

Lucht - Verbranding - een Scheikundige Revolutie

Het jaar 1789 was niet alleen het jaar van de "Franse Revolutie" maar ook een revolutionair jaar voor de scheikunde. Toen verscheen nl. Lavoisiers *Traité élémentaire de Chimie*, een boek dat voor de geschiedenis van de scheikunde een betekenis heeft die zeker te vergelijken is met de bestorming van de Bastille voor de politieke en sociale geschiedenis. Alhoewel dit werk meer dan tweehonderd jaar oud is, kan het door elke hedendaagse lezer, die enigszins met chemie vertrouwd is, vlot gelezen en begrepen worden. De ons vreemd voorkomende aanduidingen van chemische stoffen, die andere oude chemieboeken zonder verklarende woordenlijst bijna onbegrijpelijk maken, zijn praktisch alle door nog steeds gangbare benamingen vervangen. Veel belangrijker is evenwel dat Lavoisiers boek het eerste is waarin we de manier van denken van de huidige chemie duidelijk herkennen. In zekere zin symboliseert het de ondergang van de oude scheikunde en is het de bijbel van de nieuwe generatie chemici.

De oude scheikunde.

De Oude Grieken (De School van Pytagoras - 5de eeuw v.C.) dachten dat alle complexe materie is opgebouwd uit 4 elementen. Ze waren waarschijnlijk geïnspireerd door een verkeerde interpretatie van de werking van het vuur. Immers, als men bijvoorbeeld groen hout verbrandt, vindt men steeds as (=aarde), vuur (in de alchimie 'sulfur' genoemd), lucht en water (uit de damp) - de zogenaamde 4 elementen dus. Deze opvatting heeft de alchimie blijven inspireren tot in de Renaissance en zelfs daarna. Een vroege kritische bedenking kwam van de Zwitserse geneesheer Paracelsus (c 1490-1541) die aan de lucht een complexe natuur toeschreef en er de naam 'chaos' aan gaf. De Brusselse apotheker J.B. Van Helmont (1577-1644) beschreef als eerste het koolstofdioxide en noemde het 'gas sylvestre' (Gas wordt hier voor de eerste maal vermeld als een term afgeleid van 'chaos'). Heel origineel was van Helmonts experiment om te bewijzen dat planten alleen uit het element water zijn opgebouwd. Hij bracht een wilgen scheutje in een gewogen hoeveelheid droge aarde en voegde daar alleen water aan toe. Na 5 jaar woog de wilg ongeveer 80 kg terwijl de opnieuw gedroogde aarde nauwelijks iets aan gewicht had verloren. Dit bewijs dat de wilgsubstantie alleen uit water is opgebouwd, heeft ruim honderd jaar stand behouden, tot dat de opname van koolstofdioxide in de plant en de fotosynthese zijn ontdekt. Stephen Hales vond in 1729 de methode om in een klok onder water de gassen op te vangen die uit bepaalde stoffen en reacties ontsnapten, o.a. waterstof bij inwerking van vitriool op metalen en zuurstof uit ontbinding van salpeterzuur (Zie Figuur 1).

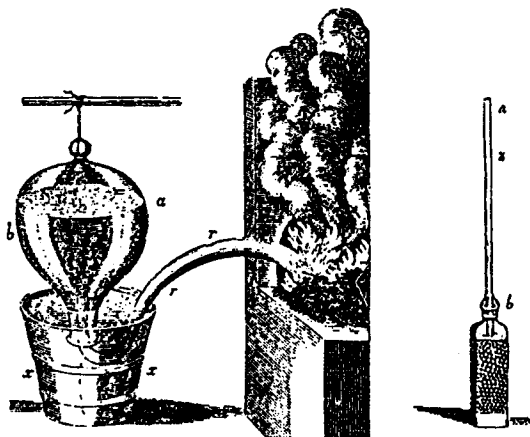
In 1755 herontdekte Joseph Black het koolstofdioxide door een deel van opgevangen verbrandingslucht te binden op alkali. De verklaring voor de vorming van gassoorten nu bekend als H_2 , O_2 en CO_2 was volledig in de logica van de toen gangbare

flogistontheorie. Deze hypothese was een idee van Becher (1635-1682) dat door Stahl (1660-1734) verder werd ontwikkeld. Het beschreef een gemeenschappelijke theorie om alle verbrandingseffecten en het roesten van metalen als een zelfde verschijnsel te verklaren. Stahl stelde dat alle brandbare materialen een zelfde bestanddeel bevatten dat bij branden vrijkomt. Het geeft aan de stof de eigenschap van brandbaarheid en is te beschouwen als een soort energie. Zo komt ook bij het roesten van metalen flogiston vrij. En om metaalkalken (oxyden) tot metalen om te zetten voegde men het flogistonrijke koolstof toe ofwel een flogistonrijke lucht (=waterstofgas). Toen Boyle (1627-1691) bij een paar metalen kon vaststellen dat ze bij verbranden zwaarder werden - een fenomeen dat alleen met de balans kan aangetoond worden en niet door visuele waarneming van bijvoorbeeld roestend ijzer - moest men stellen dat het vrijkomende flogiston een negatief gewicht moest hebben. Hoe irrationeel ons dit ook lijkt, men nam dit formeel aan op grond van de formele logica van de Aristotelische leer. Ook de tijdgenoten van Lavoisier zoals Priestley (1733-1804) en Cavendish (1731-1810) zaten nog volledig in de ban van deze theorie. De grote vernieuwing die Lavoisier in de scheikunde introduceerde bestond hierin dat hij een chemische reactie beschouwde als een stofoverdracht die met de balans moet kunnen gevolgd worden. Flogiston werd natuurlijk ook als een stof opgevat maar de uitwisseling ervan ontsnapte aan de balans en kon enkel vastgesteld worden aan de hand van een verandering van de eigenschappen. Er verliepen ongeveer 10 jaar tussen zijn eerste voorzichtige twijfels aangaande de deugdelijkheid van het oude systeem en de resolute afwijzing ervan in 1777. Bij het ontwikkelen van zijn nieuwe inzichten bouwde hij in niet onbelangrijke mate verder op zekere concepten die vóór hem ontstaan waren. Hier volgt een chronologisch rapport van zijn voornaamste experimenten.

Figuur 1: Gasopvangapparaten volgens Hales.

Een kromme geweerloop (r) wordt in het vuur verhit. Het gas wordt in de kolf (a b) boven water opgevangen.

Rechts een pot gevuld met gistende bonen en onderaan een kwikhoeveelheid. In de kwik steekt een buis (a) stevig vast in dichting (b).



Anno 1768: Het element water wordt door vuur NIET omgezet in vaste materie.

De hoger vermelde theorie van Van Helmont genoot nog ten tijde van Lavoisier een aanzienlijke aanhang. Men meende dat de transformatie van water in aarde door de werking van vuur veroorzaakt of toch minstens bevorderd werd. Hierdoor was de toen gebruikte methode om de zuiverheid van water te onderzoeken door het residu te wegen dat na distillatie over bleef, niet erg betrouwbaar. De methode die Lavoisier gebruikt om Van Helmonts theorie te testen, illustreert zijn visie aangaande wetenschappelijk onderzoek zo treffend dat we even bij dit experiment zullen blijven stilstaan. Water, waarvan hij de zuiverheid met een speciaal door hem geconstrueerde dichtheidsmeter (aerometer) gecontroleerd had, werd in een nauwkeurig afgewogen kolf gebracht. Het gewicht van de met water gevulde kolf werd opnieuw bepaald waarna het geheel gedurende 101 dagen - van 24 oktober 1768 tot 1 februari 1769 - met een terugvloeiakoeler gedestilleerd werd. Het bleek dat het totale gewicht onveranderd gebleven was. De vloeistof werd vervolgens zorgvuldig in een andere kolf overgebracht en droog gedampt. Er bleef een residu achter waarvan het gewicht vrijwel precies gelijk was aan de gewichtsvermindering die de eerste kolf had ondergaan, waaruit Lavoisier concludeerde dat een deel van het glas was opgelost. De hoeveelheid water was bijgevolg onveranderd gebleven en de theorie dat vuur water in aarde kon omzetten was weerlegd.

Het valt een chemicus onmiddellijk op dat Lavoisier uitsluitend op grond van fysische metingen (wegingen) besluit dat het neerslag van de kolf afkomstig moet zijn. De Duits-Zweedse chemicus Carl Wilhelm Scheele voerde omstreeks dezelfde tijd een gehele analoge proef uit en hij kwam tot precies dezelfde conclusie langs een heel andere weg. Scheele toonde aan dat het dezelfde samenstelling heeft als het glas van de kolf.

Anno 1772: Stoffen worden door verbranden zwaarder.

Op 1 november 1772 deponeert Lavoisier bij de secretaris van de Académie des Sciences een *pli cacheté* of mededeling onder verzegelde omslag. Op deze wijze trachtte men destijds de prioriteit van een ontdekking, die om één of andere reden niet dadelijk kon gepubliceerd worden, veilig te stellen. In dit historisch document, dat algemeen aanzien wordt als het begin van de Chemische Revolutie, lezen we o.a.: "Ik heb ontdekt dat zwavel en fosfor door verbranding in gewicht toenemen... Deze gewichtstoename wordt veroorzaakt door een grote hoeveelheid lucht die zich tijdens de verbranding bindt... Ik ben ervan overtuigd dat de gewichtstoename van metaalkalken dezelfde oorzaak heeft. Ik heb (namelijk) met behulp van het toestel van de heer Hales (Figuur 1) ontdekt dat bij de reductie van een looderts tot lood een aanzienlijke hoeveelheid lucht vrij komt. Tevens verscheen in 1772 een boek van Guyton de Morveau, een rechter uit Lyon en later medewerker van Lavoisier, waarin o.m. de zorgvuldig uitgevoerde experimenten werden beschreven die onomstotelijk aantoonde dat alle metalen bij calcinatie in gewicht toenemen. Voordien werd deze gewichtstoename alleen voor tin en voor lood algemeen aanvaard. Alhoewel Guyton van deze experimenten een interpretatie gaf die geheel in overeenstemming was met de flogistontheorie, is het zeker niet uitgesloten dat Lavoisier de gewichtstoename met een absorptie van "lucht" verbond. Om nog niet geheel opgehelderde redenen startte

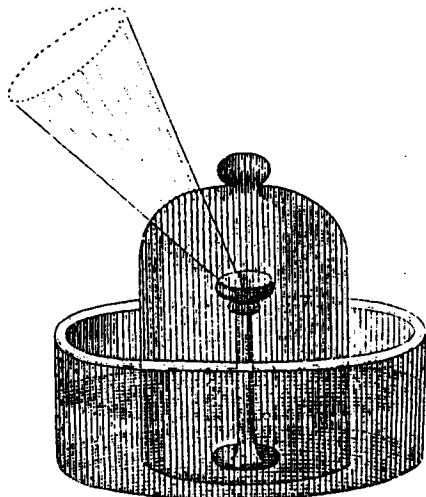
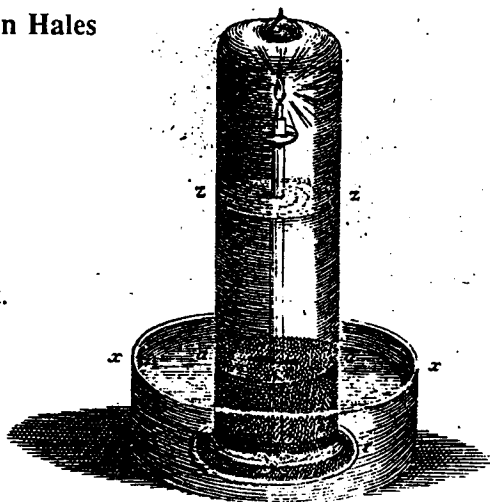
hij zijn experimenten met de verbranding van zwavel en fosfor en pas in oktober 1772, als hij de beschikking krijgt over het grote brandglas van Tschirnhausen, gaat hij over tot de studie van de reductie van looderts met koolstof (Figuur 2b: een variante van het apparaat in Figuur 2a).

Figuur 2a: Apparaat van Stephen Hales

Voor metingen van luchtvolumes, geabsorbeerd of gevormd door verbranding of ademhaling.

Op het voetstuk onder de glazen stolp staat de brandende kaars, de brandstof of een klein diertje.

Met een hevel wordt het water van niveau a tot niveau z gebracht.



Figuur 2b: Lavoisiers modificatie van het Hales-apparaat. (Naar een tekening van Mevrouw Lavoisier).

Op de concave bovenkant van het voetstuk onder de stolp worden oxideerbare of reduceerbare stoffen gebracht.

De ontbinding gebeurt door een groot brandglas.

Op het wateroppervlak in de klok wordt een oliefilm gebracht om het oplossen van gassen in water tegen te gaan.

Deze lens was voordien door de Académie ter beschikking gesteld van een commissie die moest onderzoeken of diamant brandbaar is. Lavoisier had zijn collega's-commissieleden er tevergeefs van trachten te overtuigen om ermee een aantal experimenten uit te voeren die hem interessant leken. Hij overhandigde hen zelfs een memorandum op 8 augustus 1772 waarin hij zijn voorstellen uitvoerig uiteenzette en waarin hij er bij herhaling op wees welke mogelijkheden dit apparaat biedt om

luchtabsorptie en -productie nauwkeurig te meten. Uit dit alles blijkt Lavoisiers interesse voor de chemie van de luchtvormige substanties, een nog bijna onontgonnen gebied dat voor een dynamisch en ambitieus man zoals hij zeker een uitdaging vormde. In Engeland was dit onderzoek al aardig op gang gekomen maar de resultaten ervan waren in Frankrijk nauwelijks doorgedrongen. Het werk van Black en van Cavendish was er zo goed als volledig onbekend en alleen Priestley's populaire geschrift van juni 1772 over de bereiding van sodawater werd vrijwel dadelijk in het Frans vertaald. De Britse chemici bewogen zich echter bijna uitsluitend op het experimenteel vlak van gasdrukveranderingen en vroegen zich nauwelijks af hoe de enorme volumeverandering bij het binden of vrijkomen van "lucht" moest verklaard worden. Mede hierdoor kwamen ze niet tot een adequaat gasconcept en hadden ze er slechts een vaag en verward idee van waarin de "luchtvormige substanties" van elkaar en van de atmosferische lucht precies verschilden. Lavoisier had een meer theoretische instelling.

Anno 1772: Een eerste bruikbaar gasmodel.

Vuur werd in die tijd nog beschouwd als een element dat onder twee vormen kon voorkomen. In vrije vorm manifesteerde het zich als warmte en had de neiging zich, zoals lucht, over de ganse ruimte homogeen te verdelen. In gebonden toestand verdwenen deze eigenschappen en identificeerde men het meestal met flogiston. Rouelle, de leermeester van Lavoisier, had volgende opvatting over lucht: "Lucht" zo lezen we in één van zijn collegedictaten "bestaat uit deeltjes die op zich genomen niet elastisch zijn; (...) Een aggregaat van zulke deeltjes is echter wel elastisch omdat vuurdeeltjes binnendringen in de poriën van dat aggregaat en de moleculen van elkaar scheiden zonder evenwel hun eigenschappen te veranderen." De elasticiteit van "lucht" is dus toe te schrijven aan de vuurdeeltjes zodat, zo besluit Rouelle, "in omstandigheden van absolute koude, of in afwezigheid van vuur(deeltjes) lucht een vaste stof zou zijn." Voor Rouelle is een gas een oplossing van zekere deeltjes in vrije vuurmaterie. Zijn model laat bijgevolg niet toe te spreken van een gasmolecule. Lavoisier schrijft reeds in 1766: "In sommige opzichten bestaat er een grote gelijkenis tussen het lucht- en het vuurfluidum. Beide verliezen een deel van hun eigenschappen wanneer ze deel uitmaken van een vaste stof."

Op 19 augustus 1772 overhandigt Lavoisier zijn *Essay sur la nature de l'air...* aan de secretaris van de Académie onder de vorm van een pli cacheté. Hierin wordt de visie van Rouelle hernomen met dit grote verschil echter dat de aggregatietoestanden van lucht niet langer beschouwd wordt als het gevolg van de vrije vuurmaterie die in de poriën tussen de luchtmoleculen opgesloten zit, maar wel als het resultaat van **aan de luchtdeeltjes gebonden vuurmaterie**. "De reden waarom" zo schreef Lavoisier "een zo expansief fluidum als de lucht zich in een vaste stof kan fixeren en er een volume kan innemen, 600 keer kleiner dan in de atmosfeer..... is dat de lucht die we inademen geen elementaire stof is maar een bijzonder fluidum dat verbonden is met de vuurmaterie." Lavoisier ziet een gas als **een verbinding tussen een basis en de vuurmaterie**. Hij kan dus wel een willekeurig kleine hoeveelheid van een gas als representatief voor het geheel beschouwen: zijn gasmodel laat een voorstelling van de chemische reactie op het niveau van de molecule toe. "Molecule" betekent hier de kleinste hoeveelheid van een materiesoort A die, een groot aantal keer genomen, de macroscopische waarneembare stof A oplevert. De cardinale vernieuwing die Lavoisier in de scheikunde bracht

was dat hij slechts zulke entiteiten als elementen aanvaardde die, als ze in voldoende grote hoeveelheid voorhanden waren, door de balans konden worden aangetoond en waarvan de herrangschikking bij chemische reacties met de balans kon gevolgd worden.

Anno 1773: Koolstof en de reductie van metaalkalken.

Lavoisier moet in 1772 nog heel wat problemen overwinnen vooraleer hij zijn gasmodel als volwaardige theorie kan publiceren. Toch kan het al direct met succes worden toegepast op de calcinatie van metalen. Hierbij wordt "lucht" ontbonden in een zgn. luchtbasis, die zich met het metaal verbindt en het gewicht ervan verhoogt, en in vrije vuurmaterie, die zich als warmte manifesteert. De reductie van metaalkalk met koolstof vormt echter een moeilijk probleem. Lavoisier nam immers in het begin zonder meer aan dat zowel de lucht die bij de calcinatie van het metaal gebonden wordt als deze die bij de reductie van de kalk met koolstof vrij komt, "air fixe" (koolzuurgas) is. Waarom was er dan koolstof voor die reductie nodig? Toevoegen van warmte, van vuurmaterie dus, zou immers moeten volstaan om de "lucht" uit de kalk opnieuw vrij te stellen. In april 1773 komt Lavoisier met een antwoord dat nog zeer dicht bij de traditionele opvattingen aansluit. In zijn laboratoriumregister lezen we: "het flogiston (uit de koolstof) verbindt zich, niet met het metaal zoals Stahl dacht, maar met de aan het metaal gebonden luchtbasis." Het flogiston vervult geen echte chemische functie meer maar dient alleen nog om de gastoestand te herstellen. Alhoewel door velen duidelijk werd opgemerkt dat de koolstof na de reductie bijna volledig verdwenen was, kon ook Lavoisier niet zeggen dat de koolstof zélf met de geabsorbeerde lucht reageert. In zijn visie fungeerde koolstof hier immers enkel als een soort "energieleverancier".

Lavoisier was natuurlijk meteen uit de problemen geweest als hij had kunnen aannemen dat het gas dat metalen bij calcinatie absorberen niet hetzelfde is als de "air fixe" die de kalken bij de reductie met koolstof vrijgeven. De redenen, waarom hij dat niet kon, moeten wel heel diep gezeten hebben want in juni 1773 voert hij een experiment uit dat de gelijkheid van beide gassen zou moeten aantonen maar waarvan het resultaat volkomen negatief uitvalt. Hij schrijft: "Aangezien ik vermoedde dat bij de verbranding van fosfor de "air fixe" uit de lucht geabsorbeerd wordt, dacht ik dat ik, door "air fixe" van de reductieproef met koolstof toe te voegen aan de lucht waarin ik fosfor had verbrand, terug atmosferische lucht zou bekomen. (...) Ik heb dit mengsel gemaakt en er een bokaal mee gevuld, maar de brandende kaars die ik erin bracht doofde onmiddellijk." Desondanks wijzigt Lavoisier zijn visie niet.

Anno 1774: Een betere lucht.

Begin 1774 ontdekken Pierre Bayen en Cadet de Gassicourt dat het rood neerslag van kwik, het zgn. *mercurius precipitatus* (ons kwik(II)oxide) bij verhitting het metaal oplevert. De Académie stelt een commissie samen, waarin Lavoisier zetelt, om dit te onderzoeken. Vooraleer echter dit onderzoek van start gaat, bezoekt in oktober 1774 de Britse chemicus Joseph Priestley Parijs. Tijdens een diner, waarop ook Lavoisier aanwezig is, vertelt hij het gezelschap van de nieuwe "lucht" die hij in augustus ontdekt had door *mercurius precipitatus* te verhitten. Op dat ogenblik deelde Lavoisier nog de opvatting van Priestley dat het gevormde gas datgene is wat wij nu met

distikstofoxide of lachgas aanduiden. Pas in maart 1775 zal hij zich realiseren dat het hier om een "lucht" gaat die "beter" is dan de atmosferische lucht. Of het onderzoek van Bayen en Cadet of de mededeling van Priestley Lavoisier al dan niet op het goede spoor heeft gezet, is iets waarover onder wetenschapshistorici enorm veel discussie is ontstaan maar waarmee we ons hier niet zullen inlaten. Vast staat in elk geval dat Lavoisier zelf met mercurius precipitatus gaat experimenteren en dat hij hierdoor proefondervindelijk kan vaststellen dat nog een ander gas dan "air fixe" aan een vaste stof kan worden gebonden. Over de aard van dat gas slaat hij echter de bal volkomen mis. Op de Paaszitting van 1775 deelt hij aan de Académie des Sciences mee dat de *atmosferische lucht* zelf tijdens de calcinatie aan het metaal gebonden wordt en dat "de lucht die vrijkomt bij reductie van metaalkalken met koolstof... op één of ander manier het resultaat is van de verbinding tussen elastische fluïda die vrijgesteld worden door de kalk en door de koolstof...."

Het is evenwel duidelijk dat Lavoisier koolstof nu een veel meer chemische rol toekent dan die van energieleverancier. Hij zegt echter toch nog niet dat de koolstof zelf reageert. Hij sluit zelfs Priestley's opvatting dat "air fixe" niets anders is dan een verbinding tussen atmosferische lucht en flogiston (uit koolstof) niet uit. De reden waarom hij het flogiston nog altijd niet kan laten vallen is niet ver te zoeken. Omstreeks Pasen 1775 dacht hij dat metalen (de basis van) atmosferische lucht absorberen en dat hierbij vuurmaterie wordt vrijgesteld. De moeilijkheid is echter dat een metaal, in een afgesloten ruimte, slechts een deel van de beschikbare lucht absorbeert en dat de resterende lucht heel andere eigenschappen heeft dan de atmosferische lucht. De verklaring van Priestley en van vele andere flogistonaanhangers was dat het metaal flogiston afgeeft waardoor de lucht een deel van haar elasticiteit verliest en na enige tijd ongeschikt wordt om nog meer flogiston op te nemen dat door verbrandingsprocessen wordt vrij gegeven. Op dat moment kan Lavoisier de waargenomen verschijnselen nog niet beter verklaren.

Anno 1775: Lucht, een gasmengsel zonder flogiston.

Priestley was Lavoisier op experimenteel vlak veruit de baas. In maart 1775, toen Lavoisier dacht gevonden te hebben dat bij calcinatie atmosferische lucht wordt geabsorbeerd, ontdekt Priestley dat hiervoor een heel ander gas verantwoordelijk is. In november 1775 corrigeert hij Lavoisiers foutieve interpretatie van het mercurius precipitatus experiment. Deze laatste realiseert zich onmiddellijk dat Priestley's ontdekking het flogiston overbodig maakt om de eerder besproken moeilijkheden op te lossen. Inderdaad, de bij de calcinatie waargenomen verschijnselen kunnen alle worden verklaard als de atmosferische lucht beschouwd wordt als een gasmengsel waarvan alleen "la portion la plus pure" of "l'air éminemment respirable", zoals hij zuurstofgas voorlopig nog noemt, een rol toebedeeld wordt. Van centraal belang hierbij is dat hij de atmosferische lucht direct als een mengsel van gassen opvat. Dat zou hij naar alle waarschijnlijkheid niet gekund hebben als hij niet de beschikking gehad had over een duidelijk gasmodel dat de individualiteit van elk gasdeeltje waarborgde door een mantel van warmtefluïdum en dat als materiële basis om het even welke stof toeliet. Priestley daarentegen, die de ene lucht na de andere ontdekte, wist niet goed wat hij met zijn woordje "air" eigenlijk bedoelde. Hij en de meeste andere flogistonaanhangers zagen elk gas als een vorm van atmosferische lucht, die helemaal niet

als een mengsel van gassen werd opgevat. Zij beschouwden de calcinatie bijvoorbeeld niet als een proces waarbij enkel een bestanddeel van de atmosfeer werd opgenomen; ze dachten dat uit deze lucht eerst een ander soort "lucht" werd gevormd die zich dan met het metaal verbond.

Anno 1776: Samenstelling van lucht.

Na november 1775 heeft het flogiston voor Lavoisier afgedaan. Doch Lavoisier ging maar zelden over het ijs van één nacht en hij wenst door bijkomende experimenten bewijsmateriaal te verzamelen. In 1776 voert hij de beroemd geworden proef betreffende de synthese en de analyse van de atmosferische lucht uit: 112g kwik wordt in een afgesloten ruimte met 800 ml lucht gecalcineerd. Na 12 dagen bleek alle kwik tot rode stof omgezet en bleef ongeveer $\frac{5}{6}$ van het gasvolume over. In deze lucht bleek een klein diertje na enkele minuten te sterven. Na calcinatie wordt het gevormde rode kwikoxide thermisch ontbonden en het vrijgestelde gasvolume is ongeveer evenveel als voordien werd opgenomen. Als deze wordt gevoegd bij de lucht die voor calcinatie gediend had blijkt een klein diertje er opnieuw in te kunnen ademen. Tevens blijkt dit vrijgesteld gas een kaars nog heviger te laten branden. Lucht bestaat dus uit 2 componenten van tegengestelde natuur: Eén die goed is om in te ademen en eveneens bij verbranding van metalen wordt gebonden en één die voor beide ongeschikt is. Feitelijk heeft Priestley een jaar voordien ook de ontbinding van kwikoxide met de vorming van een gas vastgesteld. Hij ademde het gas in en beschrijft daarbij een aangenaam verlichtend gevoel te ervaren. Vermits dit gas ook betere ontvlaming geeft aan een kaars, vertaalt hij dit als een lucht met weinig flogiston - 'deflogisticated air'. Priestley en voorgangers als Scheele bleven deze analyses steeds interpreteren met de flogistontheorie.

Lavoisiers verdienste is hier duidelijk en alleen zijn rationele aanpak, zich verzekeren van de experimentele resultaten en deze interpreteren alleen steunend op de fysische meetbare gegevens. Hij levert voor de eerste keer een chemisch bewijs voor de Wet van behoud van massa (Newton) die tot dan alleen maar toepassingen in de fysica en de sterrenkunde had gekend.

Anno 1779: Het universele zuurprincipe: principe oxygène.

Gedurende de 18de eeuw werd een aanzienlijk beter inzicht bekomen in de theorie over zuren. Rouelle, Lavoisiers leraar, formuleerde zouten als combinaties van zuren met zekere stoffen die men nu basen noemt, toen aarden, metalen of alkali (van het Arabisch 'al-qaliy' = gesintelde as, of qalay = bakken). Een zuur kan direct aan zijn zure smaak herkend worden en ook het gebruik van lakmoes was algemeen bekend. Tot in Lavoisiers tijd zochten de scheikundigen naar een zgn. universeel zuur, een zuur waaruit alle bestaande zuren konden worden afgeleid. Achtereenvolgens waren hiervoor o.m. vitriool (zwavelzuur), het hypothetische acidum pingue van Meyer en "air fixe" in aanmerking gekomen. In 1779 schrijft Lavoisier dat de "air-éminement respirable" kan beschouwd worden als universeel zuur of liever als universeel zuurvormend principe dat hij deze daarom voortaan met "principe oxigine" (het Grieks "oxus" betekent "zuur") zal aanduiden. Pas veel later - in 1787 - zal hij van "oxygène" spreken. Lavoisier had van bijna alle hem bekende zuren proefondervindelijk kunnen

antonen dat ze inderdaad zuurstof bevatten. Bovendien had hij vastgesteld dat, als van eenzelfde element meerdere zuren bekend zijn, het sterkste zuur ook het grootste zuurstofgehalte heeft. De opvatting van zuurstof als zuurvormend principe leek dus experimenteel goed te worden bevestigd. Het is dus, in zijn optiek, heel logisch te veronderstellen dat bij verbranding van "ontvlambare lucht" (waterstof) een zuur zou gevormd worden. Maar ook deze hypothese, die hij in 1781/82 test, blijkt niet in overeenstemming met het experiment. Het leek wel of de nieuwe theorie hier met een probleem geconfronteerd werd dat ze niet kon oplossen. Ook het toen bekende zoutzuur, 'acide muriatique' genoemd, bleek geen zuurstof te bevatten. Lavoisier schreef dit laatste verkeerdelijk toe aan de ontoereikende analyses.

Nota: Het was toen algemeen bekend dat alle zuren met metalen de ontvlambare lucht (waterstof) geven. Cavendish vond ook dat bij oplossen in om het even welk zuur een bepaald gewicht van een metaal steeds een gelijk volume aan ontvlambare lucht opleverde. Hij concludeerde dat dit gas dus uit het metaal kon komen..., uiteraard een logische conclusie!

Anno 1782: De ijscalorimeter.

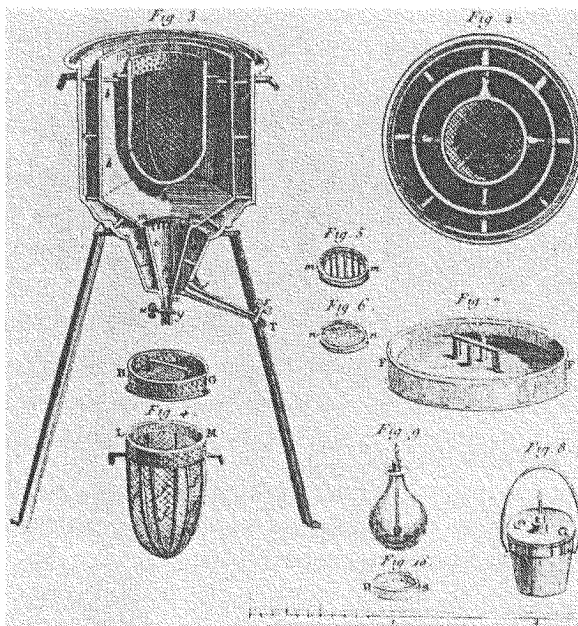
In 1777 onderneemt Lavoisier in samenwerking met Laplace (1749-1827) een reeks experimenten betreffende de verdamping in vacuum van water, ether en alcohol. De afkoeling die hij hierbij vaststelt betekent een belangrijke bevestiging voor zijn theorie van de gasvormige toestand. Ze kan immers gemakkelijk verklaard worden als het gevolg van een overdracht van het zogenaamde 'calorique' van de omgeving naar de vloeistofmoleculen, die hierbij in de dampfase over gaan. In 1782 stelt Laplace voor de hoeveelheid ijs, die door afkoeling van het heet voorwerp of door exotherme reactie, gesmolten wordt als maat te nemen voor de vrijgestelde warmte. Deze hoeveelheid wordt experimenteel bepaald in de *ijscalorimeter*. Deze bestaat uit drie metalen containers die in elkaar passen. De binnenste, vrijwel cilindervormige, container is bestemd voor het te onderzoeken object. De middelste container bevat het ijs dat tijdens het experiment zal smelten: het smeltwater loopt via een soort trechter in een kolf. De buitenste mantel is eveneens gevuld met ijs dat dient om het inwendige van de calorimeter thermisch te isoleren (zie Figuur 3).

Met dit toestel bepalen Lavoisier en Laplace in de winter van 1782/83 o.m. de warmte die vrijkomt bij de verbranding van koolstof, van fosfor en van waterstofgas. Zij meten ook de warmte die geproduceerd wordt door een Guinees biggetje, dat voor dit experiment voor verscheidene uren in een grote ijscalorimeter werd opgesloten.

Lavoisier zag duidelijk in dat het rechtstreeks bewijsmateriaal voor het bestaan van het 'calorique' erg zwak was. Maar aan de andere kant was hij ervan overtuigd dat het een zeer geschikt middel was om de waargenomen verschijnselen passend te verklaren. In dit verband schrijft hij in zijn *Traité* van 1789: "We zijn zelfs niet verplicht het 'calorique' als een reële substantie te beschouwen..... We kunnen er om het even welke oorzaak onder verstaan die de moleculen van de materie van elkaar scheidt en bijgevolg kunnen we de effecten ervan bestuderen op een abstracte en wiskundige wijze. Het calorique mag dan een gewichtloze substantie zijn, het ontsnapt in ieder geval niet meer aan nauwkeurige kwantitatieve bepalingen".

Dit 'calorique'-principe heeft een cruciale rol gespeeld bij de vernieuwing van de chemie.

Figuur 3: Ijscalorimeter (Naar een tekening van Mevrouw Lavoisier). Het vatje (rechtsonder) met centrale thermometer, bevat de reactiestoffen. De korf (LM) is eveneens een houder voor reactiestoffen. (Twee originele apparaten bevinden zich in het Musée des Techniques van het Paleis voor Schone Kunsten te Parijs).



Anno 1783: Synthese van water

In juni 1783 bezoekt Blayden, de assistent van Cavendish, de Académie des Sciences te Parijs. Hij deelt het geleerde gezelschap mee dat zijn baas ontdekt heeft dat bij verbranding van "ontvlambare lucht" water ontstaat. Het is niet geheel duidelijk wanneer Blayden deze mededeling precies deed. Volgens de enen gebeurde dit vóór en volgens anderen tijdens het experiment dat Lavoisier nog diezelfde maand uitvoerde en waarbij hij in aanwezigheid van leden van de Académie én van Blayden, grote hoeveelheden droge "ontvlambare lucht" in zuiver en droog zuurstofgas werden verbrand. Er wordt een vloeistof bekomen die, zo lezen we in het verslag, "zo zuiver is als gedestilleerd water". In tegenstelling tot Cavendish slaagt Lavoisier er niet in de gewichtshoeveelheden van de gassen die gereageerd hebben enigermate nauwkeurig te bepalen. Niettemin besluit hij zonder enige aarzeling: "Water is geen elementaire stof (zoals tot hiertoe gedacht werd). Het bestaat uitsluitend uit ontvlambare lucht en uit zuurstof". Het is erg belangrijk hierbij op te merken dat Cavendish déze conclusie resoluut verwierp. Hij nam natuurlijk wel aan dat uit genoemde gassen water kan gevormd worden (dat ontdekte hij immers zelf). Maar zoals we eerder zagen was hij van mening dat zowel ontvlambare als "gedeflogistoneerde lucht" (zuurstof) water bevatten, en niet omgekeerd! Water bleef dus voor Cavendish een element.

Anno 1785: Vorming van waterstof (hydro-gene) uit water

In juli 1783 stelde de Académie een commissie samen die als taak kreeg na te gaan hoe de manoeuvreerbaarheid van de hete-luchtballon kon verbeterd worden en die tevens moest zoeken naar een gemakkelijk te bekomen, goedkoop en licht gas om er de ballon mee te vullen. Lavoisier was de secretaris van deze commissie. Op 1 december 1783 doen Charles en Robert de eerste vlucht met een met 'ontvlambare lucht' gevulde ballon. Waterstof is natuurlijk wel een heel licht gas, maar op dat moment was het allesbehalve goedkoop vermits het slechts kon bekomen worden door reactie van een metaal met een zuur. Meusnier, een jonge genie-officier, vond in maart 1784 dat ontvlambare lucht wordt bekomen door water op een gloeiend ijzer te laten druppelen, Lavoisier liet deze produktiemethode op semi-industriële schaal ontwikkelen. Doch Lavoisier zocht ook naar kwantitatieve conclusies. Samen met Meusnier ontwerpt hij een apparaat dat in februari 1785 toelaat nauwkeurig bekende hoeveelheden "ontvlambare lucht" met zuurstofgas te verbranden en het gewicht van het gevormde water te bepalen. Het laat eveneens toe grote hoeveelheden water te ontbinden en de vrijgestelde "ontvlambare lucht" op te vangen en te wegen (het zuurstofgas wordt immers aan het ijzer gebonden). Eind februari ontvangen de leden van de Académie en andere invloedrijke personen van Parijs de volgende uitnodiging: "De heer Lavoisier zal u graag op 27 februari a.s. in zijn laboratorium verwelkomen, waar hij met experimenten zal bewijzen dat water een samengestelde stof is". De genodigden werden niet ontgoocheld: in één experiment werden niet minder dan 160kg water ontbonden, hetgeen ongeveer 200.000 liter "ontvlambare lucht" (gemeten bij 1 atm) moet opgeleverd hebben. Vervolgens werd het gas verbrand tot water zodat, zo moet de trotse Lavoisier zijn gasten verteld hebben, zowel door analyse als door synthese bewezen is dat water een samengestelde stof is. Van nu af aan kan "ontvlambare lucht" water-stof (hydro-gène) genoemd worden. Dit experiment, dat de volgende dag nog eens gedeeltelijk werd herhaald, maakt op de aanwezigen een diepe indruk. De chemicus en partijganger van het flogiston, Claude Louis Berthollet, bekeerde zich op slag. Spoedig zouden vele anderen hem volgen.

1789: 'Traité élémentaire de chimie'.

Lavoisiers geschriften worden alle gekenmerkt door hun klare betoogtrant. Zij verraden zijn voortdurende zorg klaar en ondubbelzinnig te zeggen wat hij bedoelde. Deze bezorgdheid om vage begrippen uit de chemie te verbannen was ongetwijfeld één van de drijfveren die hem er toe aanzette de chemische nomenclatuur te hervormen. Ook hier bevindt hij zich op dezelfde golflengte als Condillac die geschreven had dat we slechts kunnen denken met behulp van woorden en dat de kunst van het redeneren terug te brengen is tot een heldere manier van uitdrukken. Een echo hiervan vinden we terug op de eerste bladzijden van de *Traité*. Lavoisier vertelt hier hoe dit werk gegroeid is uit zijn bekommernis om de chemische taal te vervolmaken en hij vervolgt: "De onmogelijkheid om de nomenclatuur van de wetenschap en de wetenschap van de nomenclatuur te scheiden houdt verband met het feit dat elke natuurwetenschap bestaat uit drie dingen: de reeks feiten die de wetenschap uitmaken; de ideeën die naar deze feiten verwijzen en de woorden die ze uitdrukken. Het woord doet de idee geboren worden; de idee moet het feit weerspiegelen (...) (Hieruit volgt dat) hoe zeker de feiten en hoe correct de ideeën die zij doen ontstaan ook zijn, zij toch verkeerde voorstellin-

gen zullen oproepen indien we niet beschikken over de exacte uitdrukkingen om ze weer te geven".

"De oude opvattingen over de elementen" schrijft Lavoisier "zijn beweringen die niet kunnen bewezen worden Alles wat over hun aantal en hun aard gezegd wordt kan niet méér zijn dan filosofische speculatie... Deze problemen laten vele oplossingen toe waarvan waarschijnlijk geen enkele in overeenstemming is met de natuur. Zolang we elementen blijven definiëren als de ondeelbare en niet-samengestelde deeltjes waaruit de stoffen zijn samengesteld zullen we hen nooit echt kennen. Als we echter met element het einde van de chemische analyse bedoelen, dan zijn alle substantie die we nog niet hebben kunnen ontbinden elementen. Niet omdat we er zeker van kunnen zijn dat ze niet meer samengesteld zouden zijn, maar ... omdat ze zich in onze experimenten als ondeelbare stoffen gedragen. Wij moeten ze slechts als samengesteld beschouwen als waarneming en experiment ons het bewijs ervoor gegeven hebben".

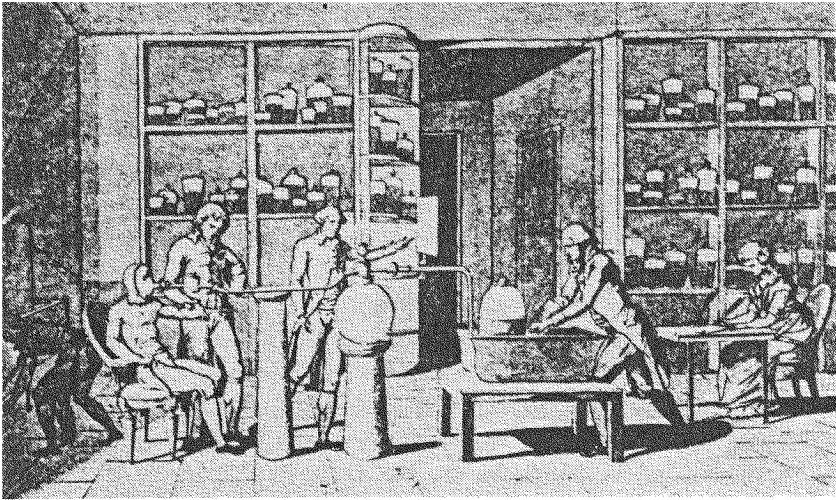
Na 1789: Lavoisier als fysioloog.

Na 1789 neemt Lavoisiers wetenschappelijke activiteit, als gevolg van de politieke ontwikkelingen in Frankrijk, sterk af. De schaarse vrije tijd die hem nu nog over blijft besteedt hij, in samenwerking met Armand Seguin, aan enkele onderzoeken betreffende de ademhaling. Zijn eerste theorie daaromtrent dateert van 1774 toen hij nog dacht dat de rol van de atmosferische lucht er uitsluitend in bestond de longen te doen uitzetten. De "air fixe", die tijdens de ademhaling werd geproduceerd, bezat deze eigenschap niet omdat ze oploste in het longvocht. Hierdoor klapten de longen in "bedorven" lucht a.h.w. in elkaar, hetgeen verstikking tot gevolg had. De experimenten die hij in oktober 1776 in het kasteel van Montigny uitvoerde, overtuigden hem ervan dat bij de ademhaling uitsluitend "air fixe" wordt afgegeven. Een beetje later vergelijkt hij de ademhaling met de verbranding van koolstof en oppert hij de hypothese dat de lichaamswarmte het gevolg is van het calorique dat door het zuurstofgas wordt afgestaan als het tot "air fixe" wordt omgezet. De proefnemingen met Guinees biggetje in de ijscalorimeter, die hij samen met Laplace uitvoert, wijzen evenwel uit dat meer warmte ontstaat en dat meer zuurstofgas wordt opgenomen dan uit het gevormde "air fixe" kan worden afgeleid. Er zijn hiervoor twee mogelijke verklaringen" schrijft hij in 1785 "Ofwel wordt een deel van de zuurstof gebonden door het bloed ofwel verbindt het zich met waterstof tot water". Hij kiest voor de tweede mogelijkheid. Het werk met Seguin, dat tussen 1789 en 1791 plaatsgreep, had voornamelijk tot doel de invloed van de temperatuur, lichamelijke inspanning en van de spijsvertering op het zuurstofverbruik na te gaan. Niet zelden fungeerde Seguin hierbij als proefkonijn. We bezitten schetsen van deze experimenten van de hand van Mevrouw Lavoisier, die ^{figuur 4).} meestal de illustraties voor de publikaties van haar man verzorgde. (Zie

Figuur 4: Ademhalingsexperiment van Lavoisier (1790-1791).

(Een tekening van Mevrouw Lavoisier met zichzelf uiterst rechts als notulante bij het experiment).

Van Mevrouw Lavoisier weten we dat hij elke dag om 6 uur opstond. Tot 8u, en opnieuw van 7 tot 10 s'avonds, was hij in zijn laboratorium als hij tenminste geen gasten had of andere sociale verplichtingen moest nakomen. Eén dag per week, die de echtelingen Lavoisier hun "jour de bonheur" noemden, besteedde hij uitsluitend aan wetenschappelijk werk. De rest van de week werd hij opgeëist door bezigheden, waarvan het aantal de neiging had voortdurend toe te nemen. Mevrouw Lavoisier verzorgde alle tekeningen in de "Traité élémentaire de chimie" van 1789.



Een levensschets

Antoine Laurent Lavoisier werd op 26 augustus 1743 geboren te Parijs in een rijk gezin. Van 1754 tot 1760 volgde hij de lessen aan het Collège des Quatre Nations, een door kardinaal Mazarin opgerichte school die beroemd was om de kwaliteit van het onderwijs dat er verstrekt werd. Na zijn middelbare studies kiest hij voor het beroep van zijn vader, die advocaat is bij het opperste gerechtshof, en in 1764 promoveert hij tot doctor in de rechten. Nog tijdens zijn rechtenstudie begint Lavoisier zich levendig voor natuurwetenschappen te interesseren. In 1762-63 volgt hij de zeer populaire voordrachten over chemie die in de Jardin du Roi door de Parijse apotheker Guillaume-François Rouelle (1703-1770) gehouden werden. Deze openbare lezingen, maar vooral het onderricht dat Rouelle aan een kleinere groep geïnteresseerden thuis in zijn apotheek verschafte, vormden Lavoisiers eerste kennismaking met de scheikunde.

Een advocaat die cursussen wetenschappen gaat volgen is vandaag waarschijnlijk een zeldzaamheid maar in de 18de eeuw was zo iets heel gewoon. In het tijdperk van de Verlichting behoorde de wetenschap nog tot de algemene cultuur. Geleerden waren

toen, zoals filosofen en kunstenaars, graag geziene gasten in de salons van de hogere kringen. Talrijke adellijke lieden lieten op hun landgoed een laboratorium inrichten, terwijl hun echtgenoten in de bibliotheek boeken lazen zoals "Cours de Physique pour Dames".

Een huisvriend van de Lavoisiers, de beroemde geoloog en mineraloog Jacques Etienne Guettard (1715-1786), die een geologische en mineralogische atlas van Frankrijk aan het samenstellen was, aanvaardt de jonge man als vrijwillige medewerker. Van 1764 tot 1767 vergezelt Lavoisier Guettard regelmatig op zijn excursies doorheen grote gebieden van Frankrijk om materiaal voor deze atlas te verzamelen. Lavoisier bepaalt hoogten door meting van luchtdrukverschillen, hij analyseert stalen water en hij ontwerpt zelfs een niet geheel onverdienstelijke theorie om de stratificatie van aardlagen te verklaren.

In 1764 begint Lavoisier te werken aan de prijsvraag over de beste manier om een stad te verlichten. Hierbij valt zijn grondige en systematische werkwijze op. Hij maakt een nauwgezette studie van de diverse wiken en brandstoffen; hij bestudeert verschillende types van reflectoren en hij gaat na welke vorm en hoogte de lantaarnpalen moeten hebben. De Académie des Sciences, die de inzendingen moeten beoordelen, overhandigt Lavoisier een gouden medaille tijdens haar plechtige Paaszitting van 1766. Dezelfde maand wordt hij voorgesteld als lid van de Académie. deze eerbiedwaardige instelling ontstond in de 17de eeuw uit informele bijeenkomsten rond beroemde mannen zoals Descartes, Pascal en Gassendi. Vanaf 1699 werd tweemaal per week in het Louvre vergaderd. In tegenstelling tot de Royal Society, die meer op een club geleek, was de Académie des Sciences een strak georganiseerde rijksinstelling. Haar ledenaantal was vastgesteld op 70, verdeeld als volgt: 10 ereleden die allen van adel waren, 20 gewone leden of pensionnaires, 20 geassocieerde leden of associés en 20 adjunctleden of adjoints.

De wiskundige Lalande schreef:

"Ik ondersteun de kandidatuur van Lavoisier aangezien het een jonge man is die talent, werkracht en een grote kennis bezit. Bovendien wordt hij door zijn rijkdom van de zorg bevrijd om voor zijn levensonderhoud te moeten werken en zo zal hij in de mogelijkheid verkeren om waardevolle bijdragen tot de wetenschap te leveren."

De geschiedenis heeft Lalande's gelijk bewezen!

Door erfenis, vooral van de familie van zijn moeder, door zijn huwelijk met Marie Anne, de dochter van de hoofdtolpachter Paulze, en door zijn diverse en zeer aanzienlijke eigen inkomsten was Lavoisier intussen een enorm rijk man geworden. Een deel van zijn vermogen wendde hij aan voor het verwerven van een uitgestrekt landgoed in de omgeving van Fréchines. Nog in 1768 koopt Lavoisier zich voor 50.000 pond in als hulppachter bij de Ferme Générale. Dit was een door Colbert opgerichte instelling waarbij aan een zestigtal rijke lieden, Fermiers Généraux genoemd, het recht werd verleend een bepaalde tol of accijns te heffen op zekere goederen. In ruil hiervoor moest aan de schatkist een hoog pachtgeld worden betaald. Ondanks het feit dat de Ferme zelf haar 24000 ambtenaren moest betalen lag het inkomen van de hoofdtolpachter zeer hoog. Natuurlijk stelden de Fermiers Généraux alles in het werk om smokkel en vervalsing van de aan accijns onderworpen goederen te beteugelen. Hierbij

traden ze vaak zeer repressief op. De Ferme was dan ook bij de bevolking buitengewoon gehaat. In 1779 wordt Lavoisier zelf fermier général in welke functie hij het zeer onpopulaire voorstel doet Parijs te ommuren om zo de smokkelaars die uiteraard geen tol betaalden, te ontmoedigen. De muur komt er in 1787 en is er mede de oorzaak van dat Lavoisier - kort voor de revolutie - als een vijand van het volk wordt aanzien. Toch was Lavoisier geen voorstander van de absolute monarchie. Aanvankelijk verwachtte hij van deze politieke omwenteling veel goeds en prees diegenen die ijverden voor gelijkheid en voor verhoging van het loon van de arbeiders. Maar dit kon hem als een der rijkste burgers niet baten. Men beschuldigde de fermiers van geknoui met de boekhouding. Bovendien was de arts Marat, een oud flogistonaanhanger die enige jaren vóór de Revolutie door Lavoisier sterk bekritiseerd was, nu in de politiek zeer invloedrijk geworden. Via schotschriften en artikels in de dagbladen liet Marat geen gelegenheid voorbij gaan om Lavoisier te bekladden. De Ferme wordt in 1791 opgedoekt en dat jaar wordt Lavoisier ook als directeur van de Régie des Poudres ontslagen. Voorlopig mag hij echter nog in zijn huis in het Arsenal blijven wonen. Ondanks al het tumult ziet hij toch nog de mogelijkheid om met Seguin zijn proefnemingen i.v.m. de ademhaling verder te zetten. De tegenslagen blijven hem echter achtervolgen: op 17 augustus 1793 worden de lokalen van de Académie, waarvan hij sinds 1784 directeur was, verzegeld. De volgende maand wordt, op last van de rijkscommissie die de financiële activiteiten van de Ferme sedert 1740 moet onderzoeken, huiszoeking bij hem verricht en wordt zijn woning afgesloten. Er wordt evenwel niets belastend gevonden en Lavoisier mag weer verder werken. Kort daarna wordt een nieuwe onderzoekscommissie opgericht. In november 1793 beveelt de nationale conventie de arrestatie van alle hoofdtolpachters. Op 4 mei wordt de zaak van de fermiers aan het revolutionair tribunaal overgemaakt. De volgende dag worden zij voor de rechter geleid die hun als enige vraag stelt of ze zich schuldig voelen. Lavoisier, zijn schoonvader Paulze en bijna alle andere hoofdtolpachters worden ter dood veroordeeld en hun bezittingen worden verbeurd verklaard. 's Namiddags worden ze op een kar naar de Place de la Révolution, tegenwoordig Place de La Concorde genoemd, gevoerd. Het volk van Parijs was toen het bloedvergieten al beu. Er stond geen menigte toeschouwers meer om zich het dagelijks tweemaal herhalende gruwelijke schouwspel bij te wonen. Direct na zijn schoonvader Paulze besteeg Lavoisier het verhoog. In een hoek van het plein stond een kleine groep bestaande uit Lagrange en Borda, de wiskundigen; de fysicus Coulomb, de mineraloog Haüy en de astronoom Delambre. Als Lavoisiers kop viel, keek Lagrange op zijn uurwerk en zij: "Er was maar één seconde nodig om dit hoofd af te houwen. Er zullen 100 jaren nodig zijn om er opnieuw zo één voort te brengen".

J.A. Lepoivre

Departement Scheikunde RUCA

Met dank aan G. Moens (Dienst voor Onderwijsontwikkeling - Brussel) voor het terbeschikkingstellen van zijn publikaties. Hieruit werden in ruime mate tekstgedeelten letterlijk overgenomen om dit artikel samen te stellen.