworden van zeer grote en nog dagelijks toenemende betekenis. Enkele belangrijke toepassingen zijn b.v. de automatische controle van de samenstelling van technische gassen, controle der constitutie van organische moleculen, vele medische en biochemische, maar ook zeer veel technische analyses. Vaak kunnen nog zeer geringe hoeveelheden stof, eventueel bij aanwezigheid van andere, herkend of bepaald worden.

Een van de nieuwste fysische analyses, die zowel kwantitatieve als kwalitatieve resultaten geeft, is de door HEYROVSKY uitgewerkte *polarografische* methode, die berust op het bepalen van de stroomsterkte als functie van de aangelegde spanning bij het voeren van een electrische stroom door een gegeven oplossing.

Hierbij wordt gebruik gemaakt van een groot, niet-polariseerbaar kwikoppervlak als anode en van druppelend, dus steeds ververst kwik als kathode; daardoor zijn storende werkingen der polarisatie opgeheven. De potentiaalsprong tussen anode en oplossing blijkt constant, zodat de plotselinge vergrotingen van de stroomsterkte, die optreden bij continu toenemen van de klemspanning, uitsluitend gevolg zijn van reducties aan de kathode. Theoretisch zowel als experimenteel blijkt nu, dat de spanning, waarbij zo'n plotselinge toename van de stroomsterkte optreedt, voor elk reduceerbaar ion wordt beheerst door de bekende vergelijking van NERNST; daarbij ligt in elke sprong een buigpunt, waarvan de ligging onafhankelijk is van de concentratie; aan de spanning, waarbij dit buigpunt optreedt, is het ion dus kwalitatief te herkennen. Op elke sprong in de kromme volgt een horizontaal deel, dat de verzadigingsstroom weergeeft, die, onafhankelijk van de toename der spanning, alleen beheerst wordt door de diffusiesnelheid der ionen naar de kathode door het ionenvacuum heen, en

dus evenredig is met de concentratie in de oplossing; hiermee is de mogelijkheid voor de kwantitatieve bepaling gegeven.

Polarografisch kunnen al die stoffen bepaald worden, die gereduceerd worden bij potentialen beneden ongeveer 2 Volt, de spanning, waarbij de storende ontwikkeling van waterstof begint. Niettemin kunnen de meeste anorganische kationen en vele anorganische en organische anionen en niet-electrolyten worden bepaald, en wel tot in zo geringe concentraties, dat analyse langs chemische weg nauwelijks meer mogelijk zou zijn. Daarbij kunnen met één meting vele bestanddelen gelijktijdig worden gevonden; alleen bij coïncidentie van twee of meer reductiepotentialen kan een scheiding, bijvoorbeeld door middel van een groepreagens, nodig zijn, of men kan de reductiepotentiaal van bepaalde bestanddelen veranderen door complexvorming.

De polarografische methode leent zich voor analytische controle van systemen van de meest uiteenlopende aard, in de techniek zowel als in het laboratorium en voldoet door haar grote snelheid en bijna geheel automatische uitvoering aan belangrijke eisen des tijds.

Behalve de spectrale en de polarografische vinden nog veel andere fysische metingen toepassing voor analytisch doel. In principe kan elke meetbare fysische grootheid dienen om een hoeveelheid stof door die meting te bepalen of te herkennen. De meeste der in aanmerking komende grootheden zijn echter niet of weinig specifiek, zoals b.v. soortelijk gewicht, viscositeit, brekingsindex, diffusie van het licht, electrisch geleidend vermogen, diëlectrische constante. Dergelijke eigenschappen lenen zich dan ook slechts voor de analyse van voornamelijk binaire mengsels, waarvan de componenten bekend zijn.

Het zou ons te ver voeren, de methoden, gebaseerd op de meting van al deze grootheden, te gaan bespreken. Liever willen wij een ogenblik aandacht geven aan de verbeteringen in de zuiver chemische analyse.

In de loop der negentiende eeuw werd de chemie in steeds sterkere mate bevrucht door de physica, een inwerking die ook thans nog onverminderd doorgaat en die dat grote deel der exacte wetenschappen in het leven riep, dat samengevat wordt onder de naam „fysische chemie”. Hoogst belangrijk voor de chemische analyse was vooral de ontwikkeling der *electrochemie*, die, ingezet door FARADAY, ten slotte ARRHENIUS in 1887 leidde tot zijn theorie der in oplossing afzonderlijk bestaande ionen. Toepassing van de wet der massawerking op de evenwichten tussen electrolyten in op-

lossing leidde tot de invoering van begrippen als oplosbaarheidsproduct en dissociatieconstante en leverde een eenvoudige verklaring van de invloed van zuren en andere electrolyten op de oplosbaarheid van weinig oplosbare verbindingen. Een zeer vruchtbare completering betekende de theorie van WERNER omtrent de bouw der complexe verbindingen.

Het verdiepte theoretische inzicht voerde vanzelf tot — soms geringe, maar wezenlijke — verbeteringen in vroegere voorschriften. Ik denk b.v. aan de nauwkeurige regeling der p_H bij het neerslaan van zink als zinkammoniumfosfaat, waardoor deze van DAKIN afkomstige bepaling thans zo uitermate betrouwbaar is, en aan de tegenwoordig gebruikelijke nauwkeurige dosering der reagentia bij het neerslaan van magnesiumammoniumfosfaat ter wille van een juiste samenstelling van het neerslag.

Ook de *colloidchemie* leverde belangrijke bijdragen tot de voordeelingen der chemische analyse. Het onderzoek van het uitvlokken der colloïdale neerslagen in verband met de adsorptie van bepaalde ionen uit de oplossing en de nadere studie van deze adsorptieverschijnselen en van het gedrag der colloïden en der geadsorbeerde ionen bij het verouderingsproces na het neerslaan leidden tot gewenste afronding en verbetering in menige analyse. Ook vele kristallijne neerslagen zijn reeds op hun eigenschappen met betrekking tot coprecipitatie en op hun gedrag bij het verouderen onderzocht. Mooie analytische resultaten der colloïdchemie zijn ook de adsorptie-indicatoren in de volumetrie en, in de z.g. chromatographische analyse, de toepassing van adsorptie ter afscheiding en bepaling uit oplossingen van stoffen, tot nog toe voornamelijk van biologische herkomst.

De zo straks genoemde ontwikkeling der electrochemie leidde niet alleen tot de opstelling der ionentheorie, maar had ook rechtstreeks belangrijke practische resultaten in de vorm van de vele *electrolytische* bepalingen, die ons thans ten dienste staan. De verkregen kennis omtrent de evenwichten tussen electrode en oplossing en die tussen de ionen en complexen in de oplossing, gevoegd bij het minutieus onderzoek van de invloed van factoren als temperatuur, stroomdichtheid en concentraties heeft de analytici de beschikking gegeven over — soms zeer snelle — electrolytische methoden voor de bepaling van welhaast alle en voor de onderlinge scheiding van zeer vele metalen.

Niet alleen de gravimetrie, ook de *volumetrie* maakte grote vorderingen ten gevolge van de groei der physische chemie. De titraties bleven niet langer slechts empirische toepassingen van enige chemische reacties met meting van de volumina der oplossin-

gen. Dank zij de kennis der evenwichten tussen diverse ionen en moleculen, numerisch uitgedrukt door oplosbaarheidsproducten, dissociatieconstanten en oxydatie-reductiepotentialen der reagerende stoffen zowel als der indicatoren, is het ons nu mogelijk, althans in verdunde oplossingen het verloop van de concentraties der reagerende ionen tijdens de gehele titratie te berekenen, op grond van deze berekening de juiste indicator te kiezen en ten slotte een — thans volkomen verantwoorde — correctie op het resultaat der titratie aan te brengen wegens de door de ligging der evenwichten veroorzaakte systematische titratiefout. Talloos zijn de toepassingen der titratiemethoden, niet alleen op wetenschappelijk, maar ook op technisch, biologisch en medisch gebied.

Maar behalve van chemische indicatoren leerde de electrochemie ook van twee fysische grootheden gebruik maken ter vaststelling van het eindpunt der titratie, nl. van het electrisch geleidend vermogen der oplossing en van de potentiaalsprong tussen de oplossing en een voor elk geval afzonderlijk te kiezen geschikte electrode. Beide methoden hebben het voordeel, dat de als indicator dienende grootheid niet, zoals een chemische indicator doet, slechts één stadium der reactie aangeeft, maar tijdens het gehele verloop der titratie gemeten wordt, zodat eventueel meer dan één bestanddeel door één titratie kan bepaald worden. Nog belangrijker is, dat op deze wijze ook gekleurde of troebele oplossingen onderzocht kunnen worden en dat nog reacties dienst kunnen doen, waarvoor een geschikte chemische indicator niet bekend of zelfs niet mogelijk is, zoals neerslagreacties, waarbij de onoplosbare stof een groot oplosbaarheidsproduct heeft. De conductometrische titratie met zijn grafische bepaling van het stoechiometrische punt leidt hier gewoonlijk tot het doel.

Om deze gunstige eigenschappen worden zowel de conductometrie als de potentiometrie, die zich beide uitnemend voor serie-werk lenen, steeds meer toegepast ook in de practijk, vooral sinds in de laatste jaren belangrijke verbeteringen in de apparaturen werden aangebracht, onder meer onder invloed van de radio-techniek.

De nu geschetste voortgang der kwantitatieve analyse hield, als gezegd, nauw verband met de ontwikkeling der theoretische inzichten. Een belangrijke completering van *technische* aard op het gebied eerst van de kwalitatieve, later ook van de kwantitatieve analyse, was het ontstaan der *microchemie*, waarin o.a. HAUSHOFER en onze landgenoot BEHRENS een groot aandeel hebben gehad. Aan hun werk vooral is het te danken geweest, dat het microscoop een belangrijk hulpmiddel werd in de chemische analyse. Om-

streeks 1885 formuleerde BEHRENS de voorwaarden, waaraan een verbinding moet voldoen om bij waarneming onder het microscoop te kunnen dienen als bewijs voor de aanwezigheid van een zijner ionen, en thans beschikt de analytische chemie over vele microscopische reacties, die ons in staat stellen, hoeveelheden stof van slechts enkele milligrammen of minder op hun samenstelling te onderzoeken.

Voor de kwantitatieve analyse was het PREGL, die een geheel nieuwe techniek met eigensoortige apparaten ontwikkelde, ten-einde met enkele milligrammen van een organische stof een volledige analyse te kunnen uitvoeren. Deze micro-analyse is door EMICH en vele anderen ook uitgebreid tot de anorganische stoffen.

De kwantitatieve analyse op micro-schaal is van groot belang gebleken bij, en ook sterk gestimuleerd door biochemische en medische onderzoekingen, waar zo vaak zeer belangrijke stoffen slechts in uiterst geringe hoeveelheden ter beschikking komen. Maar ook bij zuiver chemische onderzoekingen heeft reeds menigmaal de micro-analyse uitkomst gegeven wanneer het er op aankwam de luttele opbrengst van veel en moeizaam preparatief werk toch nog te kunnen analyseren. De grote besparing aan ruimte, materialen en tijd heeft zelfs reeds er toe geleid, dat in de organische en aanvankelijk ook al in de anorganische chemie de micro-de macro-analyse begint te verdringen. Deze verdringing zou zeker reeds veel verder voortgeschreden zijn, indien niet het belangrijke verschil in techniek de chemici in het algemeen er van weerhield zich de methoden der kwantitatieve micro-analyse, aanvankelijk ten koste van veel tijd en moeite, eigen te maken.

Minder zwaar schijnt deze moeilijkheid te wegen met betrekking tot de kwalitatieve analyse op z.g. semimicro-schaal, die in de tegenwoordige tijd steeds meer ingang vindt. In de laatste decennia zijn door het werk van FEIGL en anderen tal van micro-reacties uitgewerkt, waarmee bestanddelen in hoeveelheden van b.v. 10 γ en minder kunnen worden aangetoond, gewoonlijk in één druppel, terwijl de benodigde apparatuur: druppelplaat, kleine kroesjes, horlogeglasjes, reagenspapier — weinig speciale ervaring vereist.

In de druppelanalyse gebruikt men vooral reagentia, die een sterk kleureffect veroorzaken en dus zeer gevoelig zijn, waardoor het mogelijk wordt, met kleine hoeveelheden stof te werken, wat veel tijd bespaart. Maar behalve op gevoeligheid wordt bij de keuze der reacties ook gelet op specificiteit. Daardoor toch wordt de zekerheid der analyseresultaten vergroot en kunnen vele scheidingen vervallen, wat nog meer tijdsbesparing geeft.

Het zoeken naar geschikte identiteitsreacties en het beproeven

der reagentia heeft geleid tot een veelvuldig gebruik van bepaalde typen van chemische omzettingen. Vooral de vorming van complexe verbindingen wordt veel toegepast, nu eens om een storend ion te „maskeren”, dan weer ter vergroting van de reactiviteit van het gezochte bestanddeel, maar vaak ook direct om een bepaald ion aan te tonen. Voor dit doel worden steeds meer organische reagentia gebruikt en wel vooral zulke, die tot inwendige complexvorming in staat zijn tengevolge van de aanwezigheid van een zoutvormende en een complexvormende groep in hetzelfde molecuul. Een dankbaar gebruik wordt gemaakt van de omstandigheid, dat sommige configuraties slechts reageren met één ion of enkele ionen, dus in hoge mate specifiek zijn. Zo geven b.v. alle organische verbindingen met een oxim-groep aan twee naast elkaar gelegen koolstofatomen in neutrale of ammoniakale oplossing karakteristiek gekleurde, onoplosbare nikkelverbindingen, mits de beide koolstofatomen alifatisch zijn. Daar het nu verder mogelijk is, sommige eigenschappen van het reagens — b.v. oplosbaarheid — en van het neerslag — b.v. oplosbaarheid, kleur — in gewenste richting te veranderen, liggen er juist op het gebied der organische reagentia mogelijkheden, waarvan er door systematisch onderzoek reeds vele aan het licht gebracht en uitgebuit zijn.

Het zoeken naar gevoelige en specifieke reagentia en het beproeven van hun toepassing onder verschillende omstandigheden, waarbij ter opheffing van storingen en dubbelzinnigheden een groot aantal chemische reacties te hulp geroepen wordt, heeft in belangrijke mate nieuw leven gebracht in de analytische chemie, en de kennismaking met en het gebruiken van deze velerlei reacties heeft voor den chemischen student ongetwijfeld grote didactische betekenis. Ook heeft men het totnogtoe bereikte reeds weten te gebruiken ter bekorting en verbetering van de systematische kwalitatieve analyse; in dit verband moge ik het verkorte systeem van VAN NIEUWENBURG en mej. DULFER noemen.

En hiermee wil ik mijn bespreking van de ontwikkeling der analytische chemie beëindigen. Niet zonder zekere onvermijdelijke willekeur in de keuze der voorbeelden heb ik getracht U te doen zien hoe de analyse, die, aanvankelijk eeuwen lang tot schade der chemie verwaarloosd, later gedurende enige tijd de drijvende kracht dezer wetenschap geweest is, daarna een iets bescheidener rol vervult. Daarbij is de betekenis der analyse uitgegroeid tot ver buiten haar oorspronkelijk terrein. Niet alleen de chemische en vele andere industrieën, maar ook alle afdelingen der exacte wetenschap maken dagelijks en in nog voortdurend toenemende

mate gebruik van de chemische analyse. Zonder haar zou het tegenwoordige peil der industrie zowel als van de exacte wetenschappen volkomen ondenkbaar zijn en zo zien wij dan ook in de analytische chemie een belangrijke functie der empirische wetenschappen zeer duidelijk aan de dag treden: de mens te dienen bij de vervulling van de cultuurtaak, hem aan het begin der eeuwen opgedragen.

Bij het einde dezer openbare les spreek ik gaarne mijn dank uit aan Heren Directeuren der „Vereeniging voor Hooger Onderwijs op Gereformeerden Grondslag”, Heren Curatoren van deze universiteit en aan de Wis- en Natuurkundige faculteit voor het vertrouwen, in mij gesteld.

Van harte hoop ik, dat het mij gegeven zal zijn in het thans aanvaarde ambt met vrucht mede te werken aan het onderwijs in de chemie aan de Vrije Universiteit.

Ik heb gezegd.

