

# KURZE GESCHICHTE DER ANALYTISCHEN CHEMIE

Von

F. SZABADVÁRY

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 27. Oktober 1957)

*Altertum und Mittelalter.* Die ersten Angaben der analytischen Chemie findet man, wie bei jeder Wissenschaft, im Altertum. Während jedoch die Griechen in vielen anderen Wissenschaften schon bedeutende Erfolge erzielten, hinterließen sie auf analytischem Gebiet nur einzelne unbedeutende praktische Hinweise, von denen einige erwähnt werden sollen. DIOSKORIDES und PLINIUS (1. Jh. u. Z.) berichten z. B. über den Nachweis der Fälschung von Grünspan. Hierzu wurde auch Gallapfelsaft zur Erkennung des Eisenvitriols, das häufig zur Fälschung verwendet wurde, benutzt. Man unternahm auch Wasseruntersuchungen. VITRUVIUS (1. Jh. u. Z.) beurteilte die Reinheit des Wassers aus dem Siedepunkt und aus der Menge des nach Verdampfen zurückbleibenden Rückstandes. Das Leydener Papier (220 u. Z.) enthält Angaben über die Reinheitsprüfung verschiedener Metalle. Die Edelmetallbestimmung durch Kupellation gelangte schon ziemlich früh zu beträchtlicher Genauigkeit. Das Verfahren findet man schon ziemlich gut bei AGARTHIDES (2. Jh. v. u. Z.) beschrieben. Im Zeitalter der Alchemie entwickelte sich die Kupellation schon zur Vollständigkeit. GEBER (8. Jh. u. Z.) und ALBERTUS MAGNUS (1205—1280) benutzten sie schon fast in der Form wie man sie noch heute ausführt. Ein Erlaß König Philipps von Frankreich vom Jahre 1343 enthielt schon genaue Vorschriften betreffs der Ausführung der Kupellation beim Münzprobieren [1]. Die Analyse auf nassem Wege war dagegen sehr unentwickelt, dies aber verständlich, da die Alchemie zum größten Teil aus Schmelzprozessen bestand. Erst nach Erfindung der Mineralsäuren konnte sich die Chemie der Lösungen ausbilden. ALBERTUS MAGNUS konnte schon Gold von Silber durch Salpetersäure trennen. Allmählich lernte man das Verhalten der Stoffe in Lösungen kennen, und damit beginnt die Entwicklung der qualitativen Analyse.

*Qualitative Analyse.* BASILIUS VALENTINUS (Ende 16. Jh.) gelang es schon, im ungarischen Eisen Kupfer und im ungarischen Kupfer Silber nachzuweisen. Wie er jedoch dies erreichte, darüber berichtet er nichts. Viele der üblichen qualitativen Reaktionen sind gewiß schon sehr alt. LIBAVIUS († 1616) gab bereits eine ziemlich brauchbare Beschreibung der Wasseruntersuchung [2]. TACHENIUS zählte die Reaktionen auf, die Gallapfelsaft und Lauge mit ver-

schiedenen Metallen geben [3]. BOYLE war jedoch der erste, der systematisch die zur Erkennung der verschiedenen Stoffe geeigneten Verfahren sammelte und mit neueren zu erweitern versuchte. Er benutzte auch zuerst den Begriff »Analyse« im heutigen Sinne in seinem »Chymista scepticus« (1661). BOYLE kannte schon viele Reaktionen, wie z. B. die der Schwefelsäure und der Ammonsalze mit Kalk, des Kochsalzes mit Silber, des Arsens mit Quecksilber usw. und verwendete verschiedene Pflanzensäfte (Lakmus, Veilchen, Kornblume) zur Erkennung der sauren und alkalischen Stoffe. Im Phlogistonzeitalter wurde die analytische Entwicklung noch mehr beschleunigt. Gewiß spielte dabei die entstehende Hüttenindustrie eine bedeutende Rolle, die zur Analyse der Erze drängte. Die meisten Mineralien wurden auch in jener Zeit mehr oder weniger gut, aber doch analysiert, wobei wieder ein Schmelzverfahren, nämlich das Lötrohr, geholfen hatte. Dies wurde wahrscheinlich aus der Glasindustrie übernommen. In der Entwicklung der Lötrohrverfahren hatte Schweden den Vorrang. Die ersten Methoden findet man bei RINMAN [5], SWAB [4] und besonders CRONSTEDT [6]. BERGMAN [7] verbesserte und systematisierte die Lötrohrproben, die dann die Vervollkommnung GAHN und BERZELIUS [8] verdanken. Die Gasanalyse wurde meistens in England betrieben. Die pneumatische Wanne stammt von HALES, Quecksilber als Sperrflüssigkeit von PRIESTLEY. Das Wirken von PRIESTLEY, SCHEELE, BLACK und CAVENDISH war fast ausschließlich analytischer Natur. Hier sei ihr Wirken doch nicht behandelt, da ja ihre Entdeckungen epochemachend in der Chemie waren und allgemein bekannt sind. Es sei zur Illustration CAVENDISHS Genauigkeit nur erwähnt, daß er im Luftstickstoff sogar die Anwesenheit eines winzigen Anteiles fremden Gases bemerkte. Wie es sich nach 130 Jahren zeigte, war das nichts anderes als die Edelgase. In der Beschreibung ihrer Methoden, das uns hier am meisten interessiert, waren die erwähnten Forscher jedoch alle ziemlich wortkarg. Die Anwendung der Reaktionen der Cyanide und Eisencyanide führte MARGGRAF ein. Der größte Analytiker des 18. Jahrhunderts war BERGMAN (1735—1784), Professor der Chemie zu Upsala. Er war kein so großer Entdecker wie seine erwähnten Zeitgenossen, jedoch ein Methodiker, der in seinen vielen Werken die verschiedensten Gebiete der Analyse, wie Erze, Metalle, Silikate, Wasser usw., systematisch beschrieb. Man könnte sagen, er schuf die analytische Chemie als eine ihr Gebiet umfassende Wissenschaft. Der alkalische Aufschluß der Silikate ist unter vielen anderen ebenfalls Bergman (oder Scheele) zu verdanken. BERGMAN kannte und benutzte schon fast alle heute üblichen klassischen qualitativen Reaktionen, ausgenommen  $H_2S$ , dessen analytische Anwendung GAY LUSSAC erst im Jahre 1811 einführt [9]. R. FRESENIUS faßte dann die qualitativen Kenntnisse in seiner »Anleitung zur qualitativen Analyse« (1840) endgültig zusammen. Der dort angegebene Analysengang auf nassem Wege ist noch heute beinahe derselbe, höchstens mit organischen Reagenzien ergänzt, deren erstes das Gemisch von  $\alpha$ -Naphthylamin und Sulfanilsäure war, durch GRIESS [10] bzw. ILOSVAY [11]

zum Nitritnachweis empfohlen. Die ersten kristallographischen Untersuchungen unternahm LOVITZ am Ende des 18. Jahrhunderts.

*Gravimetrie.* Die Ergebnisse der analytischen Chemie des 18. Jahrhunderts ermöglichten das Zustandekommen der grundlegenden chemischen Theorie. Dies geschah vor allem durch LAVOISIER, RICHTER, PROUST und DALTON. Ihre Ideen hatten eine starke Wirkung und gaben der Analyse einen neuen Aufschwung, aber schon in quantitativer Richtung. Die ersten Versuche zu quantitativen Bestimmungen unternahm man allerdings schon früher. So z. B. versuchte HOMBERG [12] schon 1699, die zur Neutralisation von Pottasche notwendigen Mengen der Säuren zu bestimmen. MARCGRAF [13] bestimmte genau wieviel AgCl aus 2 Unzen Silber entsteht und empfahl, statt Kupellation so die Reinheit des Silbers zu prüfen. BERGMAN erkannte ebenfalls, daß man Metalle zu ihrer Bestimmung nicht in reinen Zustand bringen, sondern sie nur in eine solche Verbindung umwandeln muß, die leicht trennbar und deren Zusammensetzung bekannt ist. Er bestimmte auch zu diesem Zwecke die prozentige Zusammensetzung von vielen Verbindungen; seine gefundenen Ergebnisse waren jedoch sehr fehlerhaft. Zu weit besseren Resultaten gelangte zu dieser Zeit WENZEL [14]. Seinen Ergebnissen vertrauten jedoch seine Zeitgenossen nicht, u. zw. eben deshalb, weil sie von jenen BERGMANS abwichen. Der hervorragendste Analytiker der Übergangszeit war KLAPROTH. Er richtete eine besondere Sorgfalt auf Trocknung und Glühen bis Gewichtsbeständigkeit und berechnete als erster die Fehlermöglichkeiten seiner Analysen. Nach Ausbildung von DALTONS Atomtheorie war das Wirken von BERZELIUS grundlegend für die quantitative Analyse. Man kann sich heute kaum vorstellen, wie er überhaupt alle seine Leistungen vollbringen konnte, besonders wenn man in Wöhlers Erinnerungen [15] über die sehr bescheidene Ausstattung seines einfachen Laboratoriums liest und in Betracht zieht, daß damals die Herstellung der meisten Reagenzien auch zur Aufgabe des Analytikers gehörte. Die ersten ausgesprochenen, die Analyse in ihrer Gesamtheit umfassenden Lehrbücher stammen, abgesehen von BERGMANS einige spezielle Gebiete behandelnden Werken, ebenfalls aus jener Zeit, wie das Werk von LAMPADIUS »Analyse der Mineralkörper« (1802) und das noch ausführlichere »Handbuch der analytischen Chemie« (1821) von PFAFF. Ein beträchtlicher Teil des letzteren handelt z. B. nur über Herstellung der Reagenzien. Auch noch so einfache Chemikalien wie Salpetersäure, Bleiessig, Phosphorsäure usw. mußte damals der Analytiker selbst erzeugen. Es ist hier kein genügender Raum um über das Schaffen von BERZELIUS ausführlicher zu berichten. Allein die Feststellung der Atomgewichte der damals bekannten Elemente, was nur ein Teil seines Lebenswerkes ist, würde für lange Frist einem ganzen Institut als Aufgabe genügen. BERZELIUS benutzte schon kleine Einwaagen von 1—2 g, während die Analysen von KLAPROTH noch aus Einwaagen von 10—50 g ausgingen. BERZELIUS führte viele neue Geräte ein, wie Epruvetten, Spiritusbrenner, Scheidetrichter

usw. Seine Waage war von mg-Genauigkeit. Es scheint, daß das Verfahren des Veraschens der Niederschläge samt Filterpapier von ihm stammt; allerdings waren seine Papiere noch nicht aschenfrei, da er das Gewicht der Papierasche aus seinen Ergebnissen subtrahierte. Die Anwendung von HF kommt ebenfalls zuerst bei ihm vor. Nach BERZELIUS ist die gravimetrische Analyse im wesentlichen vollendet. Seither bedeuten die organischen Reagenzien den wichtigsten neueren Beitrag dazu. Als erstes wurde das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol von ILINSKI und KNORRE [16] zur Cobaltbestimmung im Jahre 1885 eingeführt. Die Mikroverfahren entstanden am Anfang des 20. Jahrhunderts und sind in erster Linie EMICH zu verdanken.

*Maßanalyse.* Die schnelleren maßanalytischen Methoden wurden in der Industrie entwickelt. 1756 erschien in Edinburgh ein Buch über Weißungsverfahren von HOME, worin die Bestimmung von Pottasche folgend beschrieben wird: Man nimmt eine gewogene Menge von Pottasche und gibt mit einem Löffel solange Salpetersäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Bei diesem Verfahren gibt es also schon eine gewisse Maßlösung und Endpunktindikation. Wenn man will, kann man es fürs erste maßanalytische Verfahren ansehen. Ähnlich verfuhr auch NYULAS [17] bei Heilwasseruntersuchungen 1800 in Siebenbürgen. DESCROIZILLES [18] bestimmte 1789 die Brauchbarkeit von zur Weißung gebrauchten Hypoauigelösungen, indem er maß, wieviel davon in Volumen ausgedrückt zur Entfärbung gegebener Menge Indigolösung notwendig sind. Letztere befand sich in einem graduierten Glaszylinder, dazu schüttete er die Hypoauigelösung und las das Ergebnis sofort ab. Im Jahre 1806 maß DESCROIZILLES [19] auf gleiche Weise Alkalien mit Schwefelsäure gegen Veilchensaftindikatoren. Viele weitere maßanalytische Verfahren entwarf in den folgenden Jahren GAY LUSSAC, u. a. bestimmte er Hypochlorite mit arseniger Säure (1837), Soda und Borax mit Schwefelsäure und Silber mit Kochsalzlösung (1832). Beim letzten Verfahren [20] benutzte er eine solche Maßlösung, deren Verbrauch im Falle von 1 g Silber sogleich die Feinheit (auf französisch titre) angab. Wahrscheinlich kann darauf die Bezeichnung »Titration« zurückgeführt werden. GAY LUSSAC [21] konstruierte auch eine erste Art der Bürette, die Ausgußbürette (1824), die Pipette beschrieb schon früher WELTER [22] (1817). Nach dieser Zeit entstanden rasch nacheinander verschiedene Titrationsverfahren. URE [23] empfahl zuerst die Anwendung solcher Maßlösungen, deren Volumeinheit das Atomgewicht enthält. Zur Verbreitung und Verbesserung der Titriermethoden trug MOHR viel bei, der 1855 derartige Verfahren in seinem Buch »Lehrbuch der Titriermethode« kritisch zusammenfaßte. Dieses Buch erlebte sehr viele Auflagen. Nun seien noch die Daten der Einführung der wichtigsten Maßlösungen und Indikatoren aufgezählt: Jodlösung: DUPASQUIER [24] (1840),  $\text{KMnO}_4$ -Lösung: MARGUERITTE [25] (1846),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung: PENNY [26] bzw. SCHABUS [27] (1850),  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung: LIEBIG [28] (1853), Bestimmungen durch freigesetztes Jod: BUNSEN [29] (1853),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung: SCHWARZ [30]

(1853),  $\text{KBrO}_3$ -Lösung: GYÖRY [31] (1893),  $\text{TiCl}_3$ -Lösung: KNECHT [32] (1903),  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung: FURMAN bzw. WILLARD u. YOUNG [33] (1928), ÄDTA-Lösung: SCHWARZENBACH [34] (1946), Ascorbinsäurelösung: ERDEY [35] (1950), Bestimmungen in nichtwäßrigen Lösungen: FOREMAN [36] (1920), Phenolphthalein, erster synthetischer Indikator: LUCK [37] (1878), Diphenylamin, erster Redoxindikator: KNOP [38] (1924), Fluorescein, erster Adsorptionsindikator: FAJANS und HASSEL [39] (1923).

*Elementaranalyse.* HELMONT (1577—1644) beobachtete schon, daß bei der Verbrennung organischer Stoffe Wasser und ein Gas entsteht. CAVENDISH und LAVOISIER stellten fest, daß Wasserstoff zu  $\text{H}_2\text{O}$ , Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  verbrennt. Auf dieser Grundlage verbrannte LAVOISIER [40] unter mit Sauerstoff gefüllten Glocken von bekanntem Volumen organische Stoffe. Dann führte er das Gas durch  $\text{KOH}$  und versuchte derart die Zusammensetzung zu bestimmen. Seine Ergebnisse entfielen jedoch ziemlich fehlerhaft. GAY LUSSAC und THÉNARD [41] vermischten organische Substanzen mit  $\text{KClO}_3$  zu einer Kugel und warfen sie in ein vertikales glühendes Rohr, woraus die Gase durch ein Seitenrohr in ein mit Lauge gefülltes Eudiometer gelangten und hier verschluckt wurden. BERZELIUS ordnete das Rohr horizontal und bestimmte außer  $\text{CO}_2$  auch das entstehende Wasser, indem er die Gase durch einen Kondensationsrecipienten führte (1814). DÖBEREINER empfahl statt  $\text{KClO}_3$  die Anwendung von Kupferoxyd. LIEBIG [42] verlieh dann der Vorrichtung ihre endgültige Form. Er benutzte ein an beiden Enden offenes Rohr, welches er mit Glut umnahm. Die Verbrennungsprodukte konnte er derart mit Luft verdrängen. Das Gewicht dieser bestimmte er gravimetrisch, indem er das  $\text{CO}_2$  anfänglich durch  $\text{KOH}$ , später durch Natronkalk, das Wasser durch  $\text{CaCl}_2$  auffing. Die Stickstoffbestimmung entwickelte DUMAS [43]. Dieses Verfahren ist im wesentlichen bis heute unverändert. Beide Verfahren wurden 1910 durch PREGL [44] zu einem sehr genauen Mikroverfahren umgewandelt.

*Elektrogravimetrie.* Bald nach Entdeckung der galvanischen Erscheinungen empfahl CRUIKSHANKS [48] im Jahre 1800, die Elektrolyse zum Nachweis von Metallen heranzuziehen, was kurze Zeit danach durch DAVY ausgeführt wurde, der dadurch zu der bekannten Entdeckung der Alkalimetalle gelangte (1807). In der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts befaßte man sich eingehend mit elektrischen Erscheinungen, interessanter Weise kam man doch ziemlich spät auf den Gedanken, quantitative Bestimmungen derart auszuführen. Dies unternahm erst 1864 W. GIBBS [49], der Kupfer und Nickel so bestimmte. Die Technik der sich von nun an immer mehr verbreitenden Elektrogravimetrie verdankt viel CLASSEN.

*Optische Verfahren.* Schon MARGGRAF beobachtete die Flammenfärbung der Alkalien (1745). Daraus folgerte er, daß Pflanzensoda nicht dasselbe Element enthält wie die natürliche Soda. WOLLASTON entdeckte 1802, daß in dem Sonnenspektrum verschiedene Linien zu sehen sind. Er schenkte dieser Beobachtung

keine besondere Aufmerksamkeit. Sie wurde auch vergessen. FRAUNHOFER [50] entdeckte dies von neuem (1814), stellte die Beständigkeit dieser Linien fest, benannte sie und beobachtete auch Spektren der Fixsterne. BREWSTER [51] erklärte diese Linien mit Absorption des Sonnenspektrums in den die Sonne umgebenden Metaldämpfen. In den folgenden Jahren unternahmen TALBOT und WHEATSTONE verschiedene Versuche zur Konstruktion eines Spektroskopes zum Nachweis gewisser Elemente. Die endgültige theoretische Erklärung der Erscheinung, die Konstruktion des endgültigen Spektroskopes und dessen Anwendung in astronomischen und qualitativen analytischen Untersuchungen ist das Verdienst von KIRCHHOFF und BUNSEN [52] (1859). Zu quantitativen Zwecken entwickelte sich das Verfahren allmählich, nachdem HARTLEY die Restlinien der verschiedenen Elemente 1900 bestimmte. Zu dieser Entwicklung trugen viele bei, wie LEWIS, GERLACH, SCHWEIZER, SCHEIBE usw. Die photoelektrische Auswertung der Linien führte LUNDEGARDH [53] 1929 ein. Ihm verdankt auch die Flammenphotometrie ihre Entwicklung.

Bevor noch BEER im Jahre 1853 das von LAMBERT 1760 ausgesprochene Gesetz über Absorption des Lichtes ergänzte und damit die theoretischen Grundlagen zur Absorptionsphotometrie schuf, fanden schon Bestimmungen auf Grund des Farbenvergleichs von Lösungen statt. Ich fand eine derartige Angabe schon aus dem Jahre 1845. Sie stammt von HEINE [54], der Bromide bestimmte, indem er zu ihren Lösungen Chlorwasser und Äther hinzufügte, und die Farbe der ätherischen Schicht mit der Farbe gleicherweise vorbereiteter bekannter Bromidmengen verglich. JACQUELAIN und MÜLLER konstruierten in den folgenden Jahren gewisse, als Colorimeter benannte Geräte. Die photoelektrische Auswertung kam Anfang dieses Jahrhunderts in Benützung. Nach einer Angabe [55] soll BERG das erste Patent hiezu 1912 erhalten haben. Die ersten spektrophotometrischen Geräte kamen in der Zeit vor dem zweiten Weltkrieg in Handel.

Die Polarometrie wurde von BIOT in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts entwickelt.

*Theoretische Grundlagen.* Die analytische Chemie war Ende des vorigen Jahrhunderts schon eine entwickelte, jedoch durchaus empirische Wissenschaft, deren einzige theoretische Grundlage das durch sie bewiesene Gesetz der multiplen Proportionen war. Man besaß weitberühmte Fachbücher, die jedoch ausschließlich Methodik und Vorschriften enthielten. Man nahm durch Gewohnheit die sonderbare Erscheinung zur Kenntnis, daß die analytischen Reaktionen nie für Verbindungen, nur selten für Elemente, sondern meistens für gewisse Elementengruppen spezifisch sind. In den letzten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts entwickelte sich ein neuer Zweig der Chemie — die physikalische Chemie; erst durch sie war man in der Lage, die Erscheinungen der analytischen Chemie theoretisch zu erklären. WI. OSTWALD war es, der aus dem Massenwirkungsgesetz (1867) und der Ionentheorie (1883) die analytischen

Vorgänge meisterhaft klärte. Dies geschah in seinem Werk »Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie« (1894). Darin findet man verblüffend einfach die Säure—Basentheorie, die Indikatorentheorie, die Bedeutung der Dissoziation des Wassers und der Hydrolyse, das Löslichkeitsprodukt und die daraus sich ergebenden Folgerungen dargelegt. Die Redoxvorgänge wurden auf Grund des NERNSTschen Gesetzes der VOLTAschen Zellen (1888) zuerst von BUGARSKY [45] und LUTHER [46] theoretisch behandelt. Den Begriff des pH führte SOERENSEN [47] ein. Die durch OSTWALD und seine Schule durchgeführten Untersuchungen bilden im wesentlichen bis heute die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie. Sie reichen heute natürlich nicht mehr zur Erklärung aller Erscheinungen aus, wie z. B. zur Deutung der Vorgänge in nichtwäßrigen Lösungen usw. Es entstanden seither schon völlig neue Vorstellungen, wie z. B. die von BRÖNSTED, LEWIS usw., die jedoch die älteren Vorstellungen noch durchaus nicht überall ersetzen konnten.

*Neuere Verfahren.* Das Eindringen in die theoretischen Kenntnisse der chemischen Vorgänge schuf eine sich allmählich mehr erweiternde Möglichkeit zum Heranziehen physikalischer Methoden in die chemische Analyse. Die Anwendung der Elektronenrohrtechnik führte zu noch größerer Verbreitung derartiger Verfahren.

Die erste potentiometrische Titration wurde von BEHREND [56] im Jahre 1893 durchgeführt. Er titrierte zwischen Quecksilberelektroden Chlorid und Bromid mit Quecksilber(I)-bzw. Silberlösungen. Auf konduktometrischem Wege unternahmen KÜSTER und GRÜTHERS [57] 1903 die ersten Neutralisationsbestimmungen. Die Hochfrequenztitrationen stammen von JENSEN und PARACK [58] (1946). Die immer mehr sich verbreitende Polarographie wurde von HEYROVSKY [59] zwischen 1922—25 entworfen.

Als Begründer der immer bedeutenderen chromatographischen Verfahren gilt im allgemeinen CWIET [60], der bei seinen Pigmentuntersuchungen 1906 diese Methode anwendete. Ich weise jedoch auf einen Artikel von FARRADANE [61] hin, worin behauptet wird, daß GOPPELSRÖDER schon 1861 und REED 1893 derartige Verfahren benutzten.

Ionenaustauscher wurden zuerst durch FOLIN und BELL [62] in der Analyse benutzt (1917), die Zeolithe zur Bindung des Ammoniaks bei der Urinuntersuchung gebrauchten.

Die Radioaktivität gelangt zu einer immer bedeutenderen Rolle in der analytischen Chemie. Man kann sie als Indikatormethode benutzen, wo inaktive Elemente mit aktiven Isotopen markiert werden, wodurch die Nachweisgrenze in hohem Maße wächst. Die erste solche Anwendung stammt von HEVESY und PANETH [63], die die Löslichkeit schwerlöslicher Bleiverbindungen so bestimmten. Bei der Aktivierungsanalyse wird das zu bestimmende Element durch Beschuß mit Elementarteilchen zu einem Radioelement umgewandelt und dessen Aktivität gemessen. Als erste bestimmten so SEABORG und LIWINGOOD

[64] Gallium in Eisen bzw. Kupfer in Nickel durch Beschuß mit Neutronen bzw. Deuterien (1938).

### Zusammenfassung

Im vorangehenden wurde versucht, die wichtigsten Daten der Entwicklung der analytischen Chemie darzustellen. Im Rahmen einer so kurzen Darlegung war es natürlich unmöglich, alle wichtigen Tatsachen und Gebiete zu erörtern und sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

### Literatur

1. KOPP, H.: Geschichte der Chemie. Band II, S. 41 1843.
2. LIBAVIUS, A.: De iudicio aquarum mineralium. 1597.
3. TACHENIUS, O.: Hyppocrates chemicus. Venezia 1666.
4. SWAB, A.: Vetensk. Akad. Handl. 1745.
5. RINMAN, S.: Vetensk. Akad. Handl. 1746.
6. CRONSTEDT, A.: Försök till mineralogiens. Stockholm 1758.
7. BERGMAN, T. O.: Commentatio de tubo feruminatorio, Upsala 1779.
8. BERZELIUS, J. J.: Afhandling om blasrörets användande i kemien och mineralogien. Stockholm 1820.
9. GAY LUSSAC, L. J.: Ann. chim. **80** (1811).
10. GRIESS, P.: Ber. **12**, 427 (1879).
11. LOSVAY, L.: Bull. soc. chim. 347 (1889).
12. HOMBERG, W.: Mem. Paris (1699).
13. MARGGRAF, A. S.: Mem. Berlin 16 (1749).
14. WENZEL, K. F.: Lehre von der Verwandtschaft (1774).
15. WÖHLER, F.: Ber. **8**, 838 (1875).
16. ILINSKI, M.—KNORRE, G.: Ber. **18**, 699 (1885).
17. NYULAS, F.: Az Erdély országi orvosi vizeknek bontásáról. Kolozsvár 1800, vgl. NÉMETH, B.: M. Kém. Lapja **12**, 198 (1957).
18. BERTHOLLET, C. L.: Ann. chim. **2**, 177 (1789).
19. DESCROIZILLES, H.: Ann. chim. **60**, 17 (1806).
20. GAY LUSSAC, L. J.: Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide, Paris 1832.
21. GAY LUSSAC, L. J.: Ann. chim. phys. **26**, 162 (1824).
22. WELTER, J. J.: Ann. chim. phys. **7**, 383 (1817).
23. URE, A.: Appendix to the supplement to dictionary etc. London 1844.
24. DUPASQUIER, A.: Ann. chim. phys. **73**, 248 (1840).
25. MARGUERITE: Compt. rend. **22**, 587 (1846).
26. PENNY: Chem. gaz. **8**, 330 (1850).
27. SCHABUS, J.: Ber. Wiener Akad. **6**, 396 (1851).
28. LIEBIG, J.: Lieb. Ann. **85**, 289 (1853).
29. BUNSEN, R.: Lieb. Ann. **86**, 265 (1853).
30. SCHWARZ, K.: Anleitung zur Maßanalyse. 1853.
31. GYÖRY, I.: Z. f. anal. Chem. **32**, 413 (1893).
32. KNECHT: Ber. **36**, 1551 (1903).
33. FURMAN, N. H.: J. am. chem. soc. **50**, 755 (1928).  
WILLARD, H. H.—YOUNG, P.: J. am. chem. soc. **50**, 1322 (1928).
34. SCHWARZENBACH, G.: Helv. Chim. Act. **29**, 811 (1946).
35. ERDEY, L.: M. Kém. Folyóirat **56**, 262 (1950).
36. FOREMAN, F. W.: Biochem. Journ. **14**, 451.
37. LUCK: Z. f. anal. Chem. **16**, 332 (1877).
38. KNOP, J.: J. am. chem. soc. **46**, 263 (1924).
39. FAJANS, K.—HASSEL, O.: Z. f. Elektrochemie **29**, 495 (1923).
40. LAVOISIER, A. L.: Mem. Paris 1784.
41. GAY LUSSAC, L. J.—THÉNARD, L. J.: Rech. phisico-chimiques Bd. II, S. 265 1811.

42. LIEBIG, J.: Pogg. Ann. **21**, 1 (1831).
43. DUMAS, J. B.: Ann. chim. phys. **44**, 133.
44. PREGL, F.: *Abderhaldens Handbuch biochem. Arbeitsmethoden* **5**, 1307 (1912).
45. BUGARSZKY, St.: Z. anorg. Chem. **14**, 145 (1897).
46. LUTHER, E.: Z. phys. Chem. **34**, 488 (1900).
47. SÖRENSEN, S. P. L.: Biochem. Zeitung **21**, 149 (1909).
48. CRUIKSHANKS, W.: Nicholsons Journ. **4**, 187 (1800).
49. GIBBS, W.: Z. f. anal. Chem. **3**, 334 (1864).
50. FRAUNHOFER, J.: Denkschrift Münchner Akad. Bd. V. 1814/15.
51. BREWSTER, D.: Edinburgh transact. **12** (1834).
52. KIRCHHOFF, G.—BUNSEN, R.: Pogg. Ann. **110**, 161.
53. LUNDEGARDH, H.: Quantitative Spektralanalyse. Jena 1929.
54. HEINE, C. L.: Journ. prakt. Chem. **36**, 181 (1845).
55. WILLARD, H. H.: Analytical Chemistry **23**, 1728 (1951).
56. BEHREND, R.: Z. phys. Chem. **11**, 466 (1893).
57. KÜSTER, F. W.—GRÜTHERS, M.: Z. anorg. Chem. **35**, 454 (1903).
58. JENSEN, F. W.—PARRACK, A. L.: Anal. Chem. **18**, 360 (1946).
59. HEYROVSKY, J.: Philos. Mag. **45**, 303.  
HEYROVSKY, J.—SHIKATA, M.: Rec. trav. chim. Pay-Bas **44**, 496 (1925).
60. CWIET, M.: Ber. Deutsch. Bot. Ges. **24**, 316 (1906).
61. FARRADANE, J.: Nature **167**, 120 (1951).
62. FOLIN, O.—BELL, R.: J. biol. chem. **29**, 329 (1917).
63. HEVESY, G.—PANETH, F.: Z. anorg. Chem. **82**, 323 (1913).
64. SEABORG, G.—LIWINGOOD, J.: J. am. chem. soc. **60**, 1784 (1938).

F. SZABADVÁRY, Budapest, Gellért tér 4, Ungarn.