

Valensbegrebets Udvikling

Noter til et tidligere kursus i
Videnskabsteori og etik for de kemiske fag

Det tidlige bindingsbegreb, i korte træk

Alkymi bliver til Kemi
Lavoisier; grundlaget for et kemisk paradigme
Atomer og molekyler
Terminologi og nomenklatur

Dualismen
Substitution
Radikaler og funktionelle grupper
Typeteorien

Valens og strukturteori
Tredimensionale molekyler
Præmature forklaringer

Flere slags bindinger; elektrolytters dissociation
Koordinationstal
Lewis; omsider et bindingsbegreb, elektronfællesskab
Pauling; The Nature of the Chemical Bond

Tre urimeligt korte oversigter

Navnkundige kemikere før Berzelius

Phlogiston-teorien

Appendices: Bechers trosbekendelse, Lavoisiers grundstoffer, Daltons symboler, S. C. H. Windlers brev, Cacodylradikalet, Typeteoriens formler, Kolbes vrede

En komplementerende (udvidet og delvis illustreret) beskrivelse udgjøres af forelæsnningernes handouts.

Kemiens tidlige bindingsbegreb, i korte træk

Oldtidskemi er praktisk kemi, uden forklaring eller systematisk naturopfattelse; gæring, sæbe, metal fra malm, farver på tekstiler og glasurer. De oldgræske bidrag, Demokrits tanker om atomer og Aristoteles' om de fire elementer, er idealistiske forestillinger med kun triviell forankring i virkeligheden (jord, vand, luft og ild er blot de tre tilstandsformer vi omgives af, samt midlet til deres omdannelse). Derudover skorter det alvorligt på skriftlige europæiske kilder til oldtidens viden og aktiviteter. I Europa bygger den tidlige middelalders alkymi på arabiske overleveringer, såvel i opskrifter som i tankegang, og den grundlæggende begrebsverden indeholder et betydeligt religiøst (mystisk) islæt, som længe vanskeliggjorde en systematisk tilgang. Naturhistorien var erfaringsbaseret, men ikke forklaringerne. Udøverne var ikke højt agtede; i Dantes beskrivelse af Helvede (ca 1310) er alkymister således henvist til den ottende kreds, sammen med bedragere og falskmøntnere.

I senmiddelalderen er alkymi blevet respektabel, for nogle en bibeskæftigelse, for andre endda en konkret ansættelse, men den videnskabelige revolution i 15-1600-tallet (astronomi og fysik, og dermed fremkomsten af et naturvidenskabeligt verdensbillede) går stort set udenom kemien. Denne vokser først ud af alkymi i sidste trediedel af 1700-tallet.

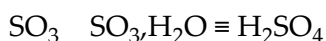
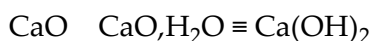
Alkymien havde egentlig to sider – det konkrete kendskab til kemiske forbindelsers egenskaber og omdannelse, og en filosofisk-symbolsk (okkult) forståelse af videnskaben som en stræben mod en altomfattende erkendelse. Eksemplificeret på den ene side ved uenigheder om forbrænding og andre kemiske reaktioner, og på den anden ved en søgen efter *de vises sten*, hvormed grundstoffer (især metaller) kunne renses og forvandles, og deres egentlige natur forstås. Ved overgangen fra alkymi nedtones de allegoriske og mytiske aspekter, og systematik, akkuratelse og konsistens bringer nogenlunde orden i den eksisterende viden. Alkymisternes engagement i arbejdet kunne dog gå lidt ud over det almindelige (se appendix om Becher).

Alkymien var nok fattig på egentlige forklaringer, men efterlod dog et spirende grundstofbegreb, og en del grundstoffer var kendt henimod slutningen af 1700-tallet. Stofkendskabet var nært knyttet til anvendelsen, ikke mindst indenfor metallurgi og bjergværksdrift; man beskæftigede sig derimod hverken med struktur eller sammenhængskraft (binding), dårligt nok med egentlig sammensætning. For de sene alkymister stod transmutation og andre mere tvivlsomme aktiviteter ikke længere centralt (når guldsmageri blev stillet i udsigt var det vel blot et blandt flere tomme løfter, der skulle berettigede til fortsatte bevillinger; nutidige paralleltilfælde findes).

Lavoisier. En af alkymisternes få systematiske forestillinger var phlogiston-teoriens beskrivelse af forbrænding. Opdagelsen af oxygen (ca 1775) havde imidlertid åbnet for andre forklaringer, og Lavoisier kunne påvise at teorien var fejlagtig (se afsnit om phlogiston). Han tillagde desuden oxygen en helt central betydning, ikke kun for forbrændingsprocesser, men også som en essentiel del af både baser og syrer; disse skulle således være afledt af metaller og ikke-metalleres oxider, i form af hydraterne.

Metalleres oxider og hydrater

Ikke-metalleres oxider og hydrater



Denne opfattelse vandt hurtigt tilslutning, og Lavoisiers antagelser var slået igennem i løbet af få år, også udenfor Frankrig. Kemiens begrebsmæssige udvikling foregik i denne periode hovedsaglig i Frankrig og England, blandt andet i kraft af at naturvidenskab i disse lande var offentligt opmuntret.

Lavoisier og hans samtidige stillede større krav til kemiens kvantitative aspekter end det hidtil havde været almindeligt, hvorved fokus flyttedes fra observation til måling. Dertil lagde de vægt på at begreber og forklaringsmodeller var tydelige og klare, de nåede frem til bevaringsantagelser som massebevarelse og et tilløb til energibevarelse, og de opbyggede en rationel nomenklatur (se nedenfor). Måske vigtigst, nybruddet blev sammenfattet i en af kemihistoriens vigtigste og mest udbredte lærebøger, Lavoisiers *Traité élémentaire de chimie*.

Paradigmet. Dermed havde kemi som naturvidenskab fået egentlige systematiske rammer, og begreber og grundlæggende love fik en mere central position. Alkymisterne havde i mange henseender dokumenteret betydelig håndværksmæssig kunnen, men det havde skortet noget på forsøg på at nå og dele et konsistent og afprøveligt helhedsbillede. Ikke alene indgik overnaturlige kræfter i begrebsdannelsen, men alkymisterne var så få at deres samtale måtte gå, tidsmæssigt, på langs (med bøger) snarere end på tværs (med ligesindede).

Hen imod 1700-tallets slutning er der imidlertid tildrækkeligt mange i det borgerlige Frankrig og England der beskæftiger sig med kemiske aktiviteter, uden at lægge større vægt på alkymiens filosofiske overbygning. Nøgtern samtale kan finde sted, og dermed er der grundlag for at et egentligt kemisk paradigme kan udkrystalliseres. Det var, med et nyere udtryk, nok blandt andet et spørgsmål om kritisk masse. Universiteterne spiller ikke nogen særlig rolle i denne udvikling; stort set ingen 1700-talskemikere er tilknyttet højere læreanstalter. Dette ændrer sig tidligt i det efterfølgende århundrede,

hvor nordvesteuropas højere læreanstalter langsomt ændrer struktur og fokus (Napoleon opretter den polytekniske læreanstalt hvilket danner skole, Humboldt indleder omdannelsen af Tysklands universiteter fra embedsskoler til forskningsorienterede institutioner).

Grundstoffer, atomer og molekyler. Den traditionelle beskrivelse af grundstoffer som sammensat af Aristoteles' fire elementer i forskelligt forhold blev i 1700-tallet efterhånden afløst af den modsatte opfattelse, at hvert grundstof udelukkende består af ensartede bestanddele (atomer). Dermed er grundstofopfattelsen gjort afhængig af kemikerens viden (har det unikke egenskaber?) og af hans kunnen som analytiker (er det muligt at påvise forskelligartede mindre enheder?).

I Lavoisiers *Traité* præciseres dette analytiske grundstofbegreb (*Med grundstofnavne betegnes de for os ikke yderligere nedbrydelige bestanddele som molekyler består af* [forkortet]), og de små 30 på den tid kendte grundstoffer beskrives, blandt andre de forholdsvis nyopdagede gasser, hydrogen, nitrogen og oxygen (se appendix om Lavoisiers grundstoffer).

Tanken om at atomer og molekyler udgjorde kemiens byggesten opstod og udvikledes således gradvis i 1700-tallet, men begreberne bliver først gjort konkrete og anvendelige op imod år 1800. Det banebrydende i Daltons atomteori (fremlagt i 1808, i bogen *A new system of chemical philosophy*) er således ikke atomet, men derimod *atomvægten*, at hvert grundstofs atomer besidder en bestemt, karakteristisk masse og at alle grundstoffets atomer er ens.

Lige så vigtigt er at atomerne bevarer deres identitet i molekyler; oxygen i vand er bundet *til* to hydrogenatomer (ikke blot *med*). Dalton understreger ikke dette forhold, men hans formelbilleder viser klart at atomer ikke omdannes ved kemiske reaktioner (i modsætning til molekyler), noget som Davys elektrolyseeksperimenter underbyggede næsten samtidig (se appendix om symboler og reaktionsligninger). Dernæst binder atomerne sig ikke tilfældigt, men i faste og pæne forhold; det sker efter bestemte regler. Her foregribes forestillingen om valens.

Atomteorien som sådan er ikke et nybrud, men en tydeliggørelse af en forståelse der længe har været undervejs. Det har den til fælles med rigtig mange andre teorier med faste betegnelser; de færreste opdagelser er pludselige. Der er ikke på samme måde knyttet et navn til tanken om molekylet, men også her var der tale om en konkretisering af en udbredt anskuelse.

Med nutidens kendskab til isotoper er det klart, at ikke alle et grundstofs atomer nødvendigvis har samme masse, men denne ufuldkommenhed

formindskede ikke nytten af atomteorien. Eksistensen af ikke-støchiometriske forbindelser, som ikke er sammensat efter simple forholdstal (Berthollider), fremkaldte dog i samtiden nogen tvivl om teoriens almene gyldighed. Egentlig kunne man nok synes at Daltons beskrivelse var blevet delvis falsificeret, men det førte ikke til at den forkastedes.

Hvor nyttig en ramme atomteorien end var kunne den ikke bevises, og dette efterlod en reel skepsis hos mange (især fysikere og fysiske kemikere) så langt frem som op imod 1800-tallets slutning. Ikke sådan at tanken forkastedes, men gennem en explicit usikkerhed mht hvor langt man burde anvende en uunderbygget antagelse; *hvor meget kan man lide på kræfter hvis eksistens man ikke kan bevise mellem atomer man ikke kan iagttage?* (Ostwald; Nobelpris 1909).

Terminologi og formelsprog. Lavoisier, Dalton og lidt senere Berzelius bidrog tillige til nyudvikling af nomenklatur og kemiske betegnelser; vanskeligt gennemskuelige symboler forlades til fordel for rationelle grundstofangivelser i bogstavbaserede formler.

De fleste kemiske forbindelser havde traditionelle navne der kunne angive findested, smag, udseende eller tilsvarende; urinstof, glaubersalt, blysukker, antimonsmør. Lavoisier systematiserer den uorganiske nomenklatur gennemgribende ved at indføre at stofnavne i stedet skulle angive grundstofsammensætningen. Calciumbromid. Navne på salte skulle tillige angive oxidationstrin for såvel metal som syrerest, fx ferro- og ferri- for jern(II) og jern(III), og -sulfid, -sulfit, -sulfat for S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Grundstofferne betegnedes dog fortsat med alkymiens gådefulde symboler (lettere tillempet). Dalton bragte en forenkling og systematisering i forslag, men først Berzelius' system slog an, baseret på bogstavangivelse af forbindelsernes grundstoffer, og evt en antalsangivelse. Det udvikledes efterhånden til det system vi bruger i dag. Na_2SO_4 . Først dermed var det blevet praktisk muligt at beskrive kemiske omdannelser ved hjælp af reaktionsligninger (se appendix om Daltons symboler og om Lavoisiers formler).

Dualismen. Som et af resultaterne af Davys arbejde med elektrolyse, allerførst i 1800-tallet, kom det første rudimentære bindingsbegreb, forestillingen om at kemiske forbindelser var bundet sammen af elektriske kræfter. Ved elektrolyse kunne molekyler spaltes til de frie grundstoffer, og det forekom dermed naturligt at det også skulle være elektriske kræfter der bandt grundstofatomerne sammen i molekyler. Således skulle natrium når det dannede binding have et overskud af positiv elektricitet og chlor et overskud af negativ. Betegnet dualismen og med Berzelius som den fremmeste bannerfører er dette den fremherskende teori i de næste 25 år.

Dualismens polariserede atomer havde ingen ladning; forestillingen kunne minde om stangmagneter med ulige stærke poler. Teorien indeholder ikke noget strukturbegreb, ud over at molekyler bestod af forskellige indbyrdes forbundne enheder. Opdagelsen af isomeri (først fulminater og cyanater) viste at enhederne kunne være skruet forskelligt sammen; det blev tydeligt at elementarsammensætningen ikke var tilstrækkelig til at karakterisere molekylet. Med elektrolyse føjes forestillingen om ioner til atomer og molekyler, omend kun for at gøre rede for ladningstransport undervejs.

Substitution. Dumas og hans elev Laurent viser i 1830'erne at dualismen er utilstrækkelig; det er muligt at erstatte det 'positive' H med det 'negative' Cl (fx ved chlorering af eddikesyre), uden at ændre fundamentalt på forbindelsens karakteristiske egenskaber. Dette fremkaldte skrigen og råben; mange tog afstand og nogen greb til latterliggørelse (se appendix om Dumas' substitutionsteori).

Eksperimentet (chloreringen) blev ikke udført for at efterprøve den dualistiske beskrivelse, men indgik i en praktisk undersøgelse af hvorfor chlorblegede vokslys afgav generende dampe. Eksperimentets udfald indebar imidlertid falsifikation af den herskende teori. Denne foreskrev at forbindelser holdes sammen af plus og minus, og derfor må man ikke kunne erstatte en plus med en minus uden gennemgribende ændringer til følge. Trichloreddikesyre er imidlertid en carboxylsyre ganske som eddikesyre. Det er den konstaterede modstrid der er kilde til fremskridt.

Radikaler og funktionelle grupper. Afklaring kommer gennem forestillingen om, med et nutidigt udtryk, den funktionelle gruppe. I stedet for at udgøre et ikke nærmere beskrevet hele antages organiske forbindelser nu at være sammensat af to dele, denne funktionelle gruppe og et radikal; en beskrivelse der benævnes radikalteorien. Wöhler og Liebig viste (1832) ved en række eksperimenter med bittermandelolie (benzaldehyd), at en del af molekylet (benzoylgruppen, radikalet) bevares uændret, mens en anden del modificeres (omdannelse af benzaldehyd til benzoylchlorid, benzoesyre, benzamid m.fl., og omdannelser disse imellem). Radikaler er således sammensatte molekyldele der uforandret går over fra udgangsstof til reaktionsprodukter i visse reaktioner.

Modsætningsvis viste Dumas' og Laurents substitution at radikalet kan modificeres mens den funktionelle gruppe bevares intakt, og at der herved sker en 1:1 udbytning, dvs med endnu et nutidigt udtryk, at H og Cl har samme valens. At modifikation af radikalet ikke nødvendigvis ændrer forbindelsens karakter fører Dumas til et forslag om karakteristiske typer, et forstadium til

et strukturbegreb. Egenskaberne beror på molekylets overordnede type snarere end på (mindre) modifikationer af de enkelte dele.

At radikalteorien afløser dualismen udgør på én gang en begrebsmæssig udvidelse og en indskrænkning, men ikke et egentligt paradigmeskift. Berzelius selv fandt dualismen utilstrækkelig for organiske forbindelser, men den forblev dog for mange en art grundforestilling; især bliver forskelle i elektronegativitet fortsat tillagt betydning. Beskrivelsen af organiske forbindelsers egenskaber kommer til at hvile på den funktionelle gruppe; omdannes denne skifter molekylet karakter. Radikalet kan derimod udskiftes eller modificeres (substitution). Det er af blivende betydning at opgivelsen af dualismen indebærer tab af et konkret begreb om kemisk binding, et tab der plager kemien de næste 75 år.

Efter radikalteoriens fremkomst forekom den væsentligste forskel mellem organisk og uorganisk kemi at være, at organiske forbindelser består af sammensatte grupper (radikaler der oftest indeholder carbon), mens uorganiske er sammensat af simple. En i samtiden ganske udbredt opfattelse, som imidlertid ikke synes at have været synderligt produktiv.

De frie radikaler. Dualismen havde overtaget Lavoisiers syn på syrer og baser som oxidernes hydrater, og denne opfattelse kunne tilsyneladende uden større vanskelighed bringes til at omfatte radikalerne. Bl.a. Liebig så eksempelvis ethanol og ether som afledt af ethyl; ether var ethyls oxid og ethanol oxidets hydrat, $C_4H_{10}O$ og $C_4H_{10}O, H_2O$.

Radikalet i det organiske molekyle skulle dermed have samme funktion som metallet i det uorganiske, og mange søger at underbygge denne forestilling ved at isolere de forskellige radikaler. Bunsen er den første for hvem det tilsyneladende lykkes (Cacodyl, 1841, se appendix om cacodylradikalet), og siden Kolbe (methyl, 1849) og Frankland (ethyl, 1849). Disse forsøg på at eftervise teorien ved at frigøre molekyllernes formodede bestanddele bekræftede for samtiden eksistensen af frie radikaler. Det rigtige spørgsmål var blevet stillet, og det forventede svar synes at være fundet. Bekræftelsen skulle dog senere vise sig at bero på en fejltolkning, idet de isolerede produkter ikke var de frie radikaler (men de tilsvarende dimere). Det rette svar af de gale grunde, omend man (meget) senere har vist, at de pågældende frie radikaler rent faktisk optræder undervejs i flere af reaktionerne, men hurtigt reagerer videre.

Isolering af molekylets funktionelle gruppe forekom vist ikke så påtrængende; det havde man på sin vis allerede gjort. Eddikesyre består af CH_3 og $COOH$, og allerede Berzelius beskrev eddikesyre som et radikal (benævnt

'copula') knyttet til oxalsyre, $(\text{COOH})_2$, der kan betragtes som den krystallinske, isolerede funktionelle gruppe.

Udviklingen af tankegang og formelsprog i første halvdel af 1800-tallet er international, men har centrum i Frankrig. I århundredets anden halvdel forskydes dette, og tyske universiteter og tysk sprog kommer i forgrunden, bl.a. i kraft af den hastigt voksende kemiske industri i Tyskland; kemien er den første naturvidenskabelige gren med bred industriel anvendelse.

Typeteorien. En videreudvikling af Dumas' ide om typer tager udgangspunkt i at substitution i radikalet ikke altid ændrer molekylets egenskaber afgørende. Iøjnefaldende fællestræk ved mange mættede organiske forbindelsers dannelse og egenskaber understøtter at egenskaberne fortrinsvis bestemmes af molekylets 'type'; de fleste simple forbindelser antages at høre hjemme blandt et fåtal af grundtyper (en art ledemotiver), nemlig de der svarer til de simple hydrider, som vand og ammoniak. Især Gerhardts navn er knyttet hertil. Eksempelvis skulle forbindelser af vand-typen have et eller begge vands hydrogenatomer erstattet af et metal eller et organisk radikal. Det afgørende er typen, uanset en eventuel substitution (se appendix om typeteoriens formler), en opfattelse lidt i slægt med vor opdeling af organiske forbindelser efter funktionelle grupper.

De organiske radikaler kunne uden vanskelighed indpasses i en typebeskrivelse. Vand-typen omfattede således såvel hydroxider og oxider som alkoholer og ethere, foruden forbindelser hvor radikalerne kunne være yderligere sammensatte; fx tilhørte også eddikesyre vand-typen. I dette sidste lå en markant udvidelse (som skyldtes Williamson, 1850), nemlig antagelsen om polyvalente radikaler der kunne forbinde grupper, ikke blot erstatte H. -R- foruden R-. I tilfældet eddikesyre er dette -CO- gruppen, som danner bro mellem CH_3 og OH.

At typeteorien ligger snublende nær en strukturteori (struktur forstået som konnektivitet) var imidlertid endnu ikke klart, blandt andet nok på grund af et typografisk uheldigt formelbillede med klammer (eksempler i appendix om typeteori). Dette skulle imidlertid blot udgøre en symbolsk illustration af hvilke (udskiftelige) komponenter forbindelsen bestod af; at radikalernes indre struktur næppe ville kunne beskrives eller udforskes nærmere var et almindeligt synspunkt.

Typeteorien kommer efterhånden til at inkorporere de vigtigste dele af radikalteorien. Den indebærer ikke et brud med de hidtidige forestillinger, men er blot en forbedret ramme for naturbeskrivelsens forskellige elementer. Teorien kunne dog kun anvendes til at beskrive ret simple omdannelser;

ændring af molekylets skelet ville indebære ændret type, og dertil rakte fleksibiliteten kun dersom processen kunne beskrives som $AB + XY \rightarrow AX + BY$, en såkaldt dobbelt dekomposition.

En risky prediction. Typeteorien kunne ikke rumme oxid-hydrat beskrivelsen af organiske syrer og baser, som eksemplificeret af Williamsons underminering af at ethanol skulle kunne være ethers hydrat. Han fremsætter en explicit risky prediction, hvor han udtrykkelig beskriver hvad udfaldet burde have været efter den hidtidige opfattelse, og hvordan hans resultater gendriver denne. Konklusionen var at ethanol ikke er et hydrat, men tilhører teoriens vand-type.

Usikkerhed mht atomvægte bidrog til at det var vanskeligt at konstruere konsistente formelbilleder. Om carbons atomvægt var 6 eller 12, oxygens 8 eller 16 var uklart, blandt andet fordi det ikke var velforstået at grundstoffer i fri form kunne være toatomige, og fordi Avogadros lov (lige mange gasformige molekyler fylder lige meget) ikke var almindeligt anerkendt. Dette fandt først afklaring efter en stor kemiker-kongres i Karlsruhe i 1860.

Tradition. Det er historisk-kemisk tradition at knytte betegnelserne radikal-teori og typeteori til vigtige stadier på vejen fra dualisme til valens og struktur. Det er imidlertid nok en uheldig terminologi. De tjener begge i relativt korte perioder til at strukturere den eksisterende viden og være ramme for den naturhistoriske udforskning, men indeholder hverken forklaringer eller forudsigelser, og fortjener dermed næppe betegnelsen teorier. Imidlertid var nytten uomtvistelig; de udgjorde beskrivelser der nogenlunde kunne rumme det kendte og tillade ekstrapolation.

Som med andre foreløbige forklaringer er håbet at reglerne vil åbenbare sig efterhånden som udforskningen afdækker systematik, og at resultatet vil være brugbart og ikke usandt; forventningen er ikke at det vil være det endelige svar. Couper fremhæver i overensstemmelse hermed, at typeteorien er *empirisk sand* (dvs kan benyttes til konsistent systematik), men ikke *filosofisk sand*, da den netop ikke indeholder nogen forklaring.

Valens. Valens i betydningen bestemt antal bundne atomer eller grupper dukker først op i explicit form hos Frankland (1852). Han opdager at N, P, As og Sb alle gerne knytter sig til netop tre eller fem andre grupper, og at det ikke er afgørende hvad der er i den anden ende. Det særligt vigtige var forståelsen af at det enkelte atom i neutrale forbindelser kun danner et karakteristisk antal bindinger.

Carbon kan bindes til carbon. Skal valensbegrebet være rigtig nyttigt må det kunne generaliseres så det omfatter alle grundstoffer. Før det kunne ske måtte problemet omkring carbons forbindelser løses; fx var CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} alle kendt, men de lod sig ikke på simpel vis indpasse i en type-baseret beskrivelse. Tilsyneladende skulle ét C på sær vis kunne bindes til 4H, til 2H, til 3H, til $2\frac{2}{3}\text{H}$, til $2\frac{1}{2}\text{H}$. Løsningen kom samtidig (1858) fra Couper og fra Kekulé; carbon er som oftest tetravalent, men nogle af bindingerne kan gå til andre carbonatomer. Det er tankevækkende at begges baggrund havde et ikke-kemisk islæt (hhv filologi og arkitektur).

Dualismens forventning om at binding forudsætter forskellig elektronegativitet fandtes imidlertid stadig, og havde gjort det vanskeligt at forestille sig at ens atomer kunne knyttes sammen.

Coupers og Kekulés opdagelse kan ses som prototypen på ikke-induktiv teoridannelse. Baseret på indføling med emnet eller problemstillingen gættes på en mulig løsning, og denne konfronteres med det man ved; den allerede eksisterende viden udgør svarene på et sæt forudsigelser, heriblandt måske endog på en risky prediction. Findes alvorlig modstrid gættes igen. Det afgørende er ikke om forklaringen er tilforladelig, men om det er muligt at stille tilstrækkeligt afprøvende spørgsmål.

Eksemplet illustrerer at Poppers kriterium, at teorien skal kunne falsificeres, ikke indebærer at forsøget herpå først kan udføres efterfølgende, eller at det absolut skal udføres af den der fremsætter teorien. Ham påhviler det kun at formulere den sådan at den *ville* kunne falsificeres, dvs at den skal være så konkret at den explicit forudsiger bestemte udfald. De konkrete hændelser der evt falsificerer teorien kan allerede være indtruffet, eller eksperimenter som andre udfører (evt for at undersøge noget helt andet) kan vise sig at indebære afprøvning.

Strukturteori. Med fremkomsten af valensbegrebet udvikler typeteorien sig til strukturbeskrivelse, der også omfatter radikalernes indre opbygning; de ophører med at være konturløse grupper. Strukturteorien er sådan set heller ikke nogen egentlig teori, men en beskrivende ramme, hvor både formler og ligninger er tæt på de nutidige. Dermed er den atom-baserede beskrivelse af molekylet som Dalton indledte blevet helt gennemført. I formelbilledet erstattedes klammer af streger der forbinder atomer med atomer allerede hos Couper og Crum Brown, og denne nyskabelse havde, på samme måde som indførelsen af Berzelius' bogstavbaserede grundstofangivelser, nok større konsekvenser for 1800-talskemikernes evne til at tale om tingene end mange konkrete opdagelser. Terminologiske nydannelser er dog en karakteristisk del

af den normalvidenskabelige proces og signalerer ikke modifikation af paradigmet.

Valensbegrebet kunne først trænge helt igennem efter carbon-problemets opklaring, og Franklands endelige formulering (1861) kommer da også først 10 år efter hans oprindelige opdagelse. Den afgørende brede accept af begrebet forsinkedes i endnu nogle år af uenighed om hvorvidt grundstoffer kunne have flere valenser. Kekulé mente således at de kun kunne have én, og at eksistensen af fx både PCl_3 og PCl_5 skyldtes at PCl_5 egentlig var et addukt af PCl_3 og Cl_2 . Han insisterede i mange år, men det blev efterhånden klart at grundstoffer med valensen N ofte også havde valensen $8-N$.

I samme periode opstiller Mendelejev (og Meyer) det periodiske system, som er et godt eksempel på nytten af at systematisere resultater. Det indeholder ingen forklaringer, men sammenfatter mange observationer og tillader forudsigelser baseret på interpolation.

Tredimensionale molekyler. Den videre udvikling fører i løbet af kort tid Butlerov til den konklusion, at enhver kemisk forbindelse har sin egen veldefinerede struktur, og dermed åbnes vejen for konkret beskrivelse af molekyler i to dimensioner, og siden i tre. Denne videreførelse til også at omfatte molekylers rumlige opbygning, fx at methan er tetraedrisk (frem for plan), skyldtes igen to personer næsten præcis samtidig, van't Hoff og Le Bel (1874), og også for dem gik vejen til det begrundede gæt over logiske overvejelser. Opdagelsen accepteredes stort set med det samme, enkelte tvivleres ophidselse til trods, da beslægtede ideer allerede havde været i omløb. Blandt de tvivlende var H. Kolbe, hvis utilfredshed er blevet stående som eksempel på den ildhu (hvis ikke arrigskab) der tidligere kunne forekomme i den kemiske litteratur (se appendix om Kolbe).

Kendskabet til bindingsantal (valens) og visheden om at molekyler lige som større genstande har en rumlig struktur indebar imidlertid ikke noget sikkert begreb om bindingers natur. Det skulle vare endnu nogle år før elektronen opdagedes og at Lewis siden kunne foreslå at kovalent binding skyldes elektronfællesskab.

Opdagelser ligger i tiden. Samtidigheden for Couper og Kekulé og for van't Hoff og Le Bel illustrerer at vigtige opdagelser gøres når tiden er moden. Forudsætningerne er sådan set ret banale, tanken skal kunne tænkes, og ideen skal kunne slå rod. Begge fordrer at begrebsapparatet allerede er på plads, både hos dem der gør opdagelsen og hos dem der lytter, og at den nye forklaring er et afgørende fremskridt. Det skal kunne gøres (tænkes), det skal kunne høres og forstås, og det skal kunne værdsættes. Gøres den store

opdagelse for tidligt bliver den ikke forstået, endsige anerkendt; den er præmatur.

Avogadros lov er et eksempel på en **præmatur forklaring**, og det var tanken om det tetraedrisk forbundne carbonatom også da den først kom frem. Wollaston foreslog i 1808 at molekyler en dag ville blive anskuet rumligt, og at fire atomer omkring et femte (som i methan) kunne være anbragt tetraedrisk, men det blev hverken hørt eller husket. Laurent mente i 1836 at molekylers egenskaber nok bestemmes af atomernes geometriske position, snarere end af deres art. Også Butlerov foreslog (1862) at de fire bindinger omkring carbon kunne udgøre et tetraeder, og Kekulé var på samme spor få år senere. Disse tilløb til trods kom den egentlige accept imidlertid først da van't Hoff og Le Bel hver for sig publicerede grundige beskrivelser af hypotesen og dens konsekvenser.

Der gøres også postmature opdagelser, hvor forudsætningerne længe har været på plads, men det er vist ikke almindeligt.

Ioner og molekyler. I århundredets sidste trediedel bliver det igen konkret at ladning kunne være en del af det der binder molekyler sammen, og elektronen (*atoms of electricity*, Helmholtz, 1881) bliver en del af begrebsapparatet. Raoult's og van't Hoffs konstatering af at kolligative egenskaber (frysepunktssænkning, kogepunktsforhøjelse, osmotisk tryk) afhænger af den samlede koncentration af opløste partikler, uanset partiklernes art, er en yderligere forudsætning for at Arrhenius kan komme frem til (1887) at svage elektrolytter kan dissociere (reversibelt) under dannelse af ioner; sådanne havde hidtil blot forklaret ladningstransport under elektrolyse. Opdagelsen indvarslede en sontring mellem ionbinding og molekylbinding (kovalens); den understøttedes af overensstemmelsen mellem ledningsevne og kolligative egenskaber, men vakte først betydelig modstand, især hvad angår tilstedeværelse af ioner i faste stoffer (bestod simple salte af ioner, eller fremkom ionerne først ved opløsning? Afklaringen måtte afvente Röntgenundersøgelser 25 år senere).

Koordinationstal. Sondringen fører Werner til en beskrivelse af koordinationsforbindelser, hvor centralatomet har stærkere bundne ligander og svagere bundne modioner. Den tilsyneladende uoverensstemmelse med Franklands valensbegreb undgås ved at betragte *valens* som det antal hydrogenatomer som det pågældende atom i neutrale forbindelser kan forbinde sig med eller erstatte. Til at angive centralatomets antal kovalente bindinger indfører Werner et *koordinationstal*, der som oftest er forskelligt fra valens (med carbon som den iøjnefaldende undtagelse). For eksempel er både N og Al trivalente, men begge kan binde fire ækvivalente ligander, NH_4^+ ,

AlCl_4^- . Ganske som et grundstof kan have flere valenser kan det udvise forskellige koordinationsstal, jern fx 4 og 6, FeCl_4^- , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Werner foregriber Lewis' syre-base begreb ved at sidestille centralatomets binding til såvel anioniske som neutrale ligander.

Opdeling. Hvor fysikere og kemikere havde grebet naturforståelsen forskelligt an siden 1800-tallets første trediedel undergår kemien først ret tydelig opdeling i underdiscipliner henimod århundredets slutning, hvor organisk kemi, uorganisk kemi, fysisk kemi og fysiologisk kemi (biokemi) tager nogenlunde selvstændig form. Især paradigmets forbilleder kommer herved til at adskille sig noget områderne imellem, hvor både metoder og begrebsdannelsens elementer bliver vægtet forskelligt. Lidt skematisk beskrevet får den fysiske kemi hovedvægt på måling og beregning, mens observation og modelopbygning fortsat karakteriserer de øvrige tre domæner.

Lewis – oktetreglen og den kovalente binding. Kossel og Lewis konstaterer hver for sig (1916) at små atomare ioner, fx Cl^- eller K^+ , har samme elektronkonfiguration som den nærmeste ædelgas, med 8 elektroner i yderste skal. Sammen med en række andre forhold indiceres herved en særlig stabilisering. Benævnt oktetreglen var dette en empirisk generalisering som efterfølgende kunne sættes i relation til elektronstrukturen.

Kossel foreslår at binding fremkommer når de involverede atomer ved elektronoverførsel omdannes til ioner med ædelgaskonfiguration. Lewis går betydeligt videre og sonder mellem ionbindinger (som Kossels) og kovalente bindinger. Disse fremkommer når de forbundne atomer opnår ædelgaskonfiguration ved fællesskab om et elektronpar. Dermed får kemien omsider en konkret beskrivelse af den kovalente binding. Atomers elektronfællesskab er et revolutionerende bidrag hertil, og det er uforståeligt at Nobel-komiteen aldrig værdsatte dette.

Lewis-syrer – dativ kovalens. For Lewis er det uden betydning om de to forbundne atomer kan siges at have bidraget ligeligt til det bindende elektronpar. For ham stiller en base et elektronpar til rådighed, og en syre kan acceptere et elektronpar, der i reglen derved vil komplettere en elektronoktet. En Lewis syre-base reaktion indebærer således gerne addukt-dannelse.

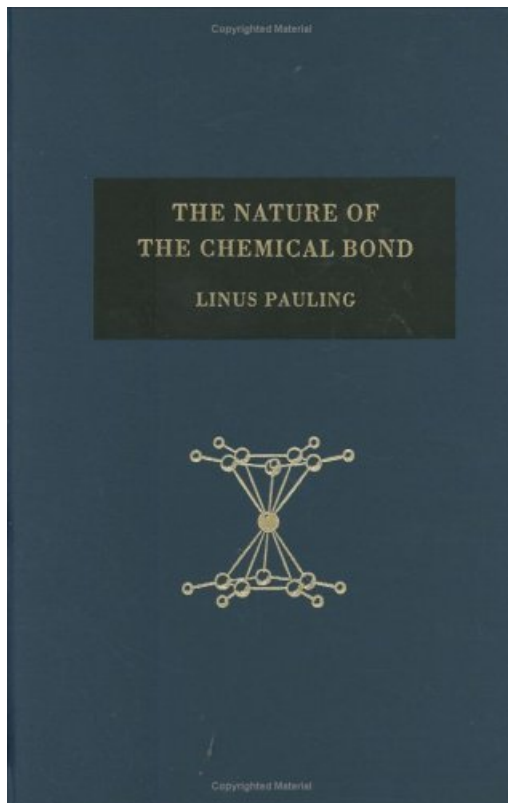
At beskrive en kovalent enkeltbinding alene som et delt elektronpar er kvantekemisk set en uholdbar forsimpning. Binding beror på samspil mellem (alle) elektroner og kerner, dvs på ladningstætheden og dennes topologi. Imidlertid er en sådan delokaliseret beskrivelse lidet velegnet til at anskueliggøre molekylers egenskaber og reaktioner, hvorimod Lewis-baserede forestil-

linger om bindende elektronpar har vist sig både frugtbare og robuste. Det er dem der gør den daglige samtale mulig.

Pauling – The Nature of the Chemical Bond. Med udgangspunkt i Lewis' elektronparbindinger og Heitler og Londons beskrivelse af hydrogenmolekylet kommer Pauling (og, samtidig, Slater) i 1930'erne frem til en sammenhæng mellem elektronstruktur og molekylstruktur, der bygger på tanken om hybridisering af atomorbitaler. Herved bliver det klart hvorfor carbons fire bindinger kan være ækvivalente og danne et tetraeder; valens med retning. van't Hoff's forslag om rumlig struktur har fået en teoretisk underbygning.

Dette føres videre til en omfattende beskrivelse af organiske og uorganiske forbindelsers struktur og egenskaber som konsekvens af ret enkle hybridiseringsforestillinger, betegnet valensbåndteori. Nogenlunde samtidig lægger Mulliken grundlaget for molekylorbitalteorien. De to beskrivelser betragtedes i en årrække som uforligelige alternativer, men egentlig supplerer de blot hverandre. Lidt populært sagt, så er valensbåndteorien samtalens udgangspunkt, mens molekylorbitalteorien er beregningens.

Pauling viser også hvordan elektronegativitetsforskelle gør det naturligt at opfatte polariserede bindinger som udtryk for at der er en glidende overgang mellem ionbinding og kovalent binding, hvilket beskrives ved hjælp af VB resonans. Hans opfattelse af kemisk binding sammenfattedes i *The Nature of the Chemical Bond* (1939), nok den mest betydningsfulde kemiske lærebog i det 20. århundrede (flere udgaver, den seneste i 1960; er stadig et vigtigt værk).



Linus Pauling er den hidtil eneste der har modtaget to udelte Nobelpriser, i kemi 1954 og fredsprisen 1962

Urimeligt forkortede oversigter – terminologi og teorier

Beskrivelsen

Alkymi – okkulte tegn og symboler for de fleste kendte forbindelser og grundstoffer.

Lavoisier (1785) – Kemiske forbindelsers navne dannes systematisk ud fra oxidationstrin og grundstofbetegnelser (som i formler stadig var symboler).

Dalton (1810) – Reviderede grundstofsymboler.

Berzelius (1815) – Grundstoffer i formler angives systematisk ved bogstavbetegnelser (og antal; stort set det vi bruger i dag).

Crum Brown (1860) – Forbindelsers konnektivitet angives ved streger i tegnede formler (stort set som vi gør i dag).

Begrebsudviklingen

1810 – Atomteori – stoffer består af molekyler og molekylerne af atomer.

1820 – Dualismen – molekylet består af forskellige underenheder (+ og -).

1835 – Radikalteori – også organiske forbindelser består af forskellige enheder; disse kan modificeres (substitution).

1850 – Typeteori – klassifikation efter få, simple typer; underenhederne kan hver for sig byttes ud.

1860 – Valens, struktur – regler for hvor mange enheder der kan skrues sammen.

1875 – Rumlig opbygning, molekyler i tre dimensioner.

1915 – Kovalens som elektronfællesskab.

Bindingerne

1810 Atomer og molekyler – konstatering (ikke opdagelse).

1820 Dualismen – elektrostatik (lidet detaljeret).

1860 Valensbegrebet – bindingsantal (men ingen binding).

1875 Tredimensionale molekyler – først kun carbon.

1885 Ioner og molekyler – elektrolytters dissociation.

1895 Koordinationstal – flere bundne grupper end valensen tilsiger.

1915 Lewis – oktetregel, elektronoverførsel, elektronfællesskab.

1925 Dativ kovalens – Lewis' syre-basebegreb.

1935 Hybridisering – Paulings valensbåndteori (valens med retning).

Enkelte holdepunkter, kemi indtil Berzelius

Robert Boyle (1627-91), første 'moderne' kemiker, pV =konstant; søger at definere 'grundstof'. Lægger afstand til Aristoteles' fire elementer.

Joseph Black (1728-99), opdager smeltevarme og fordampningsvarme og isolerer CO_2 (*fixed air*).

Joseph Priestley og **Carl Wilhelm Scheele** opdager (hver for sig, ca 1775) oxygen, hvilket blev en del af grundlaget for Lavoisiers opgør med phlogiston-teorien (der er så mange grundstoffer, og opdagelsen af de fleste fortjener blot et anerkendende 'jaså', men oxygen viste sig vigtig).

Antoine Laurent Lavoisier (1743-94) får stor indflydelse, bl.a. gennem sin *Traité élémentaire de chimie*. Forbrænding er forening med oxygen, ikke bortgang af phlogiston. Dette vinder hurtigt almindelig tilslutning, men opgøret er dog ikke helt gennemført; oxygen ses af Lavoisier som 'princippet oxygen' forbundet med 'caloric' (varme). Hans antagelse af at syrer altid indeholder oxygen viser sig at være problematisk de næste 30 år. Lavoisier finder hverken grundstoffer eller nye reaktioner, men genundersøger kendte systemer og generaliserer/nytolker andres resultater. Hans grundstofbegreb er endnu usikkert (har lys og varme blandt disse, og ser de mest elektro-positive metaller som del af uorganiske radikaler (deres oxider)). Introducerer en rationel nomenklatur (1787) baseret på stoffernes kemiske sammensætning. Skygger (med vilje) for en række af sine samtidige.

Ved **århundredskiftet** (Napoleonskrigene) er der en udbredt forståelse af forskellen mellem rene forbindelser og blandinger, og der sondres klart mellem reaktion og opløsning. Loven om konstante (og multiple) forhold er ved at vinde indpas, dvs at grundstofatomerne indgår i kemiske forbindelser som 'pæne' forholdstal. Desuden udgjorde store fremskridt i den kemiske analyse grundlaget for pålidelige bestemmelser af rene forbindelsers sammensætning.

John Dalton (1766-1844) viser nogenlunde samtidig med Gay-Lussac at pV =konstant $\cdot T$ og fremsætter sin atomteori (og rudimentære bindingsbegreb) 1808. Grundstofferne indgår som faste enheder (atomer) i kemiske forbindelser, og atomerne har veldefineret masse (atomvægt). Udarbejder formler for kemiske forbindelser (helt i overensstemmelse med alkymistisk tradition får hvert grundstof sit eget grafiske symbol), antager at simple binære forbindelser er sammensat i forholdet 1:1. Derved fås fx atomvægt for oxygen på 8. Dette problem finder først sin endelige afklaring 50 år senere.

Amadeo Avogadro (1776-1856) postulerer i 1811 at lige store rumfang gas indeholder lige mange molekyler (hvilket genopdages af Ampère 1814). Bliver ikke forstået da hypotesen ikke synes at forklare noget (ingen understøttende eksperimenter), og fordi der endnu ikke er forståelse for at grundstoffer kan optræde som diatomiske molekyler eller højere aggregater (P_4 , S_8).

Humphry Davy (1778-1829) videreudvikler Lavoisiers oversigt over grundstoffer, og bruger elektrolyse (af salte) til at fremstille frie alkalimetaller (tak til Volta). Introducerer den ide at kemisk binding skyldes tiltrækning mellem (og næsten-fuldstændig neutralisering af) elektriske ladninger; er dermed en af dualismens fædre (grundlaget for Berzelius' forestillinger).

Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) konsoliderer og videreudvikler atomteorien med basis i nøjagtig kvantitativ analyse; har som explicit formål at undersøge de regler der gælder for hvordan kemiske forbindelser sammensættes, og at bestemme atomvægte. Mange af metoderne er selvudviklede, og de fleste atomvægte er *meget* nøjagtigt bestemt.

Berzelius er så at sige kejser af kemien i 20 år fra omkring 1820. Hans hovedbidrag er til **dualismen** (formuleret 1819), at kemisk affinitet skyldes elektrisk tiltrækning, der bevirker at positive og negative komponenter forenes.

"Hvert grundstof har to poler på hvilke de to modsatte elektriciteter er samlet i forskelligt forhold, alt efter grundstoffets natur; for eksempel har oxygen en stor negativ mængde og kun lidt positiv, mens det for kalium er modsat; hydrogen har næsten lige store dele af hver elektricitet".

Salte ses som foreninger af oxid og syre(anhydrid), idet syrer og baser er *primære* forbindelser, mens salte er *sekundære*; *tertiære* forbindelser er i almindelighed termisk ustabile (fx addukter). I kemiske forbindelser er atomernes positive og negative egenskaber ikke fuldt neutraliserede, hvilket fx giver sig udslag i dannelse af dobbeltsalte (aluner udgjorde et stort problem). Dualismens kemiske bindingsbegreb var således af elektrisk art; det systematiserede en del af den kendte uorganiske kemi, men hjalp ikke meget på beskrivelsen af organiske forbindelser.

Berzelius' bidrag er imidlertid ikke begrænset til teoridannelse. Han foreslår bogstavsymboler for grundstoffer i stedet for Daltons cirkler mm, første gang på tryk i 1813 (slår straks an). Han opdager cerium, thorium og selen og renfremstiller silicium, titan og zirconium; opfinder nyttige laboratoriegenstande som filterpapiret og gummislangen. Fra 1820 udsender han sin årlige *Årsberättelse* (opr. skrevet på svensk, med samtidig oversættelse til tysk (*Jahresberichte*, Wöhler), hvorved den fik stor udbredelse), hvor han sammen-

fatter årets kemiske opdagelser, gerne ret kritisk. Betegnende for Berzelius' indsats er hans introduktion af begreber som *isomeri*, *protein* og *katalyse*, hvilket illustrerer evnen til at uddrage principper ved at generalisere og samle tilsyneladende uafhængige kendsgerninger. Han hverken opfandt eller opdagede disse begreber, men tilvejebragte overblikket og betegnelserne, og gjorde dem derved nyttige for en bredere kreds.

Phlogiston-teorien

Phlogiston-teorien (af græsk, *flōga*, flamme) er den første sammenhængende kemiske forklaringsmodel. Brændbare forbindelser indeholder (bl.a.) phlogiston, som bortgår under forbrænding (oxidation), eller rettere, overføres til andre forbindelser, evt til luften. Reduktion indebærer modsætningsvis at phlogiston tilføres fra substanser der er særligt rige herpå (fx frit carbon). Iflg teorien er luft nødvendig ved forbrænding fordi atmosfæren indeholder dephlogistoneret luft (dvs oxygen; nitrogen betegnedes phlogistoneret luft); at forbrænding kunne medføre masseforøgelse gjorde at nogle antog at phlogiston besad negativ masse.

Teorien tilskrives Stahl (1660-1734) og er fra 1700-tallets begyndelse; den bygger dog i betydelig grad på Bechers tanker og på endnu ældre ideer (efter Paracelsus opererede alkymisterne med en forestilling om at brændbare ting indeholdt et 'sulfur', det brændbare princip).

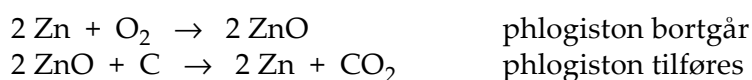
I sin tidlige anvendelse er phlogiston et ikke-materielt 'princip', analogt med lys og varme. Senere kunne det beskrives som en art gas. Teorien er et første, vigtigt forsøg på samlet forklaring af adskillige kemiske fænomener, men omtales oftest som eksempel på alkymisternes vrangforestillinger. Ikke alle tilhængere af phlogiston-beskrivelsen tilsluttede sig dog alkymiens åndelige forestillinger.

De simpleste forklaringer som phlogiston-teorien tilbød var

Forbrænding er bortgang af phlogiston, hvilket umiddelbart kunne synes fornuftigt nok; det er ikke iøjnefaldende at det i stedet er at noget – oxygen – kommer til.

At phlogiston overføres til dephlogistoneret luft stemmer med at denne luft kan bruges op (forbrændingen ophører i et lukket system).

Phlogiston kan tilføres fra forbindelser der er særligt rige herpå (som fx trækul):



Phlogiston er således i en vis forstand det omvendte af oxygen (og der var da også kemikere som mente at phlogiston og brændbar luft (hydrogen) var det samme). På tilsvarende måde kunne trækul opfattes som næsten ren phlogiston – ved forbrænding efterlades stort set ingen aske. Da phlogiston kunne overføres mellem forbindelser (ganske som oxygen kan) indeholder

antagelsen om phlogiston ikke alene en redegørelse for forbrændingsprocessen, men også grundlaget for en beskrivelse af redoxprocesser.

Teorien var imidlertid inkonsistent i adskillige henseender, blandt andet fordi dens forskellige tilhængere tillagde phlogiston ret forskellige egenskaber; en kanonisk opfattelse opstod aldrig. Den fik dødsstødet af Lavoisier sidst i 1700-tallet; forbrænding blev accepteret som forening med oxygen. Den ændrede opfattelse bredte sig ret hurtigt.

At Lavoisiers tanker om oxygen hurtigt var phlogiston-teorien overlegen er egentlig let at forstå: begge forklaringer kunne gøre rede for de simple observationer, men at antage phlogiston involverede en spøgelsessubstans der ikke havde kunnet påvises, endsige isoleres, at antage oxygen involverede en håndgribelig forbindelse med vægt, lugt, smag. Og det har nok været af betydning i en tid hvor et spekulativt natursyn er ved helt at være afløst af en observationsbaseret virkelighedsopfattelse. Dertil kom at mange nye eksperimenter på den tid umiddelbart lod sig forklare ud fra Lavoisiers forestillinger, mens phlogiston-teorien kun med besvær og ad hoc tilføjelser kunne bruges. Ikke mindst at åndedræt og forbrændingens fysiologi også afhang af oxygen.

Indenfor fysikken optrådte et nærtbeslægtet fænomen, 'caloric' (varme), som man forestillede sig som en art væske der kunne flyde fra varme legemer til kolde. Efter opdagelse af gnidningsvarme (som tilsyneladende opstod, ikke overførtes andetsteds fra) blev caloric opgivet i løbet af første halvdel af 1800-tallet, dvs væsentligt senere end phlogiston. Lavoisier bidrog til udvikling af caloric-tanken (kom bl.a. frem til en bevaringsantagelse, en forløber for energisætningen), og han havde således caloric blandt sine grundsubstanser (jævnside med fx lys).

Kemikerne har ladet phlogiston være en vag og uklart afgrænset forestilling som tilpasser sig enhver forklaring hvor den gøres nødig; somme tider som ild, somme tider som ild bundet til jord; somme tider trænger den gennem beholderens porer, somme tider er de uigennemtrængelige; den forklarer både surt og basisk, gennemsigtighed og tæthed, farver og farvers fravær. En sand Proteus der skifter form hvert øjeblik. [...] Nu er det imidlertid på tide at stille større krav til kemien, at adskille det der er kendsgerninger og observationer fra det der er konstruktioner og hypoteser.

A. L. Lavoisier
Réflexions sur le phlogistique (1783)

Appendix: Bechers trosbekendelse

For mig er hverken den prægtige bolig, det fornemme embede, berømmelsen eller helbredet så vigtige som mine præparater blandt ovns røg og sod fra det gloende kul foran blæsebælgen. Mere ihærdig end Herkules i Augias' stald virker jeg til stadighed, endskønt næsten blindet af ildstedets stærke lys og kvalt af kviksølvoets dampe, som en anden Mithridates mættet med gift. Frataget andres selskab og agtelse, som en tigger, lever jeg dog i åndernes rige som en Krösus, trods plagerne dog så lykkelig at jeg hellere døde end byttede plads med persernes konge.

Johann Joachim Becher (1667)

Bechers trosbekendelse optræder i forordet til hans *Physica Subterranea* (1667), en titel der viser at datidens kemikere ofte havde nær tilknytning til bjergværksdrift. Bogen blev genudgivet af Stahl (1703) og bar oprindelig titlen *Actorum Laboratorii Chymici Monacensis, Seu Physicæ Subterraneæ Libri Duo*. Becher udgav selv en egen tysk oversættelse uden det pgl. forord, *Chymisches Laboratorium Oder Under-erdische Naturkündigung* (1680), som i 2002 blev fotografisk genoptrykt, med forord af H.-W. Schütt (Olms-Weidmann, Hildesheim, 2002) (findes på læsesalen på KUB Nord). Sammen med Stahl stod Becher centralt i den sidste halvdel af 1600-tallets tyske (al)kemi, blandt andet som gudfader til phlogiston-teorien.

Citatets latinske original findes gengivet i Schütts forord og frit oversat sammesteds og hos Partington (*A History of Chemistry*, Macmillan, London, 1961, bd. 2, p. 639). Det har i tilpasset form fået en vis udbredelse ved at indgå som et af de fyndord der forekommer i uddata fra enhver vellykket beregning med Gaussian programkomplekset. Den oversættende person har haft en heldig hånd.

The chymists are a strange class of mortals impelled by an almost insane impulse to seek their pleasure among smoke and vapor, soot and flame, poisons and poverty; yet among all these evils I seem to live so sweetly, that I may die if I would change places with the Persian king.

Appendix:

Lavoisiers
grundstoffer

Lavoisiers
fortegnelse
er fra *Traité
élémentaire
de chimie*.

Den omfatter
ikke blot de
grundstoffer
han kendte,
men også
de vigtigste
energiformer,
lys og varme,
idet disse var
vigtige
bestanddele.

Fortegnelsen
indeholder flere
grundstoffer (F, Cl,
B) der endnu ikke
var isoleret¹ og, i
konsekvens af den
analytiske
grundstof-
definition, flere
oxider der endnu
ikke havde kunnet
sønderdeles
(Al_2O_3 , SiO_2).

192 DES SUBSTANCES SIMPLES.
TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES.

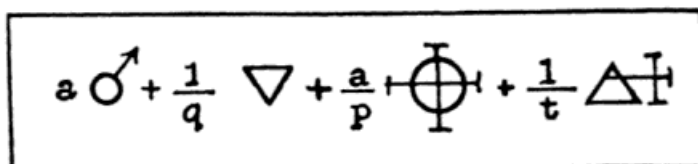
	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.
Substances simples qui appartiennent aux trois règnes & qu'on peut regarder comme les élémens des corps.	Lumière.....	Lumière. Chaleur. Principe de la chaleur.
	Calorique.....	Fluide igné. Feu. Matière du feu & de la chaleur.
	Oxygène.....	Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital.
	Azote.....	Gaz phlogistiqué. Mofete. Base de la mofete.
	Hydrogène.....	Gaz inflammable. Base du gaz inflammable.
	Soufre.....	Soufre.
Substances simples non métalliques oxidables & acidifiables.	Phosphore.....	Phosphore.
	Carbone.....	Charbon pur.
	Radical muriatique.	Inconnu.
	Radical fluorique.	Inconnu.
	Radical boracique..	Inconnu.
	Antimoine.....	Antimoine.
Substances simples métalliques oxidables & acidifiables.	Argent.....	Argent.
	Arsenic.....	Arsenic.
	Bismuth.....	Bismuth.
	Cobalt.....	Cobalt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Etain.....	Etain.
	Fer.....	Fer.
	Manganèse.....	Manganèse.
	Mercure.....	Mercure.
	Molybdène.....	Molybdène.
	Nickel.....	Nickel.
	Or.....	Or.
Substances simples salifiables terreuses.	Platine.....	Platine.
	Plomb.....	Plomb.
	Tungstène.....	Tungstène.
	Zinc.....	Zinc.
	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie.....	Magnésie, base du sel d'Epsem.
	Baryte.....	Barote, terre pesante.
	Alumine.....	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
	Silice.....	Terre siliceuse, terre vitrifiable.

¹ Scheele havde fremstillet chlor, men det forekom tilsyneladende Lavoisier uklart om der var tale om en oxygenholdig forbindelse, og dermed ikke om et grundstof.

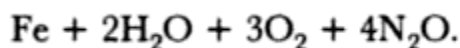
Appendix: Tidlige symboler og reaktionsligninger

Før Lavoisier benyttede (al)kemia temmelig okkulte symboler, der betegnede de grundstoffer man kendte og de almindeligste kemiske forbindelser, men der var ingen egentlig mulighed for at beskrive omdannelser med reaktionsligninger. Dette ændredes i nogen grad med Lavoisiers nye terminologi, som indførte at kemiske forbindelser fik betegnelser der angav hvilke grundstoffer de var opbygget af. De skrevne grundstofangivelser var dog stadig symbolske.

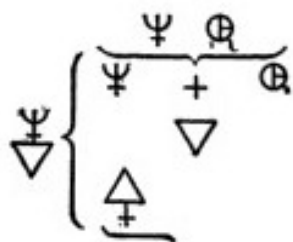
Sådan kunne en af Lavoisiers ligninger se ud



hvilket med Berzelius' betegnelser (hvor grundstofangivelserne sker med bogstaver) skulle betyde noget i retning af



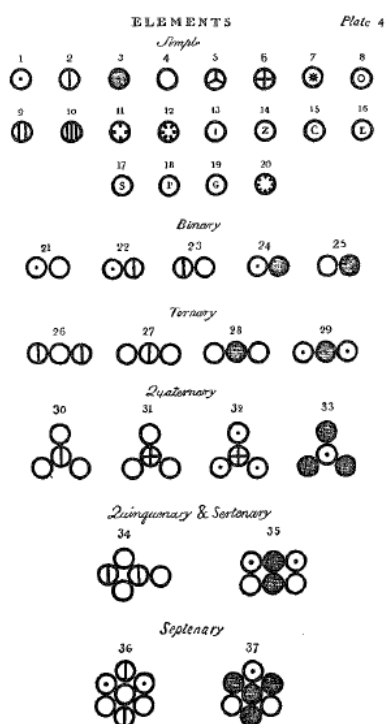
Lavoisier var ikke værre stillet end andre. For den svenske kemiker Torbern Bergmann skulle reaktionen mellem CaS og H_2SO_4 afbildes sådan:



hvor lysestage-på-trekant er CaS
lysestage-med-cirkel-mm er CaSO_4
trekant-med-kors-nedad er frit S
trekant-på-spidsen er vand

Appendix: Daltons forslag til mere rationelle grundstofsymboler

I *A new system of chemical philosophy* (1808) foreslår Dalton at de alkymistiske symboler for de forskellige grundstoffer skiftes ud med mere ensartede og systematiske atomsymboler. Samtidig angiver han hvordan symbolerne skal anvendes ved beskrivelse af kemiske forbindelser. Heraf fremgår at atomerne bevarer deres identitet også når de indgår i molekyler.



On Chemical Synthesis

165

PLATE IV. This plate contains the arbitrary marks or signs chosen to represent the several chemical elements or ultimate particles.

Fig.		Fig.	
1	Hydrog.; its rel. weight	11	Strontites
2	Azote	12	Barytes
3	Carbon or charcoal	13	Iron
4	Oxygen	14	Zinc
5	Phosphorus	15	Copper
6	Sulphur	16	Lead
7	Magnesia	17	Silver
8	Lime	18	Platina
9	Soda	19	Gold
10	Potash	20	Mercury
21	An atom of water or steam, composed of 1 of oxygen and 1 of hydrogen, retained in physical contact by a strong affinity, and supposed to be surrounded by a common atmosphere of heat; its relative weight =		
22	An atom of ammonia, composed of 1 of azote and 1 of hydrogen		
23	An atom of nitrous gas, composed of 1 of azote and 1 of oxygen		
24	An atom of olefiant gas, composed of 1 of carbone and 1 of hydrogen		
25	An atom of carbonic oxide composed of 1 of carbone and 1 of oxygen		
26	An atom of nitrous oxide, 2 azote + 1 oxygen		
27	An atom of nitric acid, 1 azote + 2 oxygen		
28	An atom of carbonic acid, 1 carbone + 2 oxygen		
29	An atom of carburetted hydrogen, 1 carbone + 2 hydrogen		
30	An atom of oxynitric acid, 1 azote + 3 oxygen		
31	An atom of sulphuric acid, 1 sulphur + 3 oxygen		
32	An atom of sulphuretted hydrogen, 1 sulphur + 3 hydrogen		
33	An atom of alcohol, 3 carbone + 1 hydrogen		
34	An atom of nitrous acid, 1 nitric acid + 1 nitrous gas		
35	An atom of acetous acid, 2 carbone + 2 water		
36	An atom of nitrate of ammonia, 1 nitric acid + 1 ammonia + 1 water		
37	An atom of sugar, 1 alcohol + 1 carbonic acid		

Enough has been given to show the method; it will be quite unnecessary to devise characters and combinations of them to exhibit to view in this way all the subjects that come under investigation; nor is it necessary to insist upon the accuracy of all these compounds, both in number and weight; the principle will be entered into more particularly hereafter, as far as respects the individual results. It is not to be understood that all

	1783	1808	1818
Gold			Au
Mercury			Hg
Lead			Pb

Eksempler på
Lavoisiers, Daltons og Berzelius' symboler

Appendix: S. C. H. Windlers brev

Dumas' substitutionsresultater vandt ikke umiddelbart tilslutning udenfor Frankrig, men derimod latterliggørelse (som dette) og afstandtagen. Brevet blev oprindeligt sendt af Wöhler til Liebig og Berzelius som en spøg, og Wöhler brød sig ikke meget om at Liebig lod det trykke, uanset at han ikke havde større tillid til Dumas' resultater.

Taget fra
<https://webpace.yale.edu/chem125/125/history99/4RadicalsTypes/Schwindler.htm>

Liebig's *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **33**, 308 (1840)
On the Substitution Law and the Theory of Types
(letter to Justus Liebig)
 Paris, 1 March 1840

Monsieur!

I am eager to communicate to you one of the most striking facts of organic chemistry. I have confirmed the substitution theory in an extremely remarkable and completely unexpected manner. Only now can one appreciate the great value of this theory and foresee the immense discoveries that it promises to reveal. The discovery of chloroacetic acid and the constancy of types in chlorinated compounds derived from ether and ethyl chloride has led me to experiments which I shall now describe. I passed a stream of chlorine through a solution of manganese acetate [$\text{MnO} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$] under the influence of direct sunlight. After 24 hours I found in the liquid superb crystals of a violettish-yellow salt. The solution contained only this salt and hydrochloric acid. I have analyzed this salt: it was manganese oxide chloroacetate. Thus far nothing out of the ordinary, a simple substitution of hydrogen in acetic acid by an equal number of equivalents of chlorine, already known from the beautiful work on chloroacetic acid. When this salt was heated to 110° in a stream of dry chlorine, it was converted with evolution of oxygen gas into a new golden-yellow compound which analyzed for the formula $\text{MnCl}_2 + \text{C}_4\text{Cl}_6\text{O}_3$. There was thus substitution of oxygen in the base by chlorine, which has been observed in numerous circumstances. Upon warming, the new substance dissolves in very pure chloral, and I used this solvent, which is stable to chlorine, to continue treatment with this reagent. For four days I passed dry chlorine through the liquid, held always near its boiling point. During this time a white substance continually precipitated, which careful examination proved to be manganese oxide. Some time after the precipitation ceased, I cooled the liquid and obtained a third substance as tiny, greenish-yellow, silky needles. This was $\text{C}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_3$, or in other terms, it was manganese acetate in which all hydrogen and the manganese oxide had been replaced by chlorine. Its formula should be written $\text{Cl}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_4\text{Cl}_6\text{O}_3$. There were

thus 6 atoms of chlorine in the acid, the other four atoms representing manganese oxide. Since hydrogen, manganese, and oxygen may be replaced by chlorine, there is nothing surprising in this substitution.

But this was not the end of this remarkable series of substitutions. By reacting chlorine again with the solution of this material in water, there was evolution of carbonic acid, and on cooling to $+2^{\circ}$ the liquid deposited a yellowish mass of small plates, extremely similar to chlorine hydrate. Thus it contained only chlorine and water. But on measuring the vapor density I found that it was formed of 24 atoms of chlorine and one of water. Thus there was complete substitution of all the elements of manganese acetate. The formula of the substance should be expressed as $\text{Cl}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_8\text{Cl}_6\text{Cl}_6 + \text{aq}$. For all I know, in the decolorizing action of chlorine, hydrogen is replaced by chlorine, and the cloth, which is now being bleached in England, preserves its type according to the substitution laws.* I believe, however, that atom-for-atom substitution of carbon by chlorine is my own discovery. I hope you will take note of this in your journal and be assured of my sincerest regards, etc.

S. C. H. Windler

* I have just learned that there is already in the London shops a cloth of chlorine thread, which is very much sought after and preferred above all others for night caps, underwear, etc.

fra et brev fra Wöhler to Berzelius:

Göttingen 10. Febr. 1840

... The chemical machinations and prattle of the Frenchman, the never-ending song about substitutions, is completely nauseating. So much of their data is lies, pure guesswork, pure speculation, and yet presented as fact.

Appendix: Cacodylradikalet $(\text{CH}_3)_2\text{As}$

Tetramethyldiarsin er en giftig, pyrofor og særdeles ildelugtende bestanddel af det der siden 1760 har været kendt som *Cadets rygende væske*, som fremkommer ved tør destillation af en blanding af arsenik og kaliumacetat. Berzelius gav den navnet *cacodyl* (se nedenfor) og tilskrev den den 'halve' formel, $\text{C}_2\text{H}_6\text{As}$ (angivet med moderne atomvægte). Den omdannes af luftens ilt til *cacodyloxid*, $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$, som er hovedbestanddelen af Cadets væske (og også giftig og ildelugtende). Ved yderligere oxidation (med vandige kviksølvssalte) fås *cacodylsyre*, $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{OH}$, som ikke er synderlig giftig, ej heller ildelugtende. Den har tidligere fundet anvendelse (som natriumsalt) mod visse hudsygdomme og (som jern(III) salt) mod anæmi.

Når *cacodyl* og *cacodyloxid* er kendt af en bredere offentlighed skyldes det Bunsen, som omkring 1840 omsatte *cacodylchlorid* med zink og fik, troede han, det fri *cacodyl* radikal. Isolering af frie radikaler havde længe stået højt på kemikernes ønskeliste, så Bunsens resultat fik megen opmærksomhed, ikke mindst da det varede endnu små 10 år førend de næste frie radikaler blev isoleret (Kolbe fremstillede ethan ved elektrolyse af eddikesyre, men antog at det var frit methyl, og Frankland fik butan ved behandling af ethyliodid med zink, men troede det var frit ethyl).



Berzelius' navn for diarsinen, *cacodyl* (oprindeligt stavet *kakodyl*), tog han fra græsk *kakodes* ($\chi\alpha\chi\acute{\omega}\delta\eta\varsigma$), stinkende; en *kakodæmon* er en ond ånd, *kakofoni* er mislyd, *kakologi* betyder uheldigt udtryk eller bagtalelse, og *kakografi* er det modsatte af ortografi, retstavning. For forfatteren Prodikos var *Kakia* slethedens personifikation.

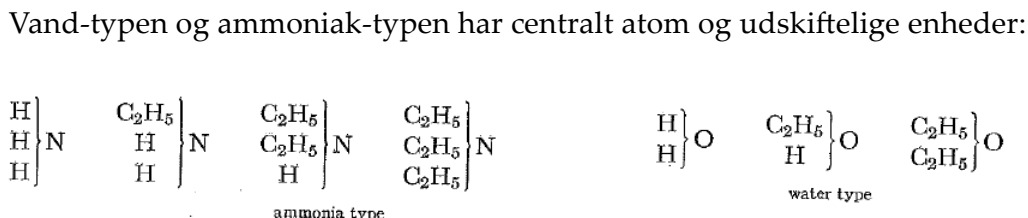
Louis Claude Cadet de Gassicourt (1731-99), fransk apoteker, hørte til i kredsen omkring Lavoisier.

Appendix: Typeteoriens formelbilleder

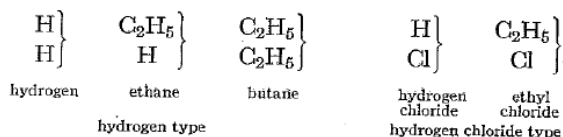
Efter opdagelsen af substitution foreslår Dumas at forbindelsens egenskaber beror på dens *type*, på at den er opbygget af karakteristiske dele, hvor mindre modifikationer af de enkelte dele ikke ændrer typen.



Betydningen og beskrivelsen udvides senere betydeligt af i første række Gerhardt, Williamson, Hofmann og Wurtz. Hovedindholdet er en modulbeskrivelse, at der findes ganske få hovedtyper, der hver indeholder udskiftelige elementer. Dette blev illustreret med lidt utilgængelige formler med klammer:



Hydrogen-typen og hydrogenchlorid-typen er uden centralt atom:



Den tilsyneladende strukturangivelse som formlerne implicerer var ikke tilsiqtet, tværtimod. Typerne havde klassifikation snarere end beskrivelse som formål.

Typeteorien udvikledes hastigt med bl.a. blandede typer, og med yderligere typer (methan-typen), men det hjalp kun lidt. Strukturteorien tog over, hvor ikke blot typens skelet, men også radikalerne beskrives med individuelle atomer.

Appendix: Kolbes vrede

Efter fremkomsten af en tysk oversættelse af van't Hoff's bog om molekylers struktur i tre dimensioner fløj Hermann Kolbe (en ældre, særdeles velmeriteret tysk organisk kemiker) i blækhuset, og publicerede nedenstående i det tidsskrift han var redaktør for (*Journal für praktische Chemie*) [nedenstående er en overtaget engelsk oversættelse, hvor enkelte mindre væsentlige passager er fjernet]. Kontroversen går på om man som lidet erfaren kemiker bør vove at fremsætte vidtrækkende hypoteser, og i kampens hede bliver såvel alder som ansættelsessted til angrebspunkter.

Signs of the Times

by H. Kolbe

In a recently published paper with the same title [*Signs of the Times*], I pointed out that one of the causes of the present-day regression of chemical research in Germany is the lack of general, and at the same time thorough chemical knowledge; no small number of our professors of chemistry are labouring under this lack, with great harm to the science. A consequence of this is the spread of the weed of the apparently scholarly and clever, but actually trivial and stupid natural philosophy, which was displaced fifty years ago by exact science, but which is now brought forth again, out of the store room harbouring the errors of the human mind, by pseudoscientists who try to smuggle it, like a fashionably dressed and freshly rouged prostitute, into good society, where it does not belong.

Anyone to whom this concern seems exaggerated may read, if he is able to, the book of Messrs. van't Hoff and Herrmann on *The Arrangement of Atoms in Space*, which has recently appeared and which overflows with phantasies. I would ignore this book, as have many others, if a reputable chemist had not taken it under his protection and warmly recommended it as an excellent accomplishment.

A Dr. J. H. van't Hoff, of the Veterinary School at Utrecht, has no liking, apparently, for exact chemical investigation. He has considered it more comfortable to mount Pegasus (apparently borrowed from the Veterinary School) and to proclaim in his *La chimie dans l'espace* how the atoms appear to him to be arranged in space, when he is on the chemical Mt. Parnassus which he has reached by bold flight.

The prosaic chemical world had little liking for these hallucinations. Therefore Dr. F. Herrmann, Assistant at the Agricultural Institute at Heidelberg, undertook to give them wider vogue by means of a German edition. This carries the title *The arrangement of Atoms in Space*, by Dr. J. H. van't Hoff; translated into German from

the author's monograph *La chimie dans l'espace* by Dr. Herrmann, with a foreword by Dr. Johannes Wislicenus, Professor of Chemistry at the University of Würzburg. It is not possible to criticise this work even half thoroughly because the play of phantasy in it dispenses completely and entirely with any factual basis and is absolutely unintelligible to the sober scientist.

[...]

It is indicative of the present day, in which critics are few and hated, that two practically unknown chemists, one from a veterinary school and the other from an agricultural institute, judge with such assurance the most important problems of chemistry, which may well never be solved – in particular, the question of the spatial arrangements of atoms – and undertake their answer with such courage as to astonish the real scientists.

[...]

As I have said, I would have taken no notice of that work if Wislicenus had not inconceivably written a foreword for it, and, not jokingly but in complete seriousness, warmly recommended it as a worthwhile contribution – whereby many young and inexperienced chemists might be misled into assigning some value to these shallow speculations.

[...]

It is a sign of the times that modern chemists feel themselves qualified and able to give an explanation for everything, and, when the results of experience are not sufficient, they seize upon supernatural explanations. Such treatment of scientific questions, which is not far from belief in witches and from table-tapping, even Wislicenus considers to be admissible.

[...]

Wislicenus makes it clear that he has left the ranks of exact scientists and has gone over to the camp of the natural philosophers of ominous memory, who are only by a narrow 'medium' separated from the spiritualists.

original: H. Kolbe, J. prakt. Chem. [2], **15**, 473 (1877)