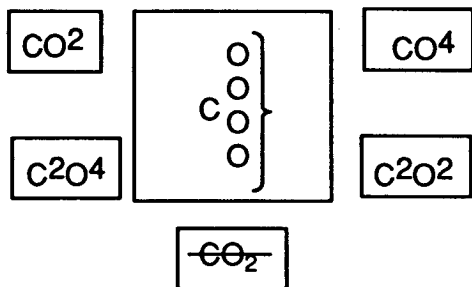

KEKULÉ EN DE VIERWAARDIGHEID VAN KOOLSTOF



Kom hier maar eens uit, zou je kunnen opmerken. Ze kwamen eruit, zowel August Kekulé als Archibald Scott Couper. Bijna tegelijkertijd in 1858. Hun bijdrage was een onderdeel van de meer dan een halve eeuw strijd om de valentie, de waardigheid, de wijze waarop atomen zich tot moleculen verenigden, een binding met elkaar aan gegaan waren.

Wie begonnen zijn met atoombindingen.

Precies 200 jaar geleden - in 1794 dus - deed Jeremias Benjamin Richter het

laatste deel van zijn triologie "Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Meßkunst chymischer Elemente" verschijnen. Op wiskundige wijze, door gebruik van zowel rekenkundige als meetkundige reeksen toonde hij het verband aan tussen de elementen in verbindingen onderling, sprak daarbij over equivalenten. We zouden dit de aanvang van de valentieleer kunnen noemen. Over atomen sprak hij evenwel niet, dit had William Higgins in het 'revolutiejaar' 1789 gedaan. Hij kwam eigenlijk al met een bindingstheorie tussen atomen, zelfs een numerieke waarin hij bindingskrachten aangaf. Hiermee wilde hij de reacties tussen verbindingen verklaren, populair gezegd waarom het ene atoom zich liever bij het ene dan bij het andere atoom van een verbinding aansloot, dus een affiniteitstheorie.

We zullen hier de verdere ontwikkeling van de valentieleer niet volgen dat doet Ludwig Plaum in zijn artikel "De chemische binding: niet van gisteren.", waarin ook de koolstofbindingen, waar zowel Richter als Higgins zich niet zo druk om maakten, behandeld worden. De valentieleer in de organische scheikunde moest eerst over de radicaal- en typentheorie gaan lopen.



Archibald Scott Couper
(1831-1892)



August Kekulé
(1829-1896)



Alexander Michailovich Butlerov
(1828-11886)

Archibald Scott Couper en Friedrich August Kekulé

Er is een langdurige prioriteitsstrijd geweest, aan wie nu de eer gegeven moest worden de vierwaardigheid van koolstof gelanceerd te hebben. Tussen Couper en Kekulé die beiden in 1858 daarover publiceerden, maar ook Alexander Michailovich Butlerov mengde zich in deze wetenschappelijke ruzie, hij die inderdaad een belangrijke rol in de structuurtheorie van organische molecu-

len gespeeld heeft, doch zich eigenlijk pas een paar jaar later concreet uitgedrukt heeft voor de vierwaardigheid van het element koolstof. Vele andere betrokken "organici" en ook aan de kant staande geleerden hebben zich in de prioriteitsstrijd geworpen, waarin wij zeker geen partij kiezen. Alleen even kort de gang van zaken in 1858. Couper's publicatie kwam op 14 juni uit, vier weken na die van Kekulé, die zijn ideeën op 16 maart naar de redactie van *Annalen der Chemie und Pharmacie* had ge-

zonden. Couper had zijn artikel eerder klaar doch dat moest eerst in de Franse Academie van Wetenschappen voorgedragen worden om in de Comptes Rendues de l'Academie des Sciences opgenomen te kunnen worden. Couper stelde zijn geschrift daartoe ter hand aan Wurtz, zijn leermeester. Deze was evenwel geen lid van de Academie doch - met de nodige vertraging - was Dumas bereid Coupers verhaal voor te dragen. Vandaar het eigenlijk wel kleine tijdsverschil in publikaties, waarna zowel Coupers als Kekulé's ideeën wereldkundig konden worden.

Meer dan een halve eeuw geharrewar over het atoomgewicht

We zagen dat Richter het begrip equivalentgewicht invoerde. Dat was in de 90-er jaren van de 18de eeuw. In het begin van de 19de eeuw lanceerde James Dalton zijn atoom theorie waaraan het atoomgewicht inherent was. Doch om atoomgewichten (nb. verhoudingsgewichten) goed, in ieder geval wat betreft de grootte orde, te kunnen bepalen diende niet alleen analyse van verbindingen (b.v. eenvoudige zuurstofverbindingen) doch ook de aanname hoe de atomen in zo'n verbinding zich verbinden. In het eenvoudigste geval verbond zuurstof zich in water met één of twee atomen waterstof ; is dus de formule HO of H₂O? Een analyse kon dat niet uitmaken. Men moest zich bedienen van een hypothese. Voor de een waren atomen realiteiten en was deze hypothese de atoomtheorie. Een ongelovige beperkte zich tot de equivalentieleer. Maar in beide gevallen kon men lange tijden geen definitief uitsluitsel geven. Vandaar dat het atoomgewicht van zuurstof op zowel 8 als 16 gesteld kon worden. En daarmee direct samenhangend dat van koolstof op 6 of 12. Toen op andere

gronden duidelijk werd dat de formule van water H₂O moest zijn was de moeilijkheid voor koolstof niet direct opgelost. Immers koolstof en zuurstof bleken zich op twee manieren te kunnen binden. De voornaamste verbinding was weliswaar koolzuur (we mogen dan nog niet van de naam kooldioxide spreken) doch er bestond ook nog een gas dat ontstond bij onvolledige verbranding van koolstof, dus het later te noemen koolmonoxide.

Koolstof is 4 - waardig en ook wel eens 2- waardig

Bovenstaand geschetste verwarring moest het uitgangspunt zijn van zowel Couper als Kekulé. We maken de geschiedenis kort. Beide geleerden hadden de verschillende visies van o.m. Berzelius, Gerhardt, Laurent en Dumas tot hun beschikking: de dualistische theorie, de radicalenleer en de typenleer. Doch over de formules van de koolstofverbindingen was geen eenheid, zelfs niet over de eenvoudigste koolstof-zuurstof- verbindingen. Er moest een keuze gedaan worden uit de in de kop van dit artikel opgenomen suggesties.

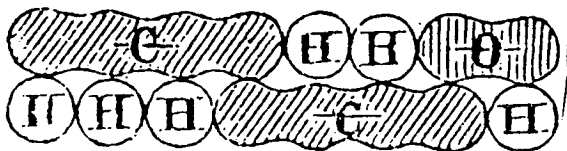
Couper is het meest direct in zijn uitspraak. Tenminste hij stelt reeds op de eerste bladzijde van genoemde door Dumas voorgelezen, zeer korte publikatie voor de beide koolstofverbindingen, de formules CO₂ en CO₄ voor, indien voor de equivalenten van koolstof en zuurstof resp. 12 en 8 aangenomen wordt. Zou evenwel voor zuurstof de equivalentie (hij spreekt dus niet over atoomgewicht) 16 genomen zijn dan worden de formules CO en CO₂. Dit stelt Couper weliswaar niet expliciet, doch een pagina verder concludeert hij wel dat de hoogste "combinatiekracht" 4 is! (en die van zuurstof 2).

Kohlensäure



Zo zag in Kekulé's ogen
"onze" alcohol eruit

Alkohol



Kekulé doet er in zijn langere artikel "Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs" veel langer over om te bewijzen dat koolstof 4-waardig is. Dit is uiteraard uit de titel van zijn betoog direct te halen. Hij beschouwt eerst een groot aantal verbindingen, niet alleen

In zijn leerboek beelde Kekulé kooldioxide ook wel met een model uit.

bestaande uit koolstof, waterstof en zuurstof doch ook met de elementen zwavel, stikstof, chloor, kwik en kalium, om dan tot de vierwaardigheid (hij noemt dit vieratomig of vierbasisch) over te gaan en geeft dan een aantal formules van eenvoudige koolstofverbindingen, CH_4 , CCl_4 , CH_3Cl , CHCl_3 , COCl_2 , CO_2 , CS_2 en CNH .

Eigenlijk staat in alle gevallen nog een streepje door de C, de O en de S. Kooldioxide is dan ook $\text{C}\ddot{\text{O}}_2$

geschreven.

Maar deze schrijfwijze houdt Kekulé nog een poosje vol, zowel in z'n artikelen als in zijn een decennium later uitgegeven "Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen".

Te lezen

Artikel van Kekulé in "Ostwalds Klassiker der Exakten Wissenschaften" nr. 145 (1904)
Artikel van Couper (origineel, Frans) in Engelse vertaling in "Alembic Club Reprints" nr. 21 (1933) en in "Classics in the Theory of Chemical Combination", ed. P. Theodor Benfey (1963); in Duitse vertaling in Ostwald's "Klassiker der Exakten Wissenschaften" nr. 183 (1911).

Jan W. van Spronsen
Historische Commissie van de
Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging
Den Haag
Nederland